

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER ESASLI BAZI ATIKLARLA FARKLI BİYOKÜTLE
KARIŞIMLARININ BİRLİKTE HİDROTERMAL VE KATALİTİK TERMAL
KARBONİZASYONU VE ELDE EDİLEN KARBONİZE ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Yeliz TOPTAŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

HAZİRAN 2023

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER ESASLI BAZI ATIKLARLA FARKLI BİYOKÜTLE
KARIŞIMLARININ BİRLİKTE HİDROTERMAL VE KATALİTİK TERMAL
KARBONİZASYONU VE ELDE EDİLEN KARBONİZE ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Yeliz TOPTAŞ
(36183617003)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

HAZİRAN 2023

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a,
Doktora çalışmalarım boyunca kıymetli bilgilerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Canan AKMİL BAŞAR'a,
Doktora tez çalışmalarım süresince kıymetli bilgilerini benimle paylaşan ve Öncelikli Alanlar - 100/2000 YÖK Doktora Bursu ile destek almamı sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin KARACA'ya,
Doktora çalışmalarım boyunca kıymetli bilgilerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Bülent ALICI'ya,
Doktora eğitimim boyunca Fen ve Mühendislik Bilimleri üst alanı, Yakıtlar (Fosil ve Biyo) ve Yanma alt alanı, Öncelikli Alanlar - 100/2000 YÖK Doktora Bursu kapsamında burs desteği veren Yükseköğretim Kurulu (YÖK) 'na,
Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (Tübitak) tarafından Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında yürütülmekte olan 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile çalışmalarım destek veren TÜBİTAK'a,
Tez çalışması İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiş olup Proje ID:2607 olan Doktora Tez Projesi kapsamında Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi'ne,
Doktora çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Sultan Nalçacı ve Ceren Beyza İnce'ye,
Tüm eğitim yıllarımda olağanüstü çaba gösteren, hayatımın her alanında beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, sonsuz saygı ve minnet duyduğum babam, annem ve kardeşlerim olmak üzere canım aileme,
Doktora eğitimim süresince yanımda olan sevgi, ilgi ve desteğini bir an olsun esirgemeyen en büyük destekçim, sevgili eşim Murat TOPTAŞ'a sonsuz,

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Polimer Esaslı Bazı Atıklarla Farklı Biyokütle Karışımlarının Birlikte Hidrotermal Ve Katalitik Termal Karbonizasyonu Ve Elde Edilen Karbonize Ürünlerin Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Yeliz TOPTAŞ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xviii
ÖZET	xx
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Enerji Kaynakları.....	4
2.1.1 Yenilenebilir enerji kaynakları	8
2.1.2 Tükenebilir enerji kaynakları	10
2.2 Biyokütle.....	11
2.2.1 Biyokütlenin yapısı ve özellikleri.....	12
2.2.2 Selüloz	16
2.2.3 Hemiselüloz	18
2.2.4 Lignin	20
2.3 Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle Kullanımı Avantajları ve Dezavantajları	22
2.4 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri	23
2.4.1 Termokimyasal dönüşüm teknolojileri.....	27
2.4.2 Yakma (Doğrudan yakma)	27
2.4.3 Gazlaştırma	28
2.4.4 Karbonizasyon (Piroliz).....	30
2.4.5 Farklı bileşimdeki karışımların karbonizasyonu	32
2.4.6 Sıvılaştırma.....	34
2.4.7 Hidrotermal karbonizasyon	35
2.5 Polimer Endüstrisi ve Atık Polimerler.....	36
2.6 COVID-19'un Çevre Üzerindeki Dolaylı Etkileri	37
2.7 Kullanılan Hammaddeler	39
2.7.1 Antep fıstığı kabuğu	39
2.7.2 Kayısı çekirdeği kabuğu	41
2.7.3 Şeftali çekirdeği kabuğu	42
2.7.4 Eldiven.....	43
2.7.5 Maske	45
2.7.6 Islak mendil	46
2.8 Biyokütle Atık Miktarları	47
2.9 Polimer Atık Miktarları	49
2.10 Literatür Araştırması.....	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM	62
3.1 Materyaller.....	62
3.2 Yöntem	62
3.3 Analiz - Ölçüm	63
3.3.1 Isıl değer	65
3.3.2 Elementel analiz	65
3.3.3 FT-IR	65
3.3.4 XRD.....	66
3.3.5 SEM.....	66
3.3.6 GC-MS	66

3.3.7 TGA-DSC.....	67
3.3.8 Karbonizasyon verim hesabı	68
3.3.9 Hidrotermal karbonizasyon verim hesabı.....	69
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR	70
4.1 Biyokütle, Atık Polimer ve Biyokütle-Polimer Karışımlarının Karbonizasyon (Pirroliz) Bulguları	70
4.1.1 Biyokütle, polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonizasyon ürünlerinin verim bulguları.....	70
4.1.2 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize ürünlerine ait kül bulguları.....	86
4.1.3 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin elementel analiz bulguları.....	90
4.1.4 Biyokütle ve atık polimer hammaddelerinin FT-IR analizi bulguları	92
4.1.5 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin FT-IR analizi bulguları	96
4.1.6 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin XRD analiz bulguları	109
4.1.7 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin SEM analiz bulguları	118
4.1.8 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin TGA-DSC analizleri	131
4.1.9 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize sıvı ürünlerinin FT-IR analiz bulguları	160
4.1.10 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize sıvı ürünlerinin GC-MS analiz bulguları.....	164
4.2 Biyokütle, Atık Polimer ve Biyokütle-Polimer Karışımlarının Katalitik Termal Karbonizasyon Bulguları	170
4.2.1 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin verim bulguları	172
4.2.2 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin kül bulguları	177
4.2.3 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu külü ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon katı ürünlerinin FT-IR analiz bulguları.....	178
4.2.4 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin XRD analiz bulguları	179
4.2.5 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin SEM analiz bulguları	179
4.3 Biyokütle, Atık Polimer ve Biyokütle-Polimer Karışımlarının Hidrotermal Karbonizasyon Bulguları	181
4.3.1 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon verim bulguları	181
4.3.2 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon katı ürünlerinin ısıl değer analiz bulguları	182
4.3.3 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon sıvı ürün GC-MS analiz bulguları	183
4.3.4 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon katı ürün SEM analiz bulguları	213
4.3.5 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon katı ürün FT-IR analiz bulguları	223
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	240

5.1 Karbonizasyon Sonuçları.....	240
5.2 Katalitik Karbonizasyon Sonuçları.....	241
5.3 Hidrotermal Karbonizasyon Sonuçları	242
KAYNAKLAR.....	246
ÖZGEÇMİŞ.....	257



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 : Bazı ksilan kompozisyonları.....	20
Çizelge 2.2 : Biyokütleler ve uygulama alanları.....	25
Çizelge 4.1 : Biyokütlelere ait hemiselüloz, selüloz ve lignin yapıları.....	70
Çizelge 4.2 : Antep fıstığı kabuğunun 400°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	71
Çizelge 4.3 : Antep fıstığı kabuğunun 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	71
Çizelge 4.4 : Antep fıstığı kabuğunun 600°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	72
Çizelge 4.5 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	72
Çizelge 4.6 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	72
Çizelge 4.7 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	73
Çizelge 4.8 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	73
Çizelge 4.9 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	74
Çizelge 4.10 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	74
Çizelge 4.11 : Atık polimerlerin 400°C sıcaklıkta 10°C/dk ısıtma hızında karbonizasyon ürün verimleri.....	75
Çizelge 4.12 : KÇK- Atık Polimer karışımının 400°C sıcaklık ile 10°/dk ısıtma hızında karbonizasyon ürün verimleri.....	75
Çizelge 4.13 : ŞÇK ve maske karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	75
Çizelge 4.14 : ŞÇK ve maske karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	76
Çizelge 4.15 : ŞÇK ve maske karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	76
Çizelge 4.16 : ŞÇK ve eldiven karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	76
Çizelge 4.17 : ŞÇK ve eldiven karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	77
Çizelge 4.18 : ŞÇK ve eldiven karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	77
Çizelge 4.19 : ŞÇK ve ıslak mendil karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	78
Çizelge 4.20 : ŞÇK ve ıslak mendil karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	78
Çizelge 4.21 : ŞÇK ve ıslak mendil karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	78
Çizelge 4.22 : AFK ve maske karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	79
Çizelge 4.23 : AFK ve maske karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	79

Çizelge 4.24 : AFK ve maske karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	79
Çizelge 4.25 : AFK ve eldiven karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	80
Çizelge 4.26 : AFK ve eldiven karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	80
Çizelge 4.27 : AFK ve eldiven karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	81
Çizelge 4.28 : AFK ve ıslak mendil karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	81
Çizelge 4.29 : AFK ve ıslak mendil karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	81
Çizelge 4.30 : AFK ve ıslak mendil karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	82
Çizelge 4.31 : KÇK ve maske karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	82
Çizelge 4.32 : KÇK ve maske karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	83
Çizelge 4.33 : KÇK ve maske karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	83
Çizelge 4.34 : KÇK ve eldiven karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	83
Çizelge 4.35 : KÇK ve eldiven karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	84
Çizelge 4.36 : KÇK ve eldiven karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	84
Çizelge 4.37 : KÇK ve ıslak mendil karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	84
Çizelge 4.38 : KÇK ve ıslak mendil karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	85
Çizelge 4.39 : KÇK ve ıslak mendil karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.....	85
Çizelge 4.40 : Karbonize katı ürünlerin kül analiz sonuçları.....	87
Çizelge 4.41 : Karbonize katı ürünlerin elementel analiz bulguları.....	91
Çizelge 4.42 : Eldivene ait DSC analiz sonuçları.....	146
Çizelge 4.43 : Maskeye ait DSC analiz sonuçları.....	147
Çizelge 4.44 : Islak mendile ait DSC analiz sonuçları.....	148
Çizelge 4.45 : Antep fıstığı kabuğu ait DSC analiz sonuçları.....	149
Çizelge 4.46 : Kayısı çekirdeği kabuğu ait DSC analiz sonuçları.....	149
Çizelge 4.47 : Şeftali çekirdeği kabuğuna ait DSC analiz sonuçları.....	150
Çizelge 4.48 : BPW 7 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	151
Çizelge 4.49 : BPW 7 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	152
Çizelge 4.50 : BPW 11 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	152
Çizelge 4.51 : BPW 30 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	153
Çizelge 4.52 : BPW 35 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	154
Çizelge 4.53 : BPW 48 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	155
Çizelge 4.54 : BPW 56 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	156
Çizelge 4.55 : BPW 69 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	156
Çizelge 4.56 : BPW 71 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	157
Çizelge 4.57 : BPW 81 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	158

Çizelge 4.58 : BPW 93 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	159
Çizelge 4.59 : BPW 101 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	159
Çizelge 4.60 : BPW 112 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.....	160
Çizelge 4.61 : BPW 7 (AFK 400°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.....	165
Çizelge 4.62 : BPW 11 (KÇK 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.....	166
Çizelge 4.63 : BPW 35 (ŞÇK 600°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.....	167
Çizelge 4.64 : BPW 38 (ŞÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.....	167
Çizelge 4.65 : BPW 69 (AFK + Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.....	168
Çizelge 4.66 : BPW 81 (AFK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.....	169
Çizelge 4.67 : Pirinç kabuğu yapısında bulunan bileşenler.....	172
Çizelge 4.68 : Antep fıstığı kabuğunun katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.....	173
Çizelge 4.69 : Şeftali çekirdeği kabuğunun katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.....	173
Çizelge 4.70 : Kayısı çekirdeği kabuğunun katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.....	174
Çizelge 4.71 : Antep fıstığı kabuğu ile maskenin katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.....	174
Çizelge 4.72 : Şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.....	175
Çizelge 4.73 : Kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.....	175
Çizelge 4.74 : Kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.....	176
Çizelge 4.75 : Antep fıstığı kabuğu ile maskenin karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.....	176
Çizelge 4.76 : Şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.....	176
Çizelge 4.77 : Antep fıstığı kabuğunun karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.....	176
Çizelge 4.78 : Şeftali çekirdeği kabuğunun karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.....	177
Çizelge 4.79 : Kayısı çekirdeği kabuğunun karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.....	177
Çizelge 4.80 : Pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonizasyon yapılan katı ürünlerin kül analiz sonuçları.....	178
Çizelge 4.81 : HTC işleminde su fazına geçen çözünen, karbonize katının aseton ile yıkanmasından elde edilen aseton çözünme verimi ile karbonize katı verimleri (%w/w).....	181
Çizelge 4.82 : Hidrotermal karbonizasyonda kullanılan ham maddelerin ve karbonize katı ürünlerin ısı değerleri.....	182

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Fosil yakıtlardan petrol, kömür ve doğal gaz.	5
Şekil 2.2 : Nükleer enerji santrali.....	6
Şekil 2.3 : Yenilenebilir enerji kaynakları.	6
Şekil 2.4 : Biyokütle ve bitkisel döngü.	7
Şekil 2.5 : Biyokütle ile elektrik üretimi.....	7
Şekil 2.6 : Yenilenebilir enerji kaynakları.	9
Şekil 2.7 : Biyokütle enerjisi.....	10
Şekil 2.8 : Fotosentez döngüsü.	12
Şekil 2.9 : Biyokütle kaynakları.....	13
Şekil 2.10 : Algler.	14
Şekil 2.11 : Fotosentez sistemi.....	15
Şekil 2.12 : Selüloz, hemiselüloz ve lignin.....	15
Şekil 2.13 : Selüloza ait bir görsel.	17
Şekil 2.14 : Selüloz molekülünün kimyasal yapısı.	18
Şekil 2.15 : Hemiselüloz molekülünün kimyasal yapısı.	19
Şekil 2.16 : Ligninin molekülünün kimyasal yapısı.	21
Şekil 2.17 : Biyokütle çevrim teknolojileri.....	24
Şekil 2.18 : Van Krevlen diyagramı.....	24
Şekil 2.19 : Atık ve biyokütlelere uygulanan prosesler ve elde edilen ürünler.	26
Şekil 2.20 : Sentez gazı ürünleri.	29
Şekil 2.21 : Gazlaştırma teknolojisi.	30
Şekil 2.22 : Karbonizasyon proses fırını.	31
Şekil 2.23 : Biyokütlenin termal bozunmasındaki işlemler.	31
Şekil 2.24 : Biyokütle ve plastik atıkların birlikte piroliz işleminin şeması.	32
Şekil 2.25 : Polimer atıklar.	38
Şekil 2.26 : Antep fıstığı kabuğu.....	40
Şekil 2.27 : Kayısı çekirdeği kabuğu.	42
Şekil 2.28 : Şeftali çekirdeği kabuğu.	43
Şekil 2.29 : Eldiven (nitril).	44
Şekil 2.30 : Maske.....	45
Şekil 2.31 : Islak mendil.	47
Şekil 2.32 : Antep fıstığı kabuk hesabı.	48
Şekil 3.1 : Deneylerin yapıldığı karbonizasyon fırını.	64
Şekil 3.2 : Hidrotermal karbonizasyon sistemi.	64
Şekil 3.3 : TGA eğrisi.	68
Şekil 4.1 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu FT-IR spektrumu.	92
Şekil 4.2 : Ham kayısı çekirdeği kabuğu FT-IR spektrumu.	93
Şekil 4.3 : Ham Antep fıstığı kabuğu FT-IR spektrumu.....	94
Şekil 4.4 : Nitril eldiven FT-IR spektrumu.	94
Şekil 4.5 : Islak mendil FT-IR Spektrumu.....	95
Şekil 4.6 : Maske'ye ait FT-IR Spektrumu.....	95
Şekil 4.7 : 400°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen AFK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.	96
Şekil 4.8 : 500°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen AFK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.	97
Şekil 4.9 : 600°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen AFK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.	98
Şekil 4.10 : 400°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen KÇK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.....	98

Şekil 4.11 : 500°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen KÇK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.....	99
Şekil 4.12 : 600°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen KÇK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.....	100
Şekil 4.13 : 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen KÇK-Maske ve KÇK-Eldiven katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.....	100
Şekil 4.14 : 500 ve 600°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen SÇK katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.....	101
Şekil 4.15 : 400°C sıcaklıkta ve 10, 30°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen SÇK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.	101
Şekil 4.16 : 400°C sıcaklıkta ve 50°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen SÇK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.....	102
Şekil 4.17 : 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen eldiven ve ıslak mendile katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.	103
Şekil 4.18 : BPW39 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.....	104
Şekil 4.19 : BPW53 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.	104
Şekil 4.20 : BPW59 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.	105
Şekil 4.21 : BPW68 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.....	106
Şekil 4.22 : BPW81 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile eldiven karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.	107
Şekil 4.23 : BPW86 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile maske karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.	107
Şekil 4.24 : BPW98 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.	108
Şekil 4.25 : BPW104 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.....	109
Şekil 4.26 : Ham hemiselüloz, selüloz ve lignin yapılarının XRD spektrum grafikleri.	109
Şekil 4.27 : Nitril eldivenin XRD spektrum grafiği.....	110
Şekil 4.28 : Islak mendilin XRD spektrum grafiği.	110
Şekil 4.29 : Maskenin XRD spektrum grafiği.....	111
Şekil 4.30 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu XRD spektrum grafiği.	111
Şekil 4.31 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 400 ve 500°C sıcaklıklarda 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarında atık polimerler ile karbonizasyonu sonucu oluşan katı karbonize ürünlerinin XRD grafiği.	112
Şekil 4.32 : Antep fıstığı kabuğunun XRD spektrum grafiği.....	112
Şekil 4.33 : Antep fıstığı kabuğunun 400°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.....	113
Şekil 4.34 : Antep fıstığı kabuğunun 500°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.....	113
Şekil 4.35 : Antep fıstığı kabuğunun 600°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.....	114
Şekil 4.36 : Antep fıstığı kabuğunun ıslak mendil, eldiven ve maske ile 400 ve 500°C sıcaklıkta karbonizasyonundan elde edilen katı ürünlerinin XRD grafiği.	114
Şekil 4.37 : Ham kayısı çekirdeği kabuğunun XRD grafiği.	115

Şekil 4.38	: Kayısı çekirdeği kabuğunun maske ve eldiven ile 400°C sıcaklıkta karbonizasyonundan elde edilen katı ürünlerinin XRD grafiği.	115
Şekil 4.39	: Kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.....	116
Şekil 4.40	: Kayısı çekirdeği kabuğunun 500°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.....	117
Şekil 4.41	: Kayısı çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.....	117
Şekil 4.42	: Ham hemiselüloz, selüloz ve lignin yapılarının SEM görüntüleri.....	118
Şekil 4.43	: Ham şeftali çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü.....	118
Şekil 4.44	: 400°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize şeftali çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	119
Şekil 4.45	: 500°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize şeftali çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	119
Şekil 4.46	: 600°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize şeftali çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	120
Şekil 4.47	: BPW39 kodlu ŞÇK ile ıslak mendilin 500°C sıcaklık 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.	120
Şekil 4.48	: BPW 53 kodlu ŞÇK ile maskenin 400°C sıcaklık 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.	121
Şekil 4.49	: BPW 59 kodlu ŞÇK ile eldivenin 400°C sıcaklık 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.	121
Şekil 4.50	: 400°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	122
Şekil 4.51	: 500°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	122
Şekil 4.52	: 600°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	123
Şekil 4.53	: BPW68 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendilin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.....	123
Şekil 4.54	: BPW81 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile eldivenin 500°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü..	124
Şekil 4.55	: BPW86 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü..	124
Şekil 4.56	: 400°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize kayısı çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	125
Şekil 4.57	: 500°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize kayısı çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	125
Şekil 4.58	: 600°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize kayısı çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.....	126
Şekil 4.59	: BPW98 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.....	126
Şekil 4.60	: BPW104 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldivenin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.....	127
Şekil 4.61	: BPW 19 kodlu kayısı çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü..	127

Şekil 4.62 : BPW 11 kodlu kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü..	128
Şekil 4.63 : BPW 92 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.....	128
Şekil 4.64 : BPW 101 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldivenin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.....	129
Şekil 4.65 : BPW 22 kodlu eldivenin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.....	129
Şekil 4.66 : BPW 25 kodlu ıslak mendilin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.....	130
Şekil 4.67 : Ham eldiven (nitril) TGA analiz grafiği.....	131
Şekil 4.68 : Ham maske TGA analiz grafiği.....	132
Şekil 4.69 : Ham ıslak mendil TGA analiz grafiği.	132
Şekil 4.70 : Ham Antep fıstığı kabuğu TGA analiz grafiği.	133
Şekil 4.71 : Ham kayısı çekirdeği kabuğu TGA analiz grafiği.....	134
Şekil 4.72 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu TGA analiz grafiği.....	134
Şekil 4.73 : BPW 7 katı ürün TGA analiz grafiği.....	135
Şekil 4.74 : BPW 7 sıvı ürün TGA analiz grafiği.	136
Şekil 4.75 : BPW 11 sıvı ürün TGA analiz grafiği.....	136
Şekil 4.76 : BPW 30 katı ürün TGA analiz grafiği.....	137
Şekil 4.77 : BPW 35 sıvı ürün TGA analiz grafiği.....	138
Şekil 4.78 : BPW 48 sıvı ürün TGA analiz grafiği.....	139
Şekil 4.79 : BPW 56 katı ürün TGA analiz grafiği.....	140
Şekil 4.80 : BPW 69 sıvı ürün TGA analiz grafiği.....	141
Şekil 4.81 : BPW 71 katı ürün TGA analiz grafiği.....	141
Şekil 4.82 : BPW 81 sıvı ürün TGA analiz grafiği.....	142
Şekil 4.83 : BPW 93 sıvı ürün TGA analiz grafiği.....	143
Şekil 4.84 : BPW 101 katı ürün TGA analiz grafiği.....	143
Şekil 4.85 : BPW 112 katı ürün TGA analiz grafiği.....	144
Şekil 4.86 : Ham eldiven (nitril) DSC analiz grafiği.	145
Şekil 4.87 : Ham maske DSC analiz grafiği.	146
Şekil 4.88 : Ham ıslak mendil DSC analiz grafiği.....	147
Şekil 4.89 : Ham Antep fıstığı kabuğu DSC analiz grafiği.....	148
Şekil 4.90 : Ham kayısı çekirdeği kabuğu DSC analiz grafiği.	149
Şekil 4.91 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu DSC analiz grafiği.....	150
Şekil 4.92 : BPW 7 katı ürün DSC analiz grafiği.	151
Şekil 4.93 : BPW 7 sıvı ürün DSC analiz grafiği.....	151
Şekil 4.94 : BPW 11 sıvı ürün DSC analiz grafiği.....	152
Şekil 4.95 : BPW 30 katı ürün DSC analiz grafiği.	153
Şekil 4.96 : BPW 35 sıvı ürün DSC analiz grafiği.....	154
Şekil 4.97 : BPW 48 sıvı ürün DSC analiz grafiği.....	154
Şekil 4.98 : BPW 56 katı ürün DSC analiz grafiği.	155
Şekil 4.99 : BPW 69 sıvı ürün DSC analiz grafiği.....	156
Şekil 4.100 : BPW 71 katı ürün DSC analiz grafiği.	157
Şekil 4.101 : BPW 81 sıvı ürün DSC analiz grafiği.....	158
Şekil 4.102 : BPW 93 sıvı ürün DSC analiz grafiği.....	158
Şekil 4.103 : BPW 101 katı ürün DSC analiz grafiği.	159
Şekil 4.104 : BPW 112 katı ürün DSC analiz grafiği.	160

Şekil 4.105 : BPW 7 kodlu (400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) Antep fıstığı kabuğuna ait karbonize sıvı örneğin FT-IR spektrumu..	161
Şekil 4.106 : BPW 11 kodlu (400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) kayısı çekirdeği kabuğuna ait karbonize sıvı örneğin FT-IR spektrumu.	162
Şekil 4.107 : BPW 35 kodlu (600°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) şeftali çekirdeği kabuğuna ait karbonize sıvı örneğin FT-IR spektrumu.	162
Şekil 4.108 : BPW 38 kodlu (400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendilin karbonize sıvı örneğinin FT-IR spektrumu.	163
Şekil 4.109 : BPW69 kodlu (500°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendilin karbonize sıvı örneğinin FT-IR spektrumu.	163
Şekil 4.110 : BPW81 kodlu (500°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) Antep fıstığı kabuğu ile eldivenin karbonize sıvı örneğinin FT-IR spektrumu.	164
Şekil 4.111 : BPW 7 (AFK 400°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.	165
Şekil 4.112 : BPW 11 (KÇK 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.	166
Şekil 4.113 : BPW 35 (ŞÇK 600°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.	166
Şekil 4.114 : BPW 38 (ŞÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.....	167
Şekil 4.115 : BPW 69 (AFK + Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.....	168
Şekil 4.116 : BPW 81 (AFK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.....	169
Şekil 4.117 : Pirinç tanesinin yapısı	170
Şekil 4.118 : Pirinç kabuğu kesitinin SEM görüntüsü	171
Şekil 4.119 : Biyokütlelerin katalitik termal karbonizasyon sonucu elde edilen FT-IR spektrum grafiği.	178
Şekil 4.120 : Biyokütlelerin katalitik termal karbonizasyon sonucu elde edilen XRD spektrum grafiği.	179
Şekil 4.121 : Ham pirinç kabuğunun SEM görüntüsü.	180
Şekil 4.122 : Ham pirinç kabuğu külünün SEM görüntüsü.	180
Şekil 4.123 : Biyokütleler ile pirinç kabuğu külünün birlikte karbonize katı ürün SEM görüntüleri.	181
Şekil 4.124 : HTC 0 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (200°C – 150 mL saf su - 2 saat).	184
Şekil 4.125 : HTC 0 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (200°C – 150 mL saf su - 2 saat).	184
Şekil 4.126 : HTC 1 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).	185
Şekil 4.127 : HTC 1 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).	185
Şekil 4.128 : HTC 2 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).	186

Şekil 4.129 : HTC 2 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	186
Şekil 4.130 : HTC 3 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	187
Şekil 4.131 : HTC 3 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	188
Şekil 4.132 : HTC 4 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	188
Şekil 4.133 : HTC 4 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	189
Şekil 4.134 : HTC 5 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	190
Şekil 4.135 : HTC 5 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	190
Şekil 4.136 : HTC 6 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	191
Şekil 4.137 : HTC 6 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	192
Şekil 4.138 : HTC 7 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	193
Şekil 4.139 : HTC 7 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	193
Şekil 4.140 : HTC 8 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	194
Şekil 4.141 : HTC 8 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	195
Şekil 4.142 : HTC 9 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	196
Şekil 4.143 : HTC 9 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	196
Şekil 4.144 : HTC 10 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	197
Şekil 4.145 : HTC 10 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	198
Şekil 4.146 : HTC 11 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	198
Şekil 4.147 : HTC 11 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	199
Şekil 4.148 : HTC 12 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	200
Şekil 4.149 : HTC 12 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	200
Şekil 4.150 : HTC 13 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	201
Şekil 4.151 : HTC 13 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	202
Şekil 4.152 : HTC 14 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	203
Şekil 4.153 : HTC 14 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	203

Şekil 4.154 : HTC 15 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	204
Şekil 4.155 : HTC 15 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	204
Şekil 4.156 : HTC 16 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	205
Şekil 4.157 : HTC 16 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	206
Şekil 4.158 : HTC 17 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	206
Şekil 4.159 : HTC 17 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	207
Şekil 4.160 : HTC 18 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	208
Şekil 4.161 : HTC 18 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	209
Şekil 4.162 : HTC 19 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	209
Şekil 4.163 : HTC 19 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).....	210
Şekil 4.164 : HTC 0 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	213
Şekil 4.165 : HTC 1 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	214
Şekil 4.166 : HTC 2 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	214
Şekil 4.167 : (a) Ham öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu SEM görüntüsü, (b) HTC 3 kodlu kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü.....	215
Şekil 4.168 : (a) Ham Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü, (b) HTC 4 kodlu antep fıstığı kabuğunun SEM görüntüsü.....	216
Şekil 4.169 : (a) Ham şeftali çekirdeği kabuğu SEM görüntüsü, (b) HTC 5 kodlu şeftali çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü.....	216
Şekil 4.170 : (a) Ham maske SEM görüntüsü, (b) HTC 7 kodlu maskeye ait SEM görüntüsü.....	217
Şekil 4.171 : (a) Ham ıslak mendile ait SEM görüntüsü, HTC 8 kodlu ıslak mendile ait SEM görüntüsü.....	217
Şekil 4.172 : HTC 9 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	218
Şekil 4.173 : HTC 10 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	218
Şekil 4.174 : HTC 11 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	219
Şekil 4.175 : HTC 12 kodlu antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	219
Şekil 4.176 : HTC 13 kodlu antep fıstığı kabuğu ile maske karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	220
Şekil 4.177 : HTC 14 kodlu antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	220
Şekil 4.178 : HTC 15 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	221

Şekil 4.179 : HTC 16 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	221
Şekil 4.180 : HTC 17 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.	222
Şekil 4.181 : HTC 18 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	222
Şekil 4.182 : HTC 19 kodlu antep fıstığı kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.....	223
Şekil 4.183 : Eldiven, maske ve ıslak mendile ait FT-IR spektrumları.	223
Şekil 4.184 : HTC 0 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	224
Şekil 4.185 : HTC 1 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	225
Şekil 4.186 : HTC 2 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	225
Şekil 4.187 : Ham kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumu.....	226
Şekil 4.188 : HTC 3 kodlu kayısı çekirdeği kabuğuna ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.	226
Şekil 4.189 : Ham antep fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumları.....	227
Şekil 4.190 : HTC 4 kodlu antep fıstığı kabuğuna ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.	227
Şekil 4.191 : Ham şeftali çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumları.	228
Şekil 4.192 : HTC 5 kodlu şeftali çekirdeği kabuğuna ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.	229
Şekil 4.193 : Ham eldivene ait FT-IR spektrumları.....	229
Şekil 4.194 : HTC 6 kodlu eldivene ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	230
Şekil 4.195 : Ham maskeye ait FT-IR spektrumları.	230
Şekil 4.196 : HTC 7 kodlu maskeye ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	231
Şekil 4.197 : Ham ıslak mendile ait FT-IR spektrumları.....	231
Şekil 4.198 : HTC 8 kodlu ıslak mendile ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	232
Şekil 4.199 : HTC 9 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	232
Şekil 4.200 : HTC 10 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	233
Şekil 4.201 : HTC 11 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	234
Şekil 4.202 : HTC 12 kodlu antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	234
Şekil 4.203 : HTC 13 kodlu antep fıstığı kabuğu ile maske karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	235
Şekil 4.204 : HTC 14 kodlu antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	235
Şekil 4.205 : HTC 15 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	236
Şekil 4.206 : HTC 16 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....	237

- Şekil 4.207** : HTC 17 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....**237**
- Şekil 4.208** : HTC 18 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile polimer karışımlarına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....**238**
- Şekil 4.209** : HTC 19 kodlu antep fıstığı kabuğu ile polimer karışımlarına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.....**239**



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

AFK	: Antep Fıstığı Kabuğu
KÇK	: Kayısı Çekirdeği Kabuğu
ŞÇK	: Şeftali Çekirdeği Kabuğu
IM	: Islak Mendil
Eld	: Eldiven (Nitril)
Mask	: Maske
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PET	: Polietilen tereftalat
NBR	: Nitril bütadien kauçuk
BPW	: Biyokütle-Polimer Atık
RSA	: Pirinç Kabuğu Külü
HTC	: Hidrotermal Karbonizasyon
M	: (%) Verim
N₂	: Azot Gazı
C	: Celcius
K	: Kelvin
J	: Joule
g	: Gram
mL	: Mililitre
L	: Litre
P	: Basınç (atm)
T	: Sıcaklık (°C)
dk	: Dakika
cal	: Kalori
mJ	: Milijoule
% Ağırlıkça	: % w/w
HHV	: Üst ısı değer
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
XRD	: X ışınları spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
CHNS	: Elementel Analiz

GC-MS : Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
TGA : Termogravimetrik analiz
DTA : Diferansiyel termal analiz



ÖZET

Doktora Tezi

POLİMER ESASLI BAZI ATIKLARLA FARKLI BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ
BİRLİKTE HİDROTERMAL VE KATALİTİK TERMAL KARBONİZASYONU VE
ELDE EDİLEN KARBONİZE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

YELİZ TOPTAŞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

257+XXI sayfa

2023

Danışman: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

Bu tez çalışmasında kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK), antep fıstığı kabuğu (AFK), şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) ile eldiven (nitril), maske, ıslak mendil hammaddeleri ayrı ayrı ve birlikte termal, katalitik termal ve hidrotermal karbonizasyon yöntemleri ile karbonize edilmiştir. Karbonize ürünlerin birbirleri ile olan etkileşimleri yapısal olarak incelenmiştir. Birinci aşamada biyoküteller ile atık polimerlerin (1:1 oranında) termal karbonizasyon yöntemi ile 400, 500, 600°C sıcaklıkta, 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince inert atmosferde karbonizasyonu yapılmıştır. Bu aşamada, sıcaklığın, ısıtma hızının ve reaksiyon süresinin, hammadde ve biyokütle-polimer karışımlarının katı, sıvı ve gaz verimlerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek karbonize katı ürün verimi %33,44 ile şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ve en yüksek sıvı verimi %69,08 ile ıslak mendile aittir. Elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonları GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Karbonize sıvı ürünlerin yapısında guaiacol, fenol, eugenol, isoeugenol, vanilin, furfuril alkol ve oktaetilen glikol gibi bileşikler saptanmıştır. Katı ürünler ise CHNS, FT-IR, XRD, SEM, TGA-DSC yöntemleri ile karakterize edilmiştir. İkinci aşamada biyokütle-atık polimer karışımlarından katı ve sıvı verimi düşük olan örnekler belirlenmiştir. Karbonize katı ve sıvı eldesinde, karbon içeriğinin yüksek olmasının sağlanması ve gözenekliliğin artırılması amacıyla pirinç kabuğu külünün katalitik etkisi araştırılmıştır. Bazı örneklerde, pirinç kabuğu külü ilavesi ile karbonize ürünlerin katı verimleri artarken sıvı verimleri değişmemiştir. Katalitik termal karbonizasyon sonucu elde edilen katı karbonize ürünler FT-IR, XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Üçüncü aşamada biyokütle-atık polimer (1:1 oranında) karışımları hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 250°C sıcaklıkta, 20 g biyokütle-atık polimer karışımı ve 150 mL saf su varlığında, 2 saat süresince hidrotermal olarak karbonize edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler GC-MS analizi ile, katı ürünler ısıl değer, FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Karbonize katı ürünlerde en yüksek ısıl değer 10917.77 kalori/g ile karbonize maskeye aittir.

Anahtar Kelimeler: Atık polimer, Biyokütle, Hidrotermal Karbonizasyon, Karbonizasyon, Piroliz yağı

ABSTRACT

Phd. Thesis

HYDROTHERMAL AND CATALYTIC THERMAL CARBONIZATION OF SOME POLYMER-BASED WASTE AND DIFFERENT BIOMASS MIXTURES AND CHARACTERIZATION OF THE OBTAINED CARBONIZED PRODUCTS

Yeliz Toptas

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

257+XXI page

2023

Supervisor: Doç. Dr. Yunus ONAL

In this thesis, apricot kernel shell (KÇK), pistachio shell (AFK), peach kernel shell (SÇK) and glove (nitrile), mask, wet wipe raw materials were carbonized separately and together by thermal, catalytic thermal and hydrothermal carbonization methods. The interactions of carbonized products with each other were structurally examined. In the first stage, thermal carbonization was performed on biomass and waste polymers (1:1 ratio) at temperatures of 400, 500, and 600°C, with heating rates of 10, 30, and 50°C/min for a duration of 1 hour under inert atmosphere. At this stage, the effects of temperature, heating rate and reaction time on solid, liquid and gas yields of raw materials and biomass-polymer mixtures were investigated. According to the results, the highest carbonized solid yield was obtained with the mixture of peach kernel shell and mask with a yield of 33.44%, while the highest liquid yield of 69.08% was achieved with wet wipes. The fractions of the obtained liquid products were determined by GC-MS analysis. Compounds such as guaiacol, phenol, eugenol, isoeugenol, vanillin, furfuryl alcohol and octaethylene glycol were determined in the structure of carbonized liquid products. The solid products were characterized using CHNS, FT-IR, XRD, SEM, and TGA-DSC methods. In the second stage, samples with low solid and liquid yields were determined from biomass-waste polymer mixtures. The catalytic effect of rice husk ash was investigated in order to ensure high carbon content and increase porosity in the production of carbonized solids and liquids. In some samples, the solid yields of carbonized products increased with the addition of rice husk ash, while the liquid yields did not change. Solid carbonized products obtained as a result of catalytic thermal carbonization were characterized using FT-IR, XRD and SEM methods. In the third stage, mixtures of biomass-waste polymer (1:1 ratio) were hydrothermally carbonized by hydrothermal carbonization method at 250°C in the presence of 20 g of biomass-waste polymer mixture and 150 mL of distilled water for 2 hours. The liquid products obtained were characterized using GC-MS analysis, while the solid products were characterized through calorific value, FT-IR, and SEM analyses. The carbonized mask exhibited the highest calorific value of 10,917.77 cal/g among the carbonized solid products.

Keywords: Biomass, Waste polymer, Carbonization, Hydrothermal Carbonization, Pyrolysis oil

1. GİRİŞ

Enerji üretimi ile bir ülkenin zenginliği yakından ilişkilidir. Petrol ve doğal gaz gibi bol doğal kaynaklara sahip ülkeler, bu kaynakları ihracat yoluyla önemli gelir elde etmek için kullanmaktadırlar (Bridgwater & Bridge, 1991). Bu gelir daha sonra genel ekonomik büyümeye katkıda bulunabilecek ve bir ülkenin zenginliğini artırabilecek altyapı ve diğer kalkınma projelerine yatırım yapmak için kullanılabilir. Enerji tüketimi, çeşitli nedenlerle dünya çapında artmaktadır. Ana faktörlerden bazıları nüfus artışı, ekonomik büyüme, kentleşme, yaşam standartlarında artış, teknolojik ilerlemeler, iklim değişikliği ve daha temiz enerji ihtiyacı gibi sıralanabilir. Enerji tüketimi artış hızının gelişmiş ülkelerde gerilediği, gelişmekte olan ülkelerde ise arttığı dikkat çekmektedir. Bunun yanı sıra yakın gelecekte ekonomik büyümelerin sonucu olarak fosil yakıt rezervlerinin yetmeyeceği öngörülmektedir. Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmaktadır (Ramos et al., 2022). Sürdürülebilir enerji, doğal kaynakları tüketmeden veya çevreye zarar vermeden üretilen ve kullanılabilen enerji çeşitlerini ifade eder (Bekar, 2020). Bu tür enerjiler, zaman içinde muhafaza edilebildikleri ve iklim değişikliğine veya diğer çevre sorunlarına katkıda bulunmadıkları için sürdürülebilir kabul edilir. Sürdürülebilir enerji örnekleri yenilenebilir enerji kaynakları, enerji verimliliği, yeşil ulaşım, akıllı şebeke sürdürülebilir enerji gibi sıralanabilir. Ayrıca düşük karbonlu enerji, karbon nötr yakıt gibi araştırma konuları sürdürülebilir bir enerji türü olan yenilenebilir enerji ile ilişkilidir. Yenilenebilir enerji, doğal olarak yenilenen güneş, rüzgar, su ve jeotermal ısı gibi doğal kaynaklardan üretilen enerjidir. Elektrik üretmek, evleri ve binaları ısıtmak ve araçları çalıştırmak için kullanılabilen temiz, çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları, tüketim hızlarına eşit veya daha hızlı bir oranda yenilendikleri sürece süresiz olarak kullanılabilenleri nedeniyle sürdürülebilir olarak kabul edilir. Bu kapsamda yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarını araştırmak, geliştirmek ve uygulanabilir kılmak gerekmektedir. Sürdürülebilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarından biri de biyokütledir. Günümüzde enerji ve yakıt kaynağı olarak biyokütle sıklıkla tercih edilmektedir. Biyokütle, karbon bazlı organik bileşiklerin kütleli toplamıdır. Bu bileşikler genellikle proteinler, lipitler, karbonhidratlar ve nükleik asitler gibi

makromoleküllerdir. Biyokütle, odun, tarımsal tüm kaynaklar ve hayvan atıkları gibi organik malzemelerden elde edilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Shafizadeh, 1982). Kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlara yerli ve yenilenebilir bir alternatif olması nedeniyle biyokütle sanayi için önemli bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ek olarak, biyokütlenin karbon nötr bir enerji kaynağı olduğu düşünüldüğünden, enerji için biyokütlenin kullanılması sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yardımcı olabilir. Endüstride, biyokütle elektrik, ısı ve buhar üretimi yanında endüstriyel kimyasalların üretimi içinde kullanılmaktadır. Genellikle kojenerasyon sistemlerinde fosil yakıtlarla kombinasyon halinde kullanılır ve bu da enerji üretiminin verimliliğini arttırabilir. Biyokütle, benzin ve motorine alternatif olarak kullanılabilen etanol ve biyodizel gibi biyoyakıtların üretiminde de kullanılmaktadır. Enerji için biyokütle kullanmanın çeşitli çevresel faydaları da vardır. Örneğin, biyokütle kullanarak enerji üretmek, düzenli depolama alanlarına gönderilen atık miktarının azaltılmasına yardımcı olabilir. Ayrıca biyokütlenin kullanımı, çürümeye terk edilecek odunsu malzemeler için bir pazar sağladığından, sürdürülebilir ormanların büyümesini teşvik etmeye yardımcı olacaktır. Biyokütle ve karbon içerikli atık malzemelerin (polimerler gibi) katı, sıvı, gaz ürünlere dönüştürülmesi enerji ve yakıt krizi için alternatif çalışmalardandır. Biyoküteller, organik atıkları kapsar ve genellikle kuru madde ağırlıkları ile ölçülürler. Biyokütle, karbon-nötr bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir, çünkü yandığında üretilen karbondioksit emisyonları, bitkiler büyüdükçe emdikleri karbondioksit ile dengelenir. Bu durum karbon döngüsü olarak bilinir. Bu durum biyokütlenin, karbondioksit emisyonlarında net bir artışa yol açmadığı anlamına gelir. Ek olarak biyokütlenin tüketim hızı ile yenilenme hızı denge durumunda olduğunda bu döngü daima devam edecektir. Biyokütle yenilenmiyorsa veya tüketildiğinden daha yavaş bir oranda yenileniyorsa, karbondioksit emisyonlarının artmasına katkıda bulunabilir. Bu özelliğinden dolayı biyokütleden üretilen biyoyakıt ve diğer ürünler doğaya zarar vermemektedir. Biyokütle elde etmek için mısır, şeker pancarı, şeker kamışı, dallı darı, papatya, keten tohumu, ayçiçeği, soya fasulyesi, kolza gibi çeşitli bitkiler yetiştirilebilir. Ayrıca kayısı, ceviz, şeftali, fındık, fıstık, zeytin vb. gıdaların atık ve kullanılmayan kısımları da biyokütle ürünleri eldesinde sıklıkla tercih edilir. Bu nedenle biyokütle üretimi ve kullanımı, petrol bağımlılığını azaltmak ve küresel ısınma ile mücadele etmek amacıyla büyüyen bir endüstri haline gelmiştir. Yenilenebilir yakıtların üretilmesinde biyokütle ile birlikte kullanılan farklı malzemeler ve atıklarda mevcuttur. Bu atık ürünlerden biri de polimerlerdir. Polimer kullanımı ve dolayısıyla polimer atık miktarı da hızla artmaktadır. COVID-19 pandemisi ile, yaygın olarak maske kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanısıra hijyenik olması sebebiyle

tek kullanımlık plastik ürünlerin (nitril eldiven, ıslak mendil vb.) kullanımı da artmıştır. Bu süreç, beraberinde var olan ve artarak devam eden plastik atık sorununa neden olmuştur. Ayrıca çevrenin bu atıktan olumsuz yönde etkilenmesine yol açmıştır. Polimerik atıkların tek başına ya da diğer bileşenlerle karıştırılarak (biyokütle, kömür vb.) katalitik ve/veya katalitik olmayan koşullarda geri kazanımı oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında, ülkemizde yaygın olarak bulunan ama yeterince değerlendirilmeyen üç farklı biyokütle türü seçilmiştir. Bu biyoküteller ile birlikte maske, eldiven ve ıslak mendil gibi atık polimerler termal, katalitik termal ve hidrotermal karbonizasyon yöntemleri kullanılarak karbonize edilmiştir. Elde edilen katı ve sıvı ürün bileşenlerinin yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Bu sayede hem atık dönüşümü hem de bu maddeler değerlendirilerek yeni katı ve sıvı ürün formuna dönüştürülmesi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Enerji Kaynakları

Günümüzde fosil ve yenilenebilir enerji kaynakları arayan ve bunun için dünyada bütün insanlığı ilgilendiren savaşlara giren ve dış politikalarının temel taşı olan devletler, enerji kaynaklarını kendi toplumlarının refah ve amaçları için giderek artan bir şekilde kullanmaktadırlar. Geçmişte olduğu gibi bugün de, daha çok enerji kullanan ülkelerin daha güçlü olduğunu ve daha rahat yaşadığını görmekteyiz. Bu yönüyle, günümüzde ve gelecekte enerji ve enerji kaynakları ülkelerin vazgeçilmezlerindedir. Enerji ve enerji kaynakları (fosil, biyo ve yenilenebilir kaynaklar) yanma teknolojisi ile temiz yakıtlara, katma değerli yeni kimyasallara, yakıtla ilgili gelişmiş karbon malzemelerine ve yan ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu çerçevede fosil yakıtlar, biyokütle ve atıkların yanı sıra, rüzgâr ve güneş enerjisi ve enerji depolama gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının yakıt işleme süreçlerine entegrasyonu ve hidrojen ve amonyak gibi karbon içermeyen yakıtların üretimi ve dönüştürülmesi ile ilgili çalışmalarda yapılmaktadır (Y. Shen, 2020a). Enerji ve sürdürülebilirlik birbiriyle ilişkili ve üzerinde çalışılan temel konulardır. Rezervi günden güne azalan kömür ve petrol gibi fosil yakıtlar dünyada ısınma, yakıt ve enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılırlar. Fosil yakıtlar iklim değişikliği, küresel ısınma, hava kirliliği gibi çevresel sorunlara neden olduğundan yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarını keşfetmeye yönelik araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Elektrik üretmek veya mekanik cihazlara güç sağlamak için kullanılacak birçok farklı enerji kaynağı vardır. Enerji kaynakları arasında kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlar, nükleer enerji, güneş, rüzgar, hidroelektrik gibi yenilenebilir kaynaklar ve diğer seçenekler yer alır. Her enerji kaynağı türünün kendi avantajları ve dezavantajları vardır ve belirli bir uygulama için en uygun kaynak, maliyet, kullanılabilirlik ve çevresel etki dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlı olacaktır. Enerjinin doğada bulunan veya doğal kaynaklardan elde edilen hali, birincil (primer) enerji olarak adlandırılır. Bu kaynaklar, elektrik üretmek veya mekanik cihazlara güç sağlamak için tipik olarak kullanılır.

Örnek olarak doğal gaz, kömür, petrol, hidroelektrik gibi birincil enerji kaynakları verilebilir. Bazı yaygın birincil enerji kaynakları şunları içerir;

Fosil yakıtlar: Fosil yakıtlar, kömür, petrol ve doğal gaz gibi, milyonlarca yıl önce yaşamış bitki ve hayvanların kalıntılarında oluşur. Bunlar dünya çapında önemli bir enerji

kaynağıdır, ancak kullanımları, iklim değişikliğine katkıda bulunan sera gazlarının emisyonu da dahil olmak üzere önemli çevresel etkilere sahip olabilir.



Şekil 2.1 : Fosil yakıtlardan petrol, kömür ve doğal gaz.

Nükleer enerji: Nükleer enerji, nükleer fisyon olarak bilinen bir süreç olan bir atomun çekirdeğinin bölünmesiyle üretilir. Bu, elektrik üretmek için kullanılacak büyük miktarda enerji açığa çıkarır. Nükleer enerji nispeten temiz ve düşük sera gazı emisyonuna sahip olsa da, uygun şekilde yönetilmesi gereken radyoaktif atık üretir.



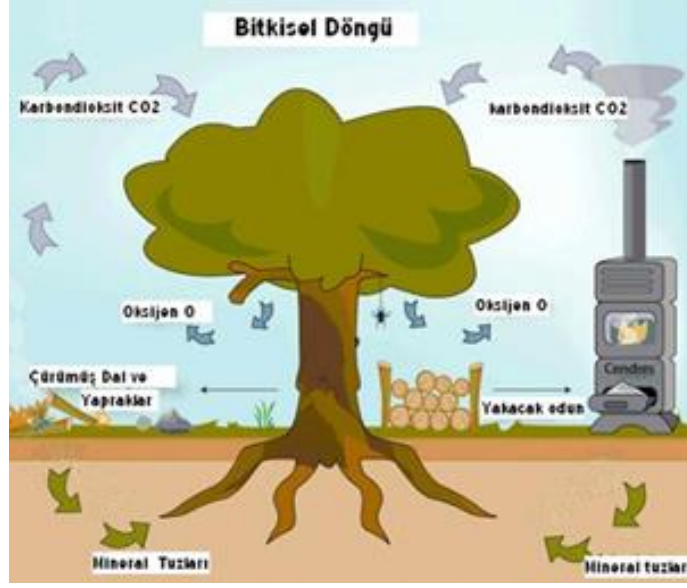
Şekil 2.2 : Nükleer enerji santrali.

Yenilenebilir enerji: Yenilenebilir enerji kaynakları, güneş, rüzgar ve hidroelektrik gibi insan zaman ölçeğinde doğal olarak yenilenen kaynaklardır. Bu kaynaklar, sera gazı veya diğer zararlı emisyonlar üretmedikleri için fosil yakıtlardan daha sürdürülebilir ve çevre dostu olarak kabul edilir. Ancak, üretimleri daha pahalı olabilir ve konuma ve hava koşullarına bağlı olarak her zaman bulunmayabilir.



Şekil 2.3 : Yenilenebilir enerji kaynakları.

Diğer birincil enerji kaynakları arasında jeotermal, biyokütle ve biyoyakıtlar bulunur. Biyokütle, elektrik veya başka güç formları oluşturmak için kullanılan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle, sürdürülebilir bir enerji kaynağı olan organik malzemelerden üretilmektedir. Bu enerji kaynağında kullanılan yakıtlar; bir zamanlar yaşamış olan maddelerden meydana gelir. Örneğin, odun ürünleri, kurutulmuş bitki örtüsü, mahsul kalıntıları, su bitkileri ve hatta evsel atık olarak bildiğimiz çöpler biyokütle enerjisi üretiminde kullanılabilir.

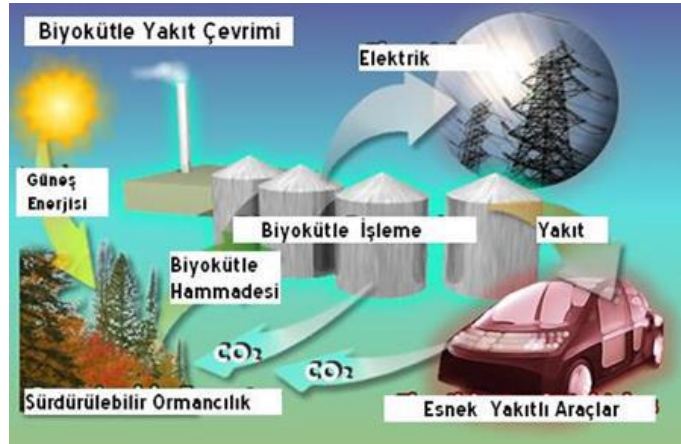


Şekil 2.4 : Biyokütle ve bitkisel döngü.

Birincil enerji kaynaklarından elde edilen enerji, ikincil (sekonder) enerji olarak adlandırılır. Bu kaynaklar, genellikle elektrik üretimi veya taşınması amacıyla birincil enerji kaynaklarından dönüştürülür.

Bu kaynaklar şunları içerir;

Elektrik: Elektrik, fosil yakıtlar, nükleer enerji ve yenilenebilir enerji gibi birincil kaynaklardan üretilen ikincil bir enerji kaynağıdır. Tipik olarak bir elektrik santralinde üretilir ve daha sonra elektrik hatları üzerinden evlere ve işyerlerine iletilir.



Şekil 2.5 : Biyokütle ile elektrik üretimi.

Hidrojen: Hidrojen, doğal gaz veya su gibi birincil kaynaklardan elektroliz adı verilen bir işlemle üretilen ikincil bir enerji kaynağıdır. Yakıt hücreli araçlarda yakıt olarak kullanılabilir veya elektrik üretmek için yakılabilir.

Piller: Piller, elektrik enerjisini daha sonra kullanmak üzere depolayan ikincil bir enerji kaynağıdır. Bir elektrik prizine takılarak veya güneş panelleri gibi yenilenebilir bir enerji kaynağı kullanılarak yeniden şarj edilebilirler.

Diğer ikincil enerji kaynakları, depolama ve taşıma kolaylığı için sıkıştırılmış veya sıvılaştırılmış gazlar olan sıkıştırılmış doğal gaz (CNG) ve sıvılaştırılmış petrol gazını (LPG) içerir. Bu gazlar genellikle araçlar için yakıt olarak kullanılır (Erdem & Şenel, 2013; Şenel, 2012).

Enerji kaynaklarının kullanım sonunda tükenebilirliği ya da yenilenebilirliği dikkate alınarak yapılan sınıflandırma literatürde sıklıkla kullanılmaktadır. Enerji kaynaklarının tükenebilirliği veya yenilenebilirliği, belirli bir kaynağın zaman içinde tüketilip tüketilemeyeceğini ifade eder. Bazı enerji kaynakları tükenebilir, yani arzları sınırlıdır ve yenilenmezlerse sonunda tükenenlerdir. Diğer enerji kaynakları yenilenebilirdir, yani zamanla yenilenebilecekleri veya doğal olarak kendilerini yenileyebilecekleri anlamına gelir.

Yenilenemez enerji kaynakları, fosil kaynaklı ve nükleer kaynaklı olarak ikiye ayrılır. Uranyum ve toryum gibi nükleer kaynaklar yenilenemez enerji kaynakları arasında yer alırken, kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar tükenebilir enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlar, milyonlarca yıl önce yaşamış bitki ve hayvanların kalıntılarında oluşur ve kullanıldıktan sonra yeniden üretilemez. Fosil yakıtların kullanımı küresel ekonomiye önemli ölçüde katkıda bulunmuştur, ancak bunların çıkarılması ve kullanılması, iklim değişikliğine katkıda bulunan sera gazlarının emisyonu da dahil olmak üzere olumsuz çevresel etkilere sahiptir. Güneş, rüzgar ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynakları, yenilenebilen veya doğal olarak kendi kendini yenileyebilen enerji kaynaklarına örnektir. Bu kaynaklar, sera gazı veya diğer zararlı emisyonlar üretmedikleri için fosil yakıtlardan daha sürdürülebilir ve çevre dostu olarak kabul edilmektedir. Ancak, üretimleri daha pahalı olabilir ve konuma ve hava koşullarına bağlı olarak her zaman bulunmayabilir. Türkiye ve dünyadaki enerji kaynakları konusunda pek çok literatür çalışması mevcuttur (Bekar, 2020; Gençoğlu, 2002; Konak, 2019).

2.1.1 Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları, düzenli olarak yenilenen doğal kaynaklardan üretilen enerji biçimlerini ifade eder. Bu enerji kaynakları, kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların aksine kullanıldıkça tükenmedikleri için yenilenebilir olarak kabul edilir.



Şekil 2.6 : Yenilenebilir enerji kaynakları.

Güneş enerjisi: Güneş ışınlarından elde edilen enerjidir. Fotovoltaik (PV) hücreler kullanılarak elektriğe dönüştürülmektedir. Ayrıca evsel veya endüstriyel kullanım için su veya havayı ısıtmak için kullanılabilir. Güneş enerjisi, teknoloji geliştikçe giderek daha uygun fiyatlı hale gelen temiz ve bol miktarda bir enerji kaynağıdır. Ancak, hava koşullarına ve günün saatine bağlı olduğundan her zaman mevcut değildir.

Rüzgar enerjisi: Rüzgar enerjisi, rüzgarın hareketinden üretilen enerjidir. Rüzgar enerjisini yakalayan ve mekanik güce dönüştüren büyük, rotor benzeri yapılar olan rüzgar türbinleri kullanılarak elektriğe dönüştürülebilir. Rüzgar enerjisi temiz ve bol miktarda bulunan bir enerji kaynağıdır ve genellikle merkezi bir kaynaktan elektrik iletmenin zor olduğu uzak veya şebeke dışı yerlerde kullanılır. Bununla birlikte, rüzgarın mevcudiyetine bağlı olduğu için rüzgar enerjisi kesintili olabilir.

Hidroelektrik enerjisi: Hidroelektrik enerjisi, tipik olarak bir baraj veya su çarkı kullanılarak suyun hareketinden üretilen enerjidir. Elektrik üretmek veya mekanik cihazlara güç sağlamak için kullanılacak temiz ve güvenilir bir enerji kaynağıdır. Hidroelektrik enerji genellikle nehirler veya akarsular gibi güvenilir bir su kaynağı olan alanlarda kullanılır. Ancak, önemli bir altyapı yatırımı gerektirir ve doğal su akışlarının değişmesi gibi çevresel etkileri olabilir.

Diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında jeotermal, biyokütle ve biyoyakıtlar bulunur.

Biyogaz enerjisi biyokütleden elde edilen, hayvan gübresi, tarım atık ve/veya artıkları, atık sular, enerji bitkileri gibi organik atıklardan anaerobik fermentasyon yoluyla elde edilen bir biyoyakıttır. Biyogazın metan içeriği %55-70 arasında değişebilmektedir. Isıtma, elektrik üretimi ve araç yakıtı gibi farklı alanlarda biyogaz kullanılabilir. Benzer

şekilde biyoetanol, biyodizel, gazlaştırma ve karbonizasyon ürünleri, mikrobiyal yakıt hücreleri, biyogaz ve biyokütle termal proseslerinden elde edilen hidrojen enerjisi biyokütle enerjisi olarak sıralanabilir.



Şekil 2.7 : Biyokütle enerjisi.

Jeotermal kaynağın bulunduğu bölgelerde, direkt veya indirekt kazanılabilen enerji türü jeotermal enerji olarak bilinmektedir. Jeotermal enerji, ülkemiz için önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır ve farklı uygulama alanlarına sahiptir. Örneğin ısıtma, soğutma, elektrik üretimi, mineral üretimi ve kaplıca amaçlı kullanım gibi alanlar sıralanabilir.

Tüm yenilenebilir enerjilerin bulunduğu ortak payda sürdürülebilir olmaları, çevre dostu olmaları ve yerli kaynaklardan üretilebilir olmalarıdır. Ülkemizde fosil enerji kaynaklarının oldukça yüksek fiyatlara ithal edilmesi alternatif enerji ihtiyacını tetiklemiştir. Dünyada ve ülkemizde artışa geçen enerji ihtiyacına yönelik, yenilenebilir enerji kaynakları ön plana çıkmaktadır. Yerli enerji üretimini sağlamak, çevre kirliliğini azaltmak ve sosyo-ekonomik açıdan ilerlemeler elde etmek için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı yararlı olacaktır.

2.1.2 Tükenebilir enerji kaynakları

Tükenebilir enerji kaynakları, doğal olarak sınırlı olan ve zamanla tükenme riski taşıyan enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, dünyadaki varlıklarını sürdürebilmek için sürekli olarak yenilenemez veya yenilenebilir bir hızla geri kazanılamayan kaynaklardır. Bu kaynaklar aşağıdaki gibi örneklendirilebilir:

Fosil Yakıtlar: Petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar, milyonlarca yıl süren organik maddelerin çürümesi ve tortulaşması sonucu oluşurlar. Fosil yakıtlar, fosil yakıtların yanmasıyla elde edilen termal enerjiyi kullanarak elektrik ve ısı üretmek için yaygın olarak

kullanılır. Ancak, bu kaynaklar sınırlıdır ve kullanıldıkça tükenirler. Ayrıca, fosil yakıtların yanması sera gazı emisyonlarına ve iklim değişikliğine katkıda bulunur.

Uranyum: Uranyum, nükleer enerji üretimi için kullanılan bir tükenbilir enerji kaynağıdır. Uranyum, uranyum madenlerinden çıkarılır ve nükleer reaktörlerde fisyon reaksiyonlarıyla enerji üretmek için kullanılır. Ancak, uranyum yatakları sınırlıdır ve dünya genelindeki uranyum rezervleri zamanla tükenmektedir.

Doğal Kaynaklar: Bazı doğal kaynaklar da tükenbilir enerji kaynaklarıdır. Bunlara örnek olarak hidroelektrik enerji potansiyeli olan nehirlerin su kaynakları, rüzgar enerjisi için uygun bölgelerdeki rüzgar kaynakları verilebilir. Bu kaynaklar sınırlıdır ve etkin bir şekilde kullanılmaları durumunda doğal dengeleri etkileyebilirler (Bahar, 2005).

2.2 Biyokütle

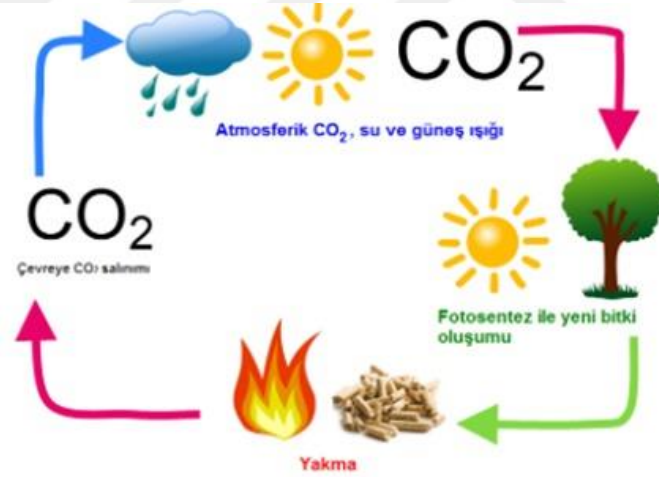
Nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme gibi gelişmeler enerji ve kimyasal üretim için fosil kaynakların tüketimini arttırmaktadır (Liao et al., 2020). Fosil enerji kaynaklarının aşırı kullanımı, küresel ısınma ve iklim değişiklikleri gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır (Bai et al., 2021). Bu yıkıcı kullanım, yenilenemeyen fosil enerji kaynaklarının tükenmesi konusunda da büyük endişelere neden olmaktadır. Bu nedenle, geleneksel fosil enerji kaynaklarından alternatif yenilenebilir kaynaklara geçiş, sera gazı emisyonlarını azaltmak ve yeryüzündeki insan yaşamını sürdürmek için zorunlu olmaktadır (Ma & Sels, 2020). Çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları, (güneş, rüzgar, jeotermal, gelgit ve biyokütle) fosil yakıt kaynaklarına bağımlılığı ve kirlilik emisyonlarını azaltmaya yardımcı olabilecek alternatiflerdendir. Biyokütle, bol bulunabilirliği, mevcut enerji altyapısıyla uyumluluğu ve birçok uygulamada çok yönlülüğü nedeniyle fosil yakıtlardan yenilenebilir kaynaklara geçişte çok önemli bir rol oynamaktadır (Shahbeig et al., 2022). Bu yenilenebilir kaynak, başta ulaşım yakıtı talebi olmak üzere fosil yakıt enerji tüketiminin bir kısmını karşılamaya yetecek potansiyele sahiptir (Bhushan et al., 2020; B. Zhao et al., 2020). Biyokütlenin olumlu özelliklerine rağmen, hacimsel enerji yoğunluğu oldukça düşüktür. Biyokütle besleme stoklarının enerji yoğunluğunu artırmak için çok çeşitli termokimyasal dönüştürme yöntemleri kullanılmaktadır.

Sonuç olarak biyokütle, güneş var olduğu sürece tükenmez bir kaynak olacaktır. Doğadaki tek yenilenebilir organik karbon kaynağıdır ve çeşitli değerli kimyasallara, sıvı yakıtlara ve karbon esaslı işlevsel malzemelere dönüştürülebilmesi bakımından oldukça önemlidir. Ayrıca biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumlu etkiler; hemen

her yerde yetiştirilebilir olması, üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, her ölçekteki enerji verimi için uygunluğu, tutuşma sıcaklığının düşük olmasıdır. Bunun yanı sıra kırsal kesimin sosyo-ekonomik gelişmesinde önemlidir ve çöplerin uzaklaştırılması ve yok edilmesinde kullanılabilir. Biyokütle çevre kirliliği oluşturmaz, sera etkisi oluşturmaz ve asit yağmurlarına yol açmaz.

2.2.1 Biyokütlenin yapısı ve özellikleri

Biyokütle; bileşenleri karbon, hidrojen, oksijen ve azot olan karbonhidratlar olarak tanımlanabilir, yapısında düşük miktarda kükürt içerebilir ve bazı çeşitlerinde anorganik maddeler bulunabilir (Duranay & Yılgin, 2018). Biyokütle, ahşap, tarım-ormancılık kalıntıları ve organik atıklar gibi çok çeşitli malzemeleri içermesinin yanı sıra ısı, elektrik ve biyoyakıtlar dahil olmak üzere çeşitli enerji biçimlerine dönüştürülebilir. Biyokütle, fotosentez ve ayrışmanın doğal süreçleri yoluyla yenilenebildiği için yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.8 : Fotosentez döngüsü.

Biyokütlenin yanmasından kaynaklanan karbondioksit (CO₂) emisyonları, bitkilerin büyümeleri sırasında emilen CO₂ ile dengelendiğinden, aynı zamanda karbon nötr bir enerji kaynağı olarak kabul edilir.

Biyokütleyi enerjiye dönüştürmenin birkaç yolu vardır. Bu yollar;

Doğrudan yanma: Bu yöntem, ısıtma veya elektrik üretmek için kullanılabilen ısı veya buhar üretmek için biyokütlenin yakılmasını içerir.

Anaerobik sindirim: Bu süreç, elektrik üretmek için yakılabilen veya araçlar için yakıt olarak kullanılabilen metan üretmek için oksijen yokluğunda biyokütlenin mikroorganizmalar tarafından ayrışmasını içerir.

Biyoyakıtlar: Biyokütle, biyoetanol, biyodizel ve biyometan dahil olmak üzere çeşitli biyoyakıt türlerine dönüştürülebilir.

Genel olarak, biyokütle daha sürdürülebilir bir enerji sistemine geçişte önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir. Ancak biyokütle enerjisinin faydalarını en üst düzeye çıkarmak için potansiyel etkileri dikkatlice değerlendirmek ve her türlü zorluğu ele almak önemlidir.

Biyokütlenin oluşturulabileceği birkaç yol vardır. Bu yollar;

Bitki maddesi: Biyokütle, odun ve tarımsal atıklar gibi bitki maddelerinden üretilir. Bu malzemeler ısı veya elektrik üretmek için yakılabilir veya etanol veya biyodizel gibi biyoyakıtlara dönüştürülebilir.



Şekil 2.9 : Biyokütle kaynakları.

Hayvan atıkları: Biyokütle, gübre gibi hayvan atıklarından da üretilir. Bu atık, ısı veya elektrik üretmek için toplanıp yakılabilir veya yakıt olarak kullanılabilen metan ve karbondioksit karışımı olan biyogaz üretmek için işlenebilir.

Çöp gazı: Çöplüklerdeki organik malzemenin ayrışmasından üretilen bir tür biyokütledir. Öncelikle metan ve karbondioksitten oluşur ve elektrik veya ısı üretmek için yakalanıp yakılabilir.

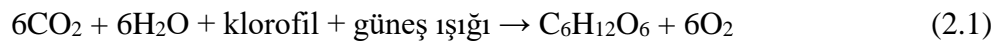
Algler: Güneş ışığı, su ve besinler kullanılarak yetiştirilebilen basit suda yaşayan organizmalardır. Alg bazlı biyodizel gibi biyoyakıt üretmek için hasat edilebilir ve işlenebilirler.



Şekil 2.10 : Algler.

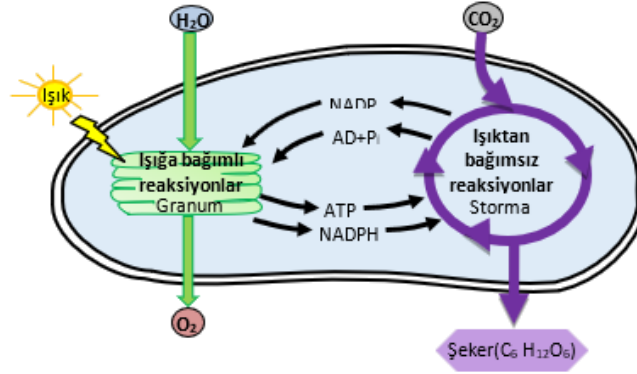
Fotosentez olarak adlandırılan bir kimyasal tepkime sonucunda bitkisel biyokütle oluşur. Bu tepkime, yeşil bitkilerin güneş enerjisini kullanarak karbondioksit ve suyun bir kısmını organik maddelere ve oksijene dönüştürür. Bu süreçte bitkiler güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürür ve depolarlar. Fotosentez doğal bir tepkimedir (Denklem 2.1). Güneş enerjisi, yaşam döngüsü için biyokütle enerjisi haline dönüştürülmelidir. Bu dönüşümde karbondioksit, üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkmaktadır. Karbondioksit ilk olarak bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji eldesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır. Bitkiler yalnızca besin kaynakları değildir. Aslında bitkiler aynı zamanda çevre dostu ve tükenmez yeşil enerji depolarıdır. Biyokütlenin toprak altında uzun yıllar kalmasıyla oluşan fosil yakıtlar, başlangıçta biyokütle ile aynı özellikleri taşırlar. Fosil yakıtlar, biyokütlenin yer altındaki sıcaklık ve basınçla yapısal değişime uğraması sonucu oluşurlar. Fosil yakıtların yakılması milyonlarca yılda oluşan bu birikimin kısa süre içinde tükenmesine ve atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulması sonucunda küresel ısınma sorunu yaşanmaktadır.

Biyokütle oluşumunun temel basamağı olan fotosentez, fotokimyasal ve biyokimyasal dönüşümleri kapsar. Fotosentez; karbondioksit, su ve güneş enerjisinin bitkinin pigmentlerince absorplanması olarak açıklanabilir.



Fotosentez tepkimesi ile karbondioksit indirgenme, su ise oksitlenme reaksiyonuna maruz kalır. Bu reaksiyon ile karbondioksit ve su gibi inorganikler organik kimyasallara

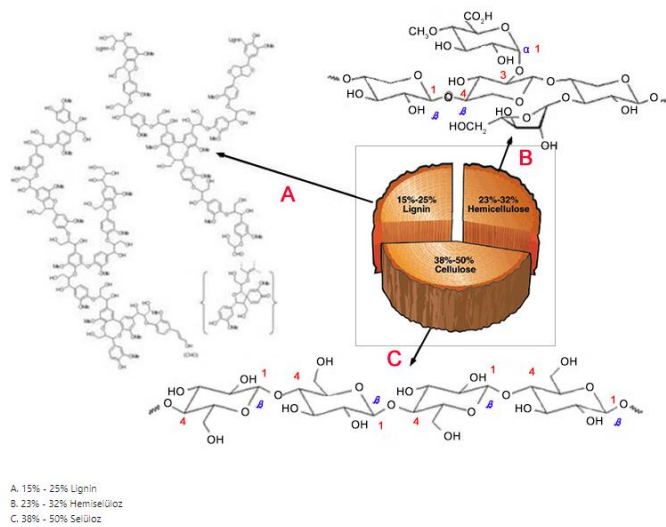
dönüşmektedir. Tepkime sonucunda ürün olarak oksijen meydana gelir. Reaksiyon ürünlerinden ilki şeker olmaktadır.



Şekil 2.11 : Fotosentez sistemi.

Polisakkaridler, proteinler, lipidler ve asitler, alkoller, aldehitler, eterler, esterler (düşük molekül ağırlıklı basit organikler) oluşan ikincil ürünlerdir. Biyokütle yakıldığında, reaksiyon mekanizması tersine dönmektedir. Bu durumda fotosentez ile absorplanmış olan enerji başlangıç reaktanları ile birlikte yeniden oluşur. Fotosentez ürünlerinden olan CH₂O temel organik yapıdır. Bu organik yapının içerisinde güneş enerjisi kimyasal enerji formunda biriktirilmektedir. Fotosentez tepkimesinde karbonhidratın oluşumu için (CH₂O yapıtaşları ile belirtilen) yaklaşık 470 kJ'luk enerji absorbe edilmektedir.

Biyokütlenin kimyasal yapısı, özütleyiciler/uçucular olarak adlandırılan diğer organik bileşenlerle birlikte üç yapısal biyopolimerden (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ve ayrıca külden oluşan karmaşık bir yapıdır (Şekil 2.12).



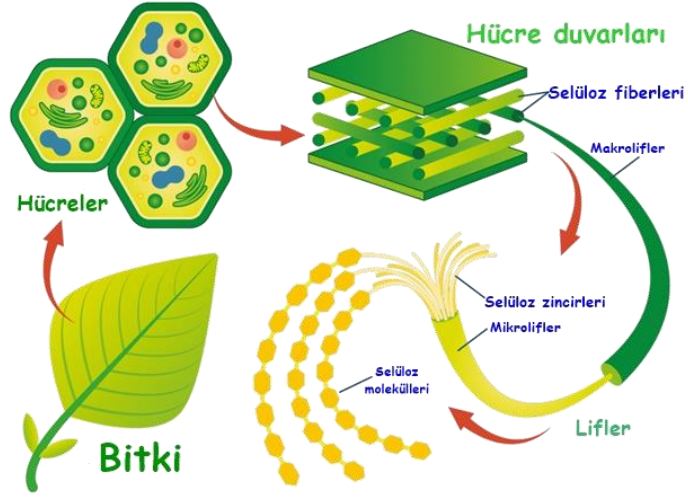
Şekil 2.12 : Selüloz, hemiselüloz ve lignin.

Biyokütle, kimyasal içerik olarak yaklaşık % 90-99 oranında, üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozdan ve daha az oranda olmak üzere (% 1-10) inorganik (kül) ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır. Ekstraktifler; biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenlerdir. Bunlar polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hekzan gibi) yardımıyla ekstrakte edilebilirler. Organik ekstraktifler; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamlar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikosidler gibi çok çeşitli kimyasal bileşenleri barındırmaktadır (Gümülügil, 2016).

Bu biyopolimerler selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyokütlenin dış hücre duvarında lignin bulunur. Selüloz bir lignin kabuğu içinde yer almaktadır. Hemiselüloz ise selüloz içinde ve selüloz ile lignin arasında bulunmaktadır.

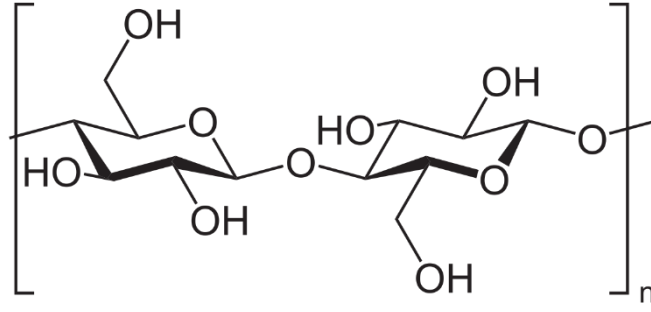
2.2.2 Selüloz

Selüloz, bitkilerde hücre duvarının ana yapısal bileşeni ve insan diyetindeki birincil diyet lifi kaynağı olan bir polisakkarittir. Basit bir şeker olan glikozun tekrar eden birimlerinden oluşan doğrusal bir polimerdir ve yeryüzünde en çok bulunan organik bileşiklerden biridir. Selüloz, çeşitli uygulamalarda yararlı olmasını sağlayan bir dizi önemli özelliğe sahiptir. Güçlü, hafif, biyolojik olarak parçalanabilir, yüksek bir erime noktasına ve düşük yanıcılığa sahiptir. Kimyasallara ve böceklere karşı dayanıklı olması ve yüksek çekme mukavemeti ile inşaat, kağıt ve tekstil sektörlerinde önemli bir malzemedir. Selüloz, ahşap, pamuk ve diğer doğal lifler dahil olmak üzere çeşitli bitki kaynaklarından elde edilebilir. Selüloz liflerini bitkinin diğer bileşenlerinden ayıran hamurlaştırma adı verilen bir işlemle bitki materyalinden ekstrakte edilebilir. Çıkarılan selüloz lifleri, kağıt, karton, yalıtım ve biyolojik olarak parçalanabilen plastikler dahil olmak üzere çeşitli ürünlere işlenebilir. Selüloz, daha sürdürülebilir malzeme ve ürünlerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir. Sürdürülebilir bir şekilde üretilebilen yenilenebilir bir kaynaktır ve çeşitli uygulamalarda yenilenemeyen ve biyolojik olarak parçalanamayan malzemelerin yerini almak için kullanılabilir. Bununla birlikte, arazi kullanım çalışmaları potansiyeli ve sorumlu atık yönetimi ihtiyacı da dahil olmak üzere selüloz üretiminin çevresel ve sosyal etkilerini dikkate almak önemlidir.



Şekil 2.13 : Selüloza ait bir görsel.

Bitkilerin hücre duvarını oluşturan selüloz, yıllık 10^{10} - 10^{11} ton sentez miktarı ile doğada en çok bulunan karbonhidrat özelliğindedir. Selüloz; patlayıcı, tekstil, kâğıt, kozmetik, suni ipek, temizlik ürünleri, gıda, tutkal, vernik, cila, film, kauçuk, boya ve ilaç endüstrisi gibi birçok endüstri ve yeni maddelerin üretiminde sıklıkla tercih edilir (Kırcı, 2001). Selülozun absorpsiyon yeteneği oldukça yüksektir. Bu nedenle kendi ağırlığının birkaç katı kadar su tutma kapasitesine sahiptir. Selüloz bitkinin kuvvetli ve sert olmasını sağlamaktadır. Selüloz suda çözünmez ve bir polisakkarit türüdür. Ancak selüloz, özel işlemler sonucunda suda çözünebilir hale getirilebilir. Suda çözünebilir hale gelmeleri için, yapılarına elektronegatif grupların eklenmesi gerekmektedir. Selüloz bu sayede suda çözünür özellik kazanmaktadır. Selülozun bitkilerde doğal olarak bulunan ve sentez yoluyla üretilen dört formu bulunmaktadır (Cseri et al., 2021; Dhingra et al., 2012). Selülozun yapısında bulunan hidroksil grupları kendi aralarında zincir içi hidrojen bağları yaparak yapıyı daha kararlı bir hale getirmektedir. Bu zincir içi hidrojen bağları ile selüloz, biyolojik degradasyona, asit hidrolizine ve mekanik zedelenmeye karşı stabil bir özellik kazanmış olur. Selüloz, doğal bir polimerdir ve molekül yapısı doğrusal olup, her bir monomer ünitesi üzerinde hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle oksitlenmeye karşı hassastır (Şekil 2.14) (Kırcı, 2001). Selüloz molekülleri arasında, her bir molekülün hidroksil grupları diğer moleküllerin hidroksil gruplarıyla bağlanabilir özellik taşır. Bu bağlar sayesinde, selüloz molekülleri suya daha karşı duyarlı hale gelir ve hidrofil (suyu çeken) özellik kazanır.



Şekil 2.14 : Selüloz molekülünün kimyasal yapısı.

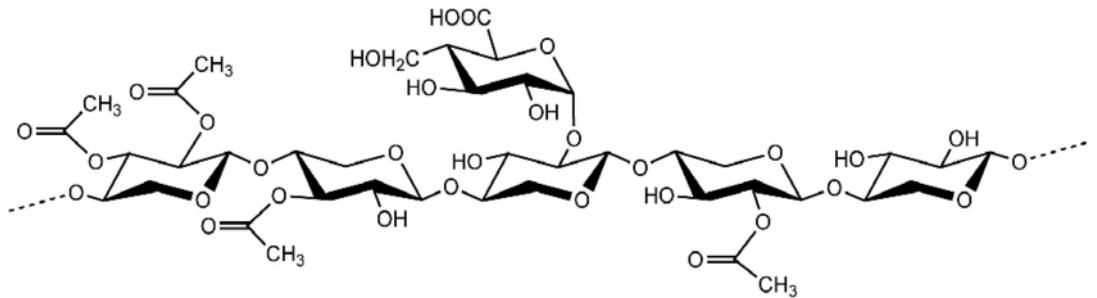
Selüloz, hidroksil gruplarının reaksiyona girmesiyle türevlerine dönüşebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda, inorganik ve organik asitlerle esterler, alkollerle eterler, bazlarla alkolatlar, asitlerle oksidasyon ürünleri, halojenürler, aminler ve bazı kompleksler oluşur (Marchessault & Sundararajan, 1983). Endüstri olarak, selüloz esterleri ve eterleri selülozun en önemli türevleridir. Öncelikle, alkali selüloz oluşturulması gerekir ki, bu türevler meydana gelebilsin. Fakat selülozun oksidatif reaksiyonları ve halojenürlerle oluşan türevler, kağıt hamurun ağartılması sırasında istenmeyen sonuçlar doğurur (Kırcı, 2001).

Selüloz, sıradan çözücülerde çözünmediğinden, selüloz türevleri oluşturulur. Bu türevlerin amacı, selülozu genel çözeltilerde çözünür hale getirmektir. Bu sayede, lif, film ve plastiklerin üretimi mümkün hale gelir. Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında, selüloz molekülündeki süstitüe grupları ortaya çıkarılır. Bu işlem sonucunda, selülozun fiziksel özellikleri de değişebilir. Selüloz türevlerinin endüstriyel kullanımı, süstitüe grupların ve süstitüsyon derecesinin etkisiyle belirlenir. Doğal olarak var olan süstitüe grupları veya eklenenler, selülozun mekanik ve fiziksel özelliklerini değiştirir. Ayrıca, ortalama molekül ağırlığı arttıkça, selüloz ve türevlerinin direnci de artar. Bu nedenle, molekül ağırlığı, selüloz türevlerinin endüstriyel kullanımını etkileyen bir faktördür. Ancak bu etkinin derecesi bir noktadan sonra azalma gösterecektir (Li et al., 2021). Selüloz polimeri ile lignin odunsu dokularda kristal mikrofibriler şeklinde bulunmaktadır. Bitkisel dokularda ise pektin ve proteinler ile birlikte olarak daha az lifli bir yapı oluşur.

2.2.3 Hemiselüloz

Hemiselüloz, bitki hücre duvarlarında selüloz ve lignin ile birlikte bulunan bir tür polisakkarittir. Ksiloz, mannoz ve arabinoz dahil olmak üzere çeşitli şekerlerden oluşan karmaşık bir karbonhidrattır. Hemiselüloz hem genç bitki hücrelerine yapısal destek sağlayan birincil hücre duvarlarında hem de olgun bitki hücrelerine ek destek sağlayan

ikincil hücre duvarlarında bulunur. Hemiselüloz, onu çeşitli uygulamalarda yararlı kılan bir dizi önemli özelliğe sahiptir. İyi bir diyet lifi kaynağıdır ve ürünlerin dokusunu ve viskozitesini iyileştirmek için gıda katkı maddesi olarak kullanılabilir. Biyoetanol ve diğer biyoyakıtları üretmek için fermente edilebildiğinden, biyoyakıt üretimi için bir hammadde olarak da kullanılabilir. Hemiselüloz, selüloz ve hemiselüloz liflerini bitkinin diğer bileşenlerinden ayıran hamurlaştırma adı verilen bir işlemle bitki materyalinden ekstrakte edilebilir. Çıkarılan hemiselüloz lifleri, biyoyakıtlar, gıda katkı maddeleri ve biyolojik olarak parçalanabilen plastikler için hammaddeler dahil olmak üzere çeşitli ürünlere işlenebilir. Hemiselüloz, daha sürdürülebilir malzeme ve ürünlerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir. Sürdürülebilir bir şekilde üretilebilen yenilenebilir bir kaynaktır ve çeşitli uygulamalarda yenilenemeyen ve biyolojik olarak parçalanamayan malzemelerin yerini almak için kullanılabilir. Ancak, hemiselüloz üretiminin potansiyel arazi kullanım çatışmaları ve sorumlu atık yönetimi ihtiyacı dahil olmak üzere çevresel ve sosyal etkilerini dikkate almak önemlidir. Bitki hücrelerinin çeperlerinde pektinler ve selüloz ile birlikte var olan bazı karmaşık karbonhidrat veya polisakaritlerin tümü hemiselüloz $[C_5(H_2O)_4]_n$ olarak adlandırılmaktadır. Hemiselülozlar 3 kısımda incelenmektedir. Bunlar ksilanlar, glikomannanlar, arabinogalaktanlardır. Arabinogalaktanlar suda çözünebilir özelliktedir. Bu nedenle genellikle özütlenebilir maddeler grubunda yer alır. Hemiselüloz, 5 karbonlu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ve 6 karbonlu heksoz şekerler (mannoz, glukoz, galaktoz gibi) ve şeker asitlerinden oluşan heterojen bir polimerdir. Selüloz'un aksine, hemiselüloz kimyasal olarak homojen bir yapıya sahip değildir. Hemiselüloz, heteropolisakarit bir yapıdadır. Hemiselüloz, farklı şeker ünitelerinin farklı şekillerde birleşmesiyle dallı bir yapıdadır.



Şekil 2.15 : Hemiselüloz molekülünün kimyasal yapısı.

Hemiseluloz neredeyse iki yüz farklı şeker biriminin kısa zincirler şeklinde birleşmesi ile oluşur. Toplam biyokütlenin %30-35'ini hemiselulozlar oluşturur. Hemiselulozun temel bileşeni ksilandır. Ksilani en çok içeren hemiselüloz yapılar sert

odunsu, glukomannanı içeren ise yumuşak odun hemiselülozu yapılarıdır. Dallanma kompozisyonu ve tekrarı ksilanın kaynağı ile ilişkilidir. Farklı kaynaklardaki ksilanların kompozisyonları farklılık gösterir. Bazı ksilan kompozisyonları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı ksilan kompozisyonları.

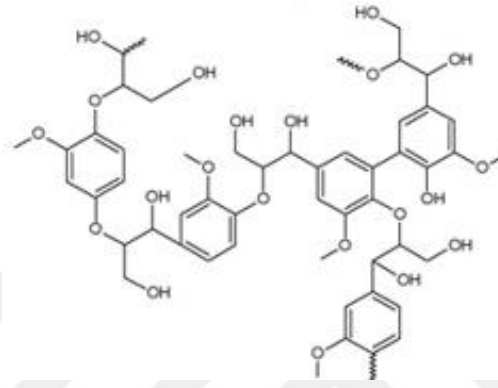
Ksilan Kaynakları	Ksiloz (%)	Arabinoz (%)	Glukoz (%)	Galaktoz (%)	Anhidrouronik Asit (%)	Mannoz (%)
Huş Ağacı	89,3	1	1,4	-	8,3	-
Mısır Lifi	48-54	33-35	-	5-11	-	-
Buğday Arabinoksilanı	65,8	33,5	0,3	0,1	-	0,1
Pirinç Kepeği	46	44,9	1,9	6,1	1,1	-

Mısır lifi ksilanı β -1,4 bağı ile bağlı ksiloz ünitelerinden oluşmuş kompleks heteroksilanlardan biridir. Mısır lifi ksilanı ayrıca yapısında % 3-6 oranında glukouronik asit içerir.

2.2.4 Lignin

Lignin $[C_{10}H_{12}O_3]_n$, bitkilerin hücre duvarlarında bulunan, selüloz ve hemiselüloz ile birlikte oluşan, kompleks bir aromatik polimerdir. Bitkilere mekanik destek ve koruma sağlayan, hücre duvarının bütünlüğünün korunmasına yardımcı olan yapısal bir bileşendir. Lignin, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol gibi çeşitli aromatik monomerler arasında kimyasal bağlar ile birleşerek oluşan bir polimerdir. Lignin oldukça karmaşık ve dinamik bir polimerdir. Ligninin yapısı ve özellikleri, bitki kaynağına ve üretildiği koşullara bağlı olarak değişir. Lignin genellikle S, G ve H olarak üç farklı türe ayrılır. Bu türler, Siringil (S), Guayasil (G) ve p-hidroksifenil (H) alkol birimlerinin farklı oranlarda kombinasyonlarını içerir. S lignin yumuşak ağaçlarda bulunur ve yüksek derecede metilasyon ve düşük derecede birimler arası bağlantılar ile karakterize edilir. G lignin sert ağaçlarda bulunur ve düşük derecede metilasyon ve yüksek derecede birimler arası bağlantılar ile karakterize edilir. H lignin bazı otlarda bulunur ve yüksek derecede birimler arası bağlantılar ve düşük derecede metilasyon ile karakterize edilir. Lignin, onu çeşitli uygulamalarda yararlı kılan bir dizi önemli özelliğe sahiptir. Hücre duvarındaki selüloz ve hemiselüloz liflerinin bağlanmasına yardımcı olan doğal bir yapıştırıcıdır ve ayrıca yakılarak ısı veya elektrik üretilebildiği için iyi bir enerji kaynağıdır. Lignin ayrıca suya, kimyasallara ve böceklerle karşı dayanıklı olması ve yüksek çekme dayanımına sahip olması nedeniyle inşaat, kağıt ve tekstil endüstrilerinde önemli bir malzemedir. Lignin, selüloz, hemiselüloz

ve lignin liflerini bitkinin diğer bileşenlerinden ayıran hamurlaştırma adı verilen bir işlemle bitki materyalinden ekstrakte edilebilir. Çıkarılan lignin lifleri, biyoyakıtlar, yapıştırıcılar ve kimyasallar için hammaddeler dahil olmak üzere çeşitli ürünlere işlenebilir. Lignin, daha sürdürülebilir malzeme ve ürünlerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir. Sürdürülebilir bir şekilde üretilebilen yenilenebilir bir kaynaktır ve çeşitli uygulamalarda yenilenemeyen ve biyolojik olarak parçalanamayan malzemelerin yerini almak için kullanılabilir. Bununla birlikte, sorumlu atık yönetimi ihtiyacı da dahil olmak üzere, lignin üretiminin çevresel ve sosyal etkilerini dikkate almak önemlidir.



Şekil 2.16 : Ligninin molekülünün kimyasal yapısı.

Lignin, diğer maddelerden farklı olarak benzen, aromatik karbonil ve kinon gibi gruplar içerir. Bu gruplar UV ışığını absorbe edebilir ve molekülleri uyarılmış hale getirebilir. Bu uyarılmış hale geçen moleküller, oksijenle reaksiyona girerek kromoforlar oluşturan reaktif radikaller üretebilir. Lignin, foto oksidasyon sonucunda bağlarının bozulmasına neden olur. Bu bozulma sonucunda depolimerizasyon ve aromatik grupların kromofor gruplar oluşarak sararmasına sebep olur (Heitner et al., 2016). Ayrıca, lignin hücreleri birbirine bağlayıcı özellik gösterir, bu sayede lignoselülozik hammaddelere mekaniksel ve fiziksel bazı özellikler kazandırır, sertlik ve hidrofobiklik gibi özellikler yer alır. Lignin, hidroksil grupları içermesine rağmen, selüloz ve hemiselülozlardan daha az higroskopiktir (Feofilova & Mysyakina, 2016). Lignin, termoplastik bir polimerdir ve yüksek sıcaklıkta yumuşayarak esneklik kazanır ve tekrar soğuduğunda sertleşir. Bu özelliği nedeniyle, orman ürünleri endüstrisinde özellikle lif levha üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Lignoselülozik malzemelerde lignin, iğne yapraklı ağaçların odunlarının %24-33'ünü ve yapraklı ağaçların odunlarının (guayasil-siringil lignini) %16-24'ünü oluşturmaktadır (Tsutsumi et al., 1995).

2.3 Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle Kullanımı Avantajları ve Dezavantajları

Biyokütle, enerji kaynağı olarak kullanılabilen organik maddedir. Ahşap, tarımsal atıklar, ormancılık kalıntıları ve organik atıklar gibi çok çeşitli malzemeleri içerir. Biyokütle, ısı, elektrik ve biyoyakıtlar dahil olmak üzere çeşitli enerji biçimlerine dönüştürülebilir.

Biyokütleyi bir enerji kaynağı olarak kullanmanın çeşitli avantajları vardır;

Yenilenebilirlik: Biyokütle, fotosentez ve ayrışmanın doğal süreçleri yoluyla yenilenebildiği için yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilir.

Karbon nötrlüğü: Biyokütle, karbon nötr bir enerji kaynağı olarak kabul edilir, çünkü biyokütlenin yanmasından kaynaklanan karbondioksit (CO₂) emisyonları, büyümesi sırasında biyokütle tarafından emilen CO₂ ile dengelenir.

Geniş kullanılabilirlik: Biyokütle yaygın olarak bulunur ve dünyanın birçok bölgesinde sürdürülebilir bir şekilde üretilir.

Çok Yönlülük: Biyokütle, ısı, elektrik ve biyoyakıtlar dahil olmak üzere çeşitli enerji biçimleri üretmek için kullanılabilir ve bu da onu çok yönlü bir enerji kaynağı yapar.

Kırsal kalkınma: Biyokütle üretimi, kırsal topluluklara ekonomik faydalar sağlayabilir ve yerel kalkınmayı destekleyebilir.

Biyokütleyi bir enerji kaynağı olarak kullanmanın bazı dezavantajları da vardır;

Arazi kullanım çatışmaları: Biyokütle üretimi, özellikle tarım veya ormancılık gibi başka amaçlar için kullanılacak arazilerde üretiliyorsa, bazen arazi kullanım çatışmalarına yol açabilir.

Taşıma: Biyokütlenin taşınması lojistik olarak zor olabilir ve sera gazı emisyonlarına katkıda bulunabilir.

Verimsizlik: Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi genellikle fosil yakıtların dönüştürülmesine göre daha az verimlidir ve bu da daha düşük enerji verimine neden olur. Ancak bu dezavantaj karbonizasyon prosesi ile avantaja dönüştürülebilir.

Hava kirliliği: Biyokütlenin yanması, insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olabilecek partikül madde ve uçucu organik bileşikler de dahil olmak üzere hava kirleticileri açığa çıkarabilir.

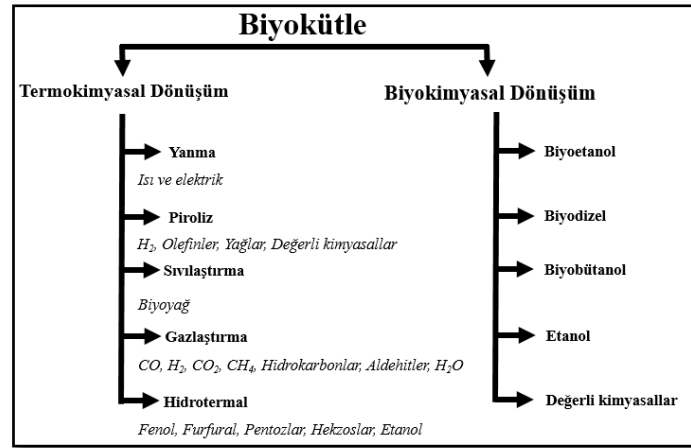
Sınırlı depolama: Biyokütle enerjisinin büyük ölçekte depolanması zor olabilir, bu da onu fosil yakıtlar gibi diğer kaynaklara kıyasla bir enerji kaynağı olarak daha az güvenilir hale getirir.

Tarih boyunca insanlık, doğrudan ve/veya dolaylı yöntemler ile biyokütleyi dönüştürerek yakıt olarak kullanmıştır. Doğrudan enerji kaynağı olarak kullanımı sırasında

kazanılan enerjinin verimini düşüren bazı yapısal özellikleri vardır. Bu özellikler lifli yapıda olması, yüksek nem içermesi, düşük enerji yoğunluğu, yüksek oksijen barındırması, nem tutması ve düşük kalorifik değerine sahip olmasıdır. Yaşanan teknolojik gelişmeler sayesinde biyokütlenin karbonizasyon, gazlaştırma, fermentasyon, transesterifikasyon ve anaerobik sindirim gibi farklı yollarla biyokömür, sentez gazı veya biyo yakıt gibi daha üstün enerji taşıyıcılarına dönüştürülmesi sağlanmıştır. Ham haliyle sahip olduğu dezavantajların iyileştirmesi yönünde büyük adımlar katedilmiştir (Vassilev et al., 2015). Biyokütle genellikle kimyasal üretiminde hammadde, elektrik-termal enerji, ulaşımda yakıt olarak kullanılmıştır. Biyokütle yakıt olarak üç formda kullanılabilir. Bunlar, katı (briket, pelet, kömür), sıvı (etanol, biodizel) ve gazdır (sentez gazı, biyogaz). Biyokütle için uygulamalar günümüzde halen gelişmeye ve hızlı bir biçimde artmaya devam etmektedir (Agbor et al., 2011; Tumuluru & Wright, 2010; Z. Wang et al., 2018).

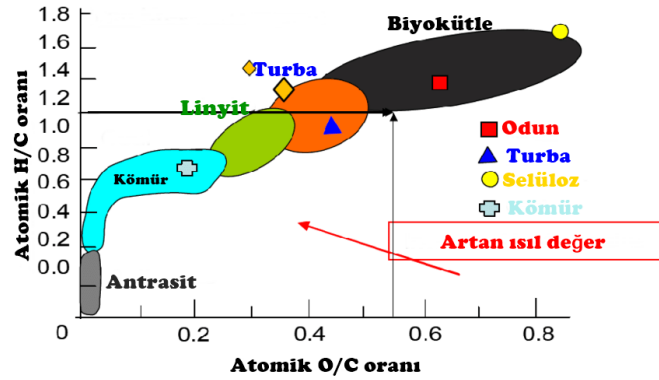
2.4 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

Biyokütlenin enerji potansiyelini elde etmek için kullanılan yöntemler arasında biyokimyasal ve termokimyasal dönüşümler yer alır. Bu yöntemler sayesinde, karbon ve hidrojen içeriği yüksek, yüksek ısıl değerli ve mevcut yakıtlara alternatif biyoyakıtlar elde edilebilir. Yüksek ısıl değer eldesinde, biyokütlenin nem ve oksijen içeriğinin düşük olması istenmektedir. Isıl değeri arttırmak için, oksijen ve su formunda olan bileşenlerin termal bozunması ya da enzimatik süreçlerle oksitlenip indirgenmesi gerekir. Biyokütlenin enerji potansiyelini elde etmek için kullanılan dönüşüm süreçleri, biyokimyasal ve termokimyasal süreçler olarak ikiye ayrılır (Şekil 2.17). Biyokütleler, biyokimyasal ve termokimyasal yöntemlerle muamele edilerek katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Ayrıca biyokütleden yakıtlar elde edilir. Bu yakıtlar; biyoetanol, biyodizel, biyogaz, pirolitik gaz gibi temel yakıtlar olabilir. Ayrıca gübre ve hidrojen gibi yan ürünlerin kazanımı da mevcuttur.



Şekil 2.17 : Biyokütle çevrim teknolojileri.

Termokimyasal dönüşüm için yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere 4 farklı proses uygulanmaktadır. Biyokimyasal dönüşüm 2 procesten oluşur. İlki çoğunlukla CH_4 ve CO_2 'den oluşan bir karışım ile biyogaz üretimi; ikincisi ise fermantasyon ile metanol üretimi olarak bilinmektedir. Biyokütle ve fosil yakıtların O/C ve H/C oranları bakımından kıyaslanması olan Van Krevlen diyagramı Şekil 2.18'de verilmiştir. Van Krevlen diyagramı katı, sıvı ya da gaz yakıtların O/C ve H/C oranlarına bağlı olarak gruplandırılmaları konusunda sınıflandırmanın yapıldığı temel bir diyagramdır. Bu diyagrama göre oranlar azaldıkça maddenin enerji içeriği artmaktadır (Peters et al., 2016).



Şekil 2.18 : Van Krevlen diyagramı (Qudaih et al., 2011).

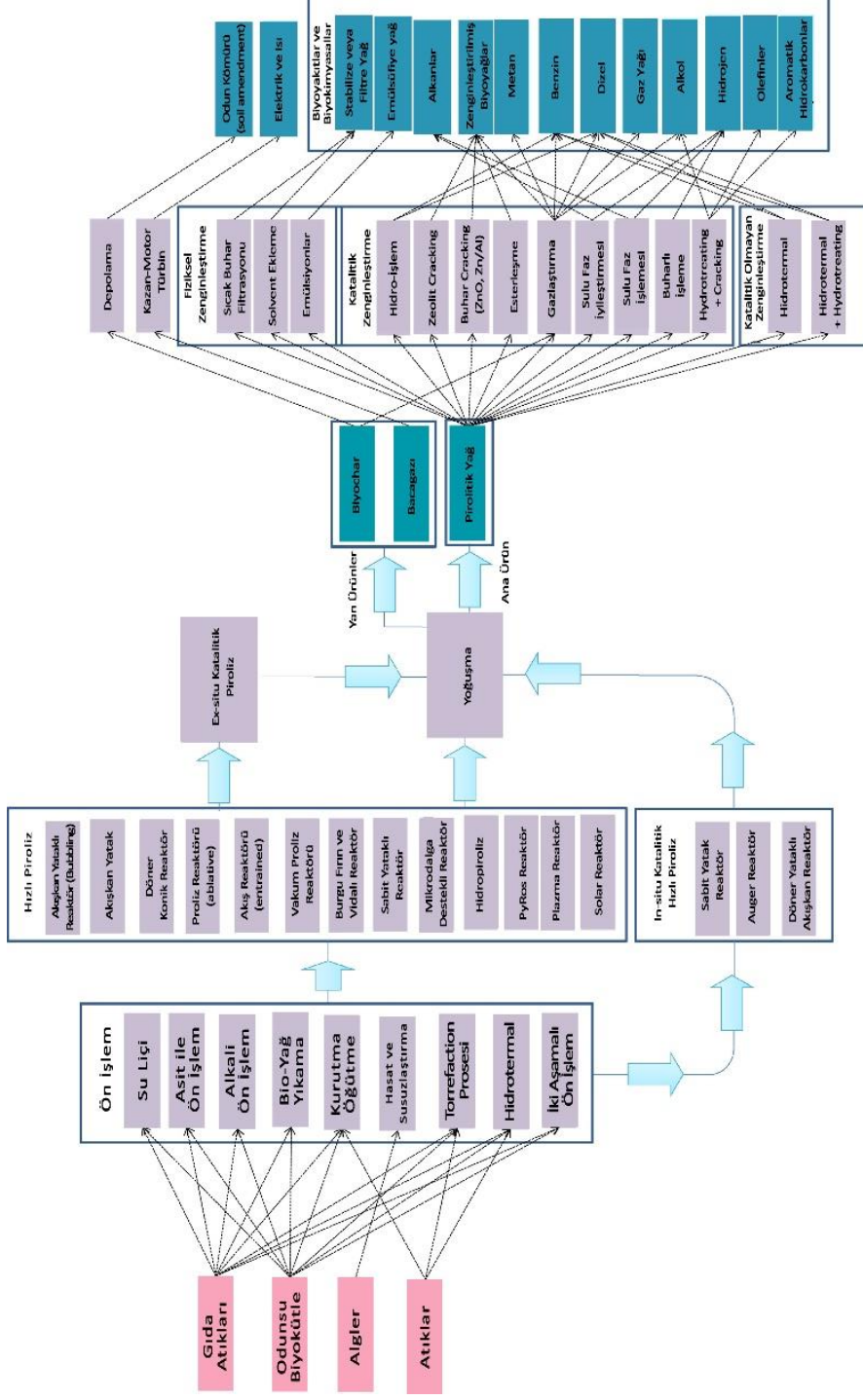
Biyokütle materyalden enerji üretimi için en yaygın uygulama, birleşik ısı ve güç (kojenerasyon) santralinde direk yakarak elektrik ve ısı enerjisi elde etme yöntemidir. Biyokütleden doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmiştir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında, akışkan yataklı sistemler alışılmadık yakma sistemlerinin yerlerini almaktadır. Hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakmak

olanaklıdır. Ancak, nem oranı yükseldikçe elde edilen ısıl değer de azalmaktadır. Biyokütle ısı ve buhar üreten kazanlarda direk olarak yakılarak, %20–30 verimlilikte elektrik üretebilmektedir.

Bazı atık türleri ve biyokütle kaynaklarından çevrim teknikleri ile elde edilen yakıtların uygulama alanları Çizelge 2.2 ve Şekil 2.19’da sunulmuştur.

Çizelge 2.2 : Biyoküteller ve uygulama alanları.

Biyokütle	Çevrim Yöntemi	Yakıt	Uygulama Alanı
Enerji Bitkisi	Yakma (Direkt)	Hidrojen	Isınma
Tarım Atıkları	Karbonizasyon	Etanol	Isınma ve Ulaşım
Hayvansal Atıklar	Fermantasyon ve Havasız Çürütme	Metan	Isınma
Bitkisel ve Hayvansal Yağlar	Esterleşme Reaksiyonu	Motorin	Isınma,Ulaşım ve Seracılık
Organik Çöpler	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar



Şekil 2.19 : Atık ve biyokütlelere uygulanan prosesler ve elde edilen ürünler.

Şekil 2.19 genel olarak farklı biyokütle türlerinin endüstriyel işlenmesine ait şema olup sonuç ürünlerin endüstriyel olarak kullanılan kimyasallar olması açısından önemlidir.

2.4.1 Termokimyasal dönüşüm teknolojileri

Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, biyokütlenin ısı dönüşümünü kullanarak enerji üretimini sağlar. Bu teknolojiler arasında piroliz (karbonizasyon), gazlaştırma ve katı halden sıvıya dönüştürme (liquefaction veya sıvılaştırma) gibi yöntemler yer alır. Termokimyasal dönüşüm süresince biyokütle, dehidrasyon, dekarboksilasyon, dekarbonilasyon, hidrojenasyon, depolimerizasyon, aromatisasyon ve izomerizasyon gibi çeşitli karmaşık reaksiyonlarla katma değerli ürünlere dönüştürülebilmektedir (R. Kumar et al., 2020). Piroliz, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda parçalanmasını sağlar ve bu süreçte katı biyokütlenin karbon, hidrojen ve oksijen gibi bileşenleri gaz haline geçer. Gasifikasyon ise, biyokütlenin oksijen veya su gazı ile düşük sıcaklıklarda reaksiyona sokulmasını sağlar ve bu süreçte biyokütle gaz haline dönüşür. Sıvılaştırma (Liquefaction) ise, biyokütlenin katı halinden sıvıya dönüştürülmesini sağlar. Bu teknolojilerin her birinin avantajları ve dezavantajları vardır ve hangi teknolojinin kullanılacağı, biyokütle kaynağının niteliği ve üretimin amacına göre değişebilir. Bir başka termal dönüşüm metodu ise hidrotermal karbonizasyondur. Hidrotermal karbonizasyon diğer yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Hidrotermal karbonizasyon (HTC) teknolojisi, biyokütlenin, yüksek basınç ve nispeten düşük sıcaklıkta, su veya karbon dioksit ile reaksiyona sokulmasını içeren bir süreçtir. Hidrotermal karbonizasyon ilk olarak 1970'li yılların başında keşfedilmiştir. Ancak, teknoloji ilk olarak 1980 yıllarının ortalarında ve 1990 yıllarının başında enerji üretiminde kullanılmaya başlamıştır. Literatürde ilk olarak 1990'ların başında yer almıştır. Bu teknoloji ile biyokütleden elde edilen ürünler arasında metan, katı karbon, sıvı karbon, hidrokarbonlar ve katı kükürt yer almaktadır. HTC teknolojisi günümüzde hala araştırma ve geliştirme aşamasındadır. Ancak potansiyel olarak biyokütlenin enerji üretimi, gübre üretimi, kimyasal üretim ve materyal üretimi gibi birçok alanda kullanılabilir.

2.4.2 Yakma (Doğrudan yakma)

Biyokütle doğrudan yakma prosesi, biyokütlenin enerji üretimi için doğrudan olarak yanmasını içeren bir süreçtir. Bu proses, biyokütle yakıtlarının (örneğin odun, mısır, patates, şeftali çekirdeği kabuğu gibi) doğrudan olarak bir yakıt olarak kullanılmasını veya ilk olarak katı halden sıvıya veya gaza dönüştürülmesi sonrası yanmasını içerir. Doğrudan yakma

prosesi, biyokütlenin ısı enerjisi üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu proses, yanma reaksiyonu sonucunda su buharı, CO₂ ve az miktarda NO_x ve SO_x gibi zararlı emisyonları içerebilir. Bu nedenle, biyokütle doğrudan yakma sistemleri çevre dostu yöntemlerle optimize edilmelidir. Yakma yöntemi, bilinen en eski yöntemlerdendir.

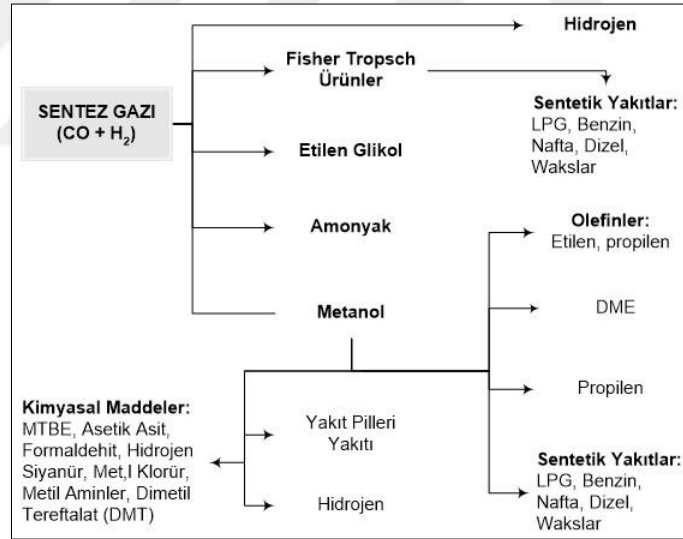
Biyokütlenin yapısında ihtiva ettiği yanabilir malzemelerin O₂ varlığında kimyasal reaksiyona girmesi sonucunda yanma olayı meydana gelmektedir. Bu kimyasal reaksiyon sonucunda ürün olarak karbondioksit, su buharı ve bazı metal oksitler oluşmaktadır. Yanma olayı, 800-1000°C sıcaklıklar arasında gerçekleşen ve nem oranı %50'nin altında olan biyoküteller için oldukça elverişlidir. Uygun reaksiyon koşullarında, biyokütlenin ve oksijenin stokiometrik oranları belirlenebilmektedir. Reaksiyon sonrasında reaktanlar tamamen tükenir ve ürün olarak karbondioksit ile su oluşumu meydana gelir. Normal koşullarda, biyokütle ve karbon ihtiva eden katı yakıtların çoğu için böyle bir yanma açığa çıkmaz. Normal koşullar altında biyokütle ile yeteri kadar oksijen yakıldığında, görünebilir radyasyon halinde bir alev oluşumu gözlenir. Termodinamik veriler vasıtasıyla adyabatik ve reversibl koşullar altında yanma ürünlerinin oluştuğu teorik sıcaklıkları hesaplamak mümkündür. Yüksek nem oranı ve fazla hava, teorik alev sıcaklığını ciddi oranda düşürür. Bu nedenle, yakıtın kurutulması ve fazla hava miktarının azaltılması, en yüksek alev sıcaklığına ulaşmak için gerekli olan işlemlerdendir. Ayrıca, yanma olayları genellikle adyabatik değildir ve gerçek alev sıcaklığı, teorik alev sıcaklığından daha düşüktür. Fosil yakıtlar, biyokütle ve diğer katı yakıtlar gibi katı yakıtların yanması konusunda yapılan birçok araştırma literatürde mevcuttur.

2.4.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle türlerinin yüksek sıcaklıklarda (300-1000°C sıcaklık) parçalanarak gaz haline dönüştürülmelerini içeren bir prosesdir. Ayrıca karbonmonoksit (CO) ve metandan (CH₄) oda sıcaklığında kondense edilebilir çok sayıda bileşiğin elde edildiği genel bir prosestir. Bunların dışında hammaddelerin karbonizasyonu sonucunda oluşan nihai gazlar; karbon dioksit (CO₂), hidrojen (H₂), etan (C₂H₆) ve etilen (C₂H₄) gibi düşük karbon sayılı hidrokarbonlardır. Bununla birlikte propan (C₃H₈), amonyak (NH₃), azot oksitler (NO_x) ve kükürt oksitler (SO_x) gibi diğer gazların küçük miktarları ve düşük karbon sayılı alkoller de meydana gelmektedir. Sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, tanecik boyutu ve maddenin yapısına bağlı olarak çıkan gazların bileşimi değişebilmektedir. Hammaddelerin karbonizasyonu sonucunda, karbonil (C=O) ve karboksil (COO) gruplarının ayrışma ve reformasyonu ile CO₂ ve CO birincil ürünleri meydana gelmektedir (Söyler, 2018). Başta CH₄

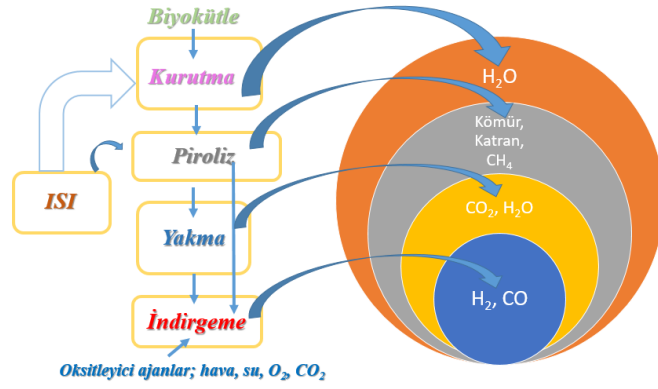
olmak üzere hafif hidrokarbonlar, zayıf bağlanmış metoksil ve metilen gruplarının bozunmasıyla ve oksijenli bileşiklerin ikincil bozunmasıyla oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda aromatik C₄C ve C-H ikincil bozunumu ve reformasyonu H₂ gazını oluşturmaktadır. Hidrojen üretimi, ısı artırılarak ve/veya katalizörler eklenerek iyileştirilebilir. Pirolitik gazın pratik kullanımından önce toz aerosol, katran, buhar, buharlaştırılmış ağır metaller, HCN, H₂S ve NH₃ gibi istenmeyen bileşenleri azaltmak ya da ortadan kaldırmak için bazı ek işlemlere gereksinim vardır (Söyler, 2018). Bununla birlikte kimya endüstrisindeki Fisher Tropsch, Oxo ve Sasol proseslerine hammadde açısından düşünüldüğünde gazlaştırmada saflaştırma sistemleri olmak zorundadır.

Biyokütle gazlaştırılması hem yaş hem de kuru biyokütle için uygulanan termokimyasal bir teknolojidir. Kuru biyokütle genellikle piroliz edilir. Daha sonra elde edilen kondensat aşırı ısıtılır. Sıcak yağa su püskürtülmesi ile kömür gazlaştırmada olduğu gibi gazlaştırma gerçekleştirilir ve çok değerli olan sentez gazı elde edilir. Elde edilen sentez gazı ile Şekil 2.20’de verilen değerli kimyasal ürünler Fisher Tropsch, Sasol ve Oxo prosesleri ile elde edilmektedir.



Şekil 2.20 : Sentez gazı ürünleri.

Yaş biyokütle ise yüksek basınçta (>220 atm) ve yüksek sıcaklıklarda (>300°C) ısıtılınca gazlaşır. Bileşenin yüzdesi, kullanılan biyokütlenin ve teknolojinin türüne göre değişir. Bu işlem sırasında, kuru biyokütle ile yine benzer şekilde yaş biyokütle su buharı ile tepkimeye girerek CO, H₂ ve CH₄ gibi gazlar üretir. Yaş hammadde, kurutulmuş hammadde ile kıyaslandığında %40 oranında daha yüksek H₂ gazı verimi ve gaz içeriği oluşturmaktadır.

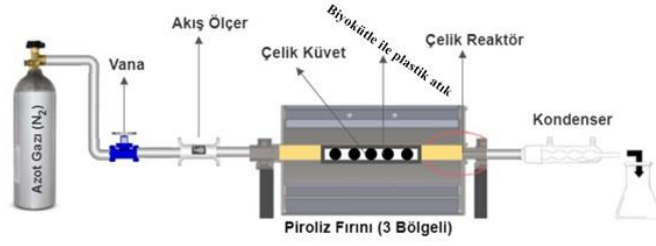


Şekil 2.21 : Gazlaştırma teknolojisi.

Gazlaştırma prosesi, kükürt içeriği nedeniyle doğaya zararlı etkileri minimal olan bir yöntemdir. Gazlaştırma prosesinde biyokütle, parçacıklara ayrılarak yanma odasında kum ile birlikte hava verilerek yukarı yönde itilir ve akışkan yataklı sistemde yanar. Biyokütle, hava akımı sayesinde parçacıklara ayrılarak kolaylıkla akışkan gibi hareket ettirilir. Yanma odasında kum ile birlikte hava verilerek yukarı yönde itilir ve karışımdaki biyokütlenin bir kısmı yakılarak kumun 650-850°C sıcaklıkları arasında ısıtılır. Gazlaştırma prosesinde, yüksek sıcaklıklar altında karbon içeren biyoküteller parçalanarak gaz haline dönüştürülür. Bu kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan gazlar, zararlı maddelerin siklon ayırıştırıcı içinden geçirilmesiyle temizlenir. Bu gaz, jeneratör gazı, gen gazı veya odun gazı olarak adlandırılır. Bu gaz, düşük enerjiye sahip olmasına rağmen, türbinlerde veya motorlarda ısı ve güç üretiminde kullanılabilir. Tarım atıkları, gıda işleme endüstrisi atıkları ve orman endüstrisi atıkları gibi biyokütle kaynakları gazlaştırma işlemi için kullanılabilir. Son yıllarda, sürekli besleme olanaklı olan akışkan yataklı sistemler kullanılırken, sabit ve devamlı karıştırmalı sistemler de mevcuttur. Yakıt verimi %85-90 arasındadır ve gazlaştırma işlemi oksidasyon, karbonizasyon, karbonlaştırma ve indirgenme olarak dört safhada gerçekleşmektedir.

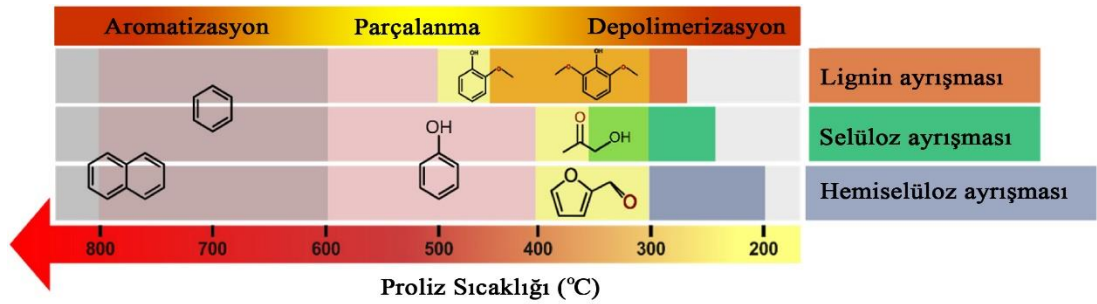
2.4.4 Karbonizasyon (Piroliz)

Karbonizasyon; biyokütle yapısında bulunan makromoleküler organik yapının yapısal düzenlemeye uğratarak karbon oranı yüksek yapıya dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Karbonizasyon (piroliz) işleminde biyokütle, inert bir atmosferde (oksijensiz ortam) 300–1000°C (veya daha yüksek) aralığındaki sıcaklıklara maruz bırakılarak yapılmaktadır (Uddin et al., 2018). Bu termokimyasal süreç, biyokütleyi ana ürün olarak biyo-yağa ve yan ürünler olarak sentez gazına ve biyokömüre dönüştürmektedir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 : Karbonizasyon proses fırını.

Biyokütlenin piroliz süreci oldukça karmaşıktır ve birçok reaksiyonu içerir. Ayrıca yüzden fazla ürünün oluşumuna yol açar. Bir piroliz reaktör sisteminde katı kimyası, sıvı difüzyonu, gaz fazı kimyası, ısı ve kütle transferi gerçekleşmektedir (Mettler et al., 2012). Biyokütlenin termal dönüşümünde meydana gelen mekanizmalar Şekil 2.23’de verilmiştir. Şekil 2.23 incelendiğinde biyokütleyi oluşturan lignin, selüloz ve hemiselülozun sırasıyla depolimerizasyon, parçalanma (fragmentation) ve aromatisasyon gibi aşamalara uğradığı görülmektedir. Bununla birlikte 300-400°C sıcaklıklarda furfural, 300-350°C sıcaklıklarda organik karboksilik asitler, 300-500°C sıcaklıklar arasında dallanmış benzen türevleri (metil benzen, etil benzen gibi), 500°C sıcaklıkta parçalanma ürünü olarak zayıf asit olan fenol (hidroksi benzen), 700°C sıcaklıkta benzen ve yaklaşık olarak 800°C sıcaklıkta naftalin gibi yapıları oluşturduğu görülmektedir.



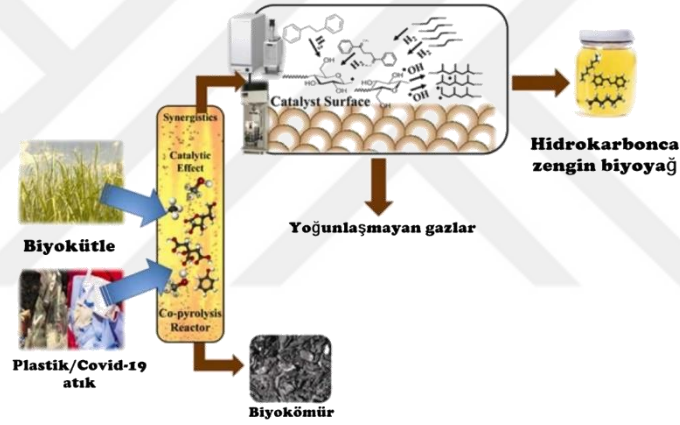
Şekil 2.23 : Biyokütlenin termal bozunmasındaki işlemler.

Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren hızlı ya da flaş piroliz olarak ikiye ayrılabilir (Patel et al., 2020). Yavaş piroliz; 200-600°C sıcaklık aralığında ve çok düşük ısıtma hızında, flaş piroliz; 1050-1300°C gibi yüksek reaksiyon sıcaklık aralığında ve çok yüksek ısıtma hızında gerçekleşmektedir. Biyokömür üretimine genellikle yavaş piroliz uygulanmaktadır. Piroliz işleminin umut verici özelliklerine rağmen biyo-yağ mevcut içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanılamamaktadır. Çünkü biyo-yağ, yüksek viskozite/yoğunluk, düşük ısı değeri, yüksek pH değeri, zayıf kararlılığı, yüksek oksijen/su

içeriği ve geleneksel sıvı yakıtlarla karışmazlığı nedeniyle içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanılamamaktadır (R. Kumar et al., 2020). Buna göre, biyo-yag çeşitli arıtma teknolojileri kullanılarak yükseltilmelidir. Bu teknolojiler damıtma, hidro-işlem, katalitik kraking ve emülsifikasyon işlemleridir. Bununla birlikte, biyo-yag iyileştirmesi çok karmaşık bir süreçtir ve biyoyakıt üretim maliyetlerini arttırmaktadır.

2.4.5 Farklı bileşimdeki karışımların karbonizasyonu

Farklı bileşimdeki karışımların karbonizasyonu, hammadde olarak iki ya da daha fazla malzeme içeren prosesleri kapsamaktadır. Birlikte karbonizasyon (piroliz) mekanizmalarıyla geleneksel karbonizasyonun neredeyse aynı olduğu bilinmektedir. Temel olarak bu proses, çalışma sıcaklıkları altında ve inert (oksijensiz) ortamda kapalı bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 : Biyokütle ve plastik atıkların birlikte piroliz işleminin şeması (Ansari et al., 2021).

Atık polimerler ve biyokütlenin birlikte karbonizasyonu en sık kullanılan yöntemlerden biridir (Burra & Gupta, 2018; Sun et al., 2021; Yao et al., 2022). Çünkü atık polimerlerdeki hidrojenin biyokütleye aktarılması pirolitik sıvı özelliklerinin gelişmesine katkı sağlamaktadır. Birçok araştırma, birlikte pirolizle pirolitik sıvının veriminin artması, kalorifik değerinin azalması, su içeriğinin azalması gibi özelliklerinin geliştiğini kanıtlamıştır. Ayrıca, birlikte piroliz üretim maliyetinin düşürülmesine yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte atık yönetiminde bazı sorunları da çözmeye yardımcı olmaktadır. Bunun sebebi proses süresince farklı malzemelerin reaksiyonundan kaynaklanan sinerjik etkidir. Pozitif veya negatif sinerji bileşenlerin türüne, piroliz süresine, temasına, sıcaklığa ve ısıtma hızına, oluşan uçucuların uzaklaştırılmasına veya dengesine, çözücülerin, katalizörlerin ve hidrojen vericilerinin eklenmesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Ayrıca birlikte pirolizin diğer önemli etkisi

ise hammadde olarak daha fazla atık tüketildiği için atık hacmini büyük ölçüde azaltmaktadır. Birlikte piroliz, atık azaltımı üzerinde önemli etkisi olduğu için atık yönetimi prosedürü olarak önerilmektedir. İhtiyaç duyulan depolama alanlarında azalmaya, atık arıtma maliyetlerini düşürmeye ve çevresel problemlerin çözümü gibi ilave yararları bulunmaktadır (Söyler, 2018).

Piroliz işleminde katalizörlerin kullanılması, ürünlerin dağıtımını tasarlamak, yoğunlaştırma ve yeniden buharlaştırmayı içeren maliyetli ön yükseltme işlemlerini atlamak için etkili bir yaklaşım yöntemidir. Katalitik piroliz işlemi, paha biçilmez kimyasallar ve yüksek kaliteli biyo-yağ üretebildiğinden, biyokütle pirolizini ticarileştirmek için de etkili bir yöntem olarak tercih edilmektedir (Dai et al., 2020). Biyokütlenin katalitik piroliz işleminde, ucuz katalizörler ticarileştirmenin yolunu açabilecek potansiyele sahiptir (Mendes et al., 2016). Katalitik piroliz in-situ veya ex-situ modlarında gerçekleştirilebilir. Yerinde katalitik pirolizde, uygulanan katalizör aynı reaktör içindeki biyokütle ile doğrudan temas etmektedir (S. Wang et al., 2017). Yerinde katalitik piroliz işlemi, kömür üretimini destekleyen repolimerizasyonu azaltırken, çatlama reaksiyonunu ve makromolekül ayrışmasını yoğunlaştırır. Oksijenli bileşiklerin istenen hidrokarbona dönüştürülmesi, yerinde katalitik pirolizin bir başka avantajıdır.

Karbonizasyon (piroliz), organik bir hammaddenin oksijensiz bir ortamda, yüksek sıcaklık (400- 600°C) ve atmosferik basınçta, katalizör kullanılarak ya da kullanılmadan katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz, yakma veya gazlaştırma proseslerinde ilk adım olarak kabul edilmektedir. Karbonizasyonun en yaygın olarak kullanıldığı alanlar arasında enerji, metalurji, cerrahi, ahşap işleme sektörleri yer almaktadır. Örneğin, metalurjide, karbonizasyon ile metal malzemelerin sertliği ve dayanıklılığı artırılır. Ahşap işleme sektöründe ise, ahşap malzemelerin ömrünü uzatmak için kullanılır. Enerji sektöründe karbonizasyon, kömürün sıcaklık ve basınç altında karbon içerikli hale getirilmesiyle elde edilen kokas oluşumunu içermektedir. Bu süreçte kömürde bulunan diğer bileşenler arasında su ve katı organik maddeler gaz haline geçer ve yanmada daha iyi hale gelir. Burada bahsi geçen kokas, enerji üretiminde yaygın olarak kullanılan bir kaynaktır. Kömürün karbonizasyonu sonucu oluşan kokas, yüksek enerjili bir gazdır ve rafinerilerde, fabrikalarda ve elektrik santrallerinde enerji üretmek için kullanılır. Kokas, çeşitli türleri içermektedir. Bunlar arasında, metan, etan, propan, butan ve diğer hidrokarbonlar bulunur. Kokasın metan içeriği yüksek olan türleri, doğal gaz olarak adlandırılır. Kokas enerji üretiminde ve ısıtma amacıyla kullanılır. Kokasın üretimi, kömürün karbonizasyonu sonucu

gerçekleşir ve kokasın üretiminde kullanılan kömürün cinsine ve kalitesine göre değişebilir. Kömürün yüksek kaliteli olan türleri daha yüksek kokas üretimine neden olur.

Ayrıca, karbonizasyon, diğer malzemelerin özelliklerini değiştirmek için de kullanılabilir. Örneğin, plastiklerin karbonizasyonu ile plastiklerin dayanıklılığı artırılır ve daha az yanıcı hale gelir.

Sonuç olarak karbonizasyon, malzeme içerisindeki organik bileşenlerin karbon içerikli hale getirilmesi olarak tanımlanır ve metalurji, cerrahi, ahşap işleme ve enerji sektörü gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Malzemelerin sertliği, dayanıklılığı, ömrü ve yanıcılık özellikleri gibi özelliklerini değiştirmek amacıyla kullanılır. Bu işlem oksijensiz ortamda 650-900°C sıcaklıkta gerçekleşir ve basınç 0,1-0,5 MPa arasında değişebilir. Bu bozunma sonucunda, malzemelerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları meydana gelir ve bunun sonucunda katı, sıvı ve gaz fazlardaki ürünler elde edilir. Bu ürünler arasından sıvı olanı biyoyağ, katı olan ürün ise biyoçardır. Isıl işlem sonucunda metan (CH₄) ve hidrojen (H₂) gibi gazlar, organik maddelerden ise petrol ve türevlerine benzer bir yapı oluşur. Karbonizasyon işlemini gerçekleştirmek için farklı yöntemler mevcuttur. Ürünlerin miktarı ve özellikleri, kullanılan metoda, sıcaklığa, ısıtma hızına, hammadde parçacık boyutuna ve hammaddeye bağlıdır. Biyokütlenin parçalanması, ürünlerin verimliliğini ve ısınma oranlarını artırarak, işlemin verimini yükseltmektedir. Karbonizasyon işlemi, yavaş ve hızlı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Yavaş yöntem, atık kok elde etmek için kullanılırken, hızlı yöntem ise sıvı ürün elde etmek için kullanılır. Hızlı karbonizasyon yöntemi ile elde edilen sıvı ürünler elektrik üretimi için kullanılırken, oluşan katı ürünler ise endüstriyel ve evsel amaçlar için karbonca zengin bir yakıt olarak kullanılır. Karbonizasyon işlemi sonucunda oluşan gaz ürünleri H₂, CO, CO₂ ve H₂O içerir.

2.4.6 Sıvılaştırma

Biyokütle sıvılaştırma, biyolojik materyallerin (örneğin, bitkisel atıklar, mikroorganizmalar vb.) enerjiye dönüştürülmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem, biyolojik materyallerin sıvı hale getirilmesini içerir ve genellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir. Sıvılaştırma işlemi, düşük işlem sıcaklıklarında (500-600°C) ve yüksek proses basınçlarında (5-20 MPa) hidrokarbonlaştırma işlemi olarak gerçekleştirilir. Sıvılaştırma, bu sıcaklık ve basınç koşulları ile karbonizasyon işleminden ayrılır. Sıvılaştırma prosesi ile biyokütleden yağ elde edilir. Bu yağların enerji içeriği yüksektir, kolayca depolanabilirler ve ayrıca başka kimyasal ve yakıtların üretilmesi için kullanılabilirler.

Biyokütle sıvılaştırma işlemi, çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. En yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında, termal sıvılaştırma, hidroliz ve kimyasal sıvılaştırma vardır. Termal sıvılaştırma, biyolojik materyallerin yüksek sıcaklıkta parçalanmasını içerir. Bu parçalanma, malzemenin sıvı hale getirilmesini sağlar. Hidroliz, biyolojik materyallerin suda parçalanmasını içerir. Kimyasal sıvılaştırma ise, biyolojik materyallerin kimyasal maddelerle parçalanmasını içerir.

2.4.7 Hidrotermal karbonizasyon

Hidrotermal işlemde, sıvı ortamda (çoğunlukla su veya diğer organik çözücüler) 200 ile 400°C arasında değişen sıcaklıklarda ve daha yüksek basınçlarda (5–35 MPa) gerçekleştirilmektedir. Bu termokimyasal işlemin ana ürünü, pirolitik yağdır (biocrude oil). Hatta bazı katı, gaz ve sulu ürünler çalışma koşullarına ve biyokütle bileşimine bağlı olarak üretilmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi, kurutma gibi ön işlemleri gerektirmediğinden ıslak biyokütle hammaddeleri için uygundur (Haarlemmer et al., 2016). Bu işlemde, organik malzeme su içinde ısıtılır ve basınçlandırılır. Burada organik bileşenler hidrojen ve karbondioksit gibi kimyasallarla reaksiyona girerek, katı, sıvı ya da gaz fazda karbon içeren ürünleri oluşturan kimyasal bir reaksiyon başlatır. HTC'nin temel avantajı, ıslak ve düşük dereceli hammaddeleri biyokömür, biyokrude yağı ve syngaz gibi katma değerli ürünlere dönüştürebilmesidir. Ek olarak, HTC organik atıkların geri kazanılması için de kullanılabilir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi tipik olarak bir çelik reaktörde, 150-300°C arasındaki sıcaklıklarda ve yaklaşık 20-30 bar basınç aralığında gerçekleşir. Reaksiyon üç temel aşamaya ayrılır. İlk aşama olan hidrolizde, organik maddenin daha küçük moleküllere ayrıldığı, ikinci aşama olan organik asitlerin oluştuğu asidogenez ve üçüncü olan aşama biyokömür, biyokrude yağı ve syngazlar gibi nihai ürünlerin oluştuğu solventogenez oluşumudur.

HTC tarafından üretilen biyokömür, toprak değişikliği olarak kullanılabilen ve aynı zamanda enerji üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilen kararlı, yüksek karbonlu bir katıdır. HTC tarafından üretilen biyokrude yağı fosil ham petrole benzer ve biyoyakıt ve kimyasalların üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilir. HTC tarafından üretilen syngazlar, kimyasalların ve yakıtların üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilen karbonmonoksit ve hidrojen karışımıdır. HTC hala nispeten yeni bir teknolojidir. Bu teknolojiye süreç verimliliğini ve ürün verimlerini iyileştirmeyi amaçlayan birçok araştırma ve geliştirme çabası vardır. Ayrıca HTC'nin çevresel etkisi ve tarımda biyokömür kullanımı hakkında da araştırmalar halen devam etmektedir.

Genel olarak, hidrotermal karbonizasyon, atık malzemelerin ve lignoselülozik biyokütlenin biyoyakıt, biyokömür ve syngas gibi katma değerli ürünlere dönüştürülmesi ve organik atık ve kanalizasyon çamurunun tedavisi için umut verici bir teknolojidir. Ayrıca sera gazı emisyonlarının azaltılmasına ve iklim değişikliğinin azaltılmasına katkıda bulunma potansiyeline sahiptir.

2.5 Polimer Endüstrisi ve Atık Polimerler

Polimer endüstrisi, plastikler, elyaflar, kauçuk ve reçineler dahil olmak üzere çok çeşitli polimerik malzemeler üreten geniş ve çeşitliliğe sahip bir sektördür. Polimerler, paketleme, inşaat, otomotiv, elektronik ve tıbbi cihazlar dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Atık polimerler, polimer ürünlerin üretimi, işlenmesi ve bertaraf edilmesinden meydana gelir. Atık polimerlerin yönetimi önemli bir çevre sorunudur. Çünkü yanlış imha, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Atık polimerleri yönetmenin, geri dönüşüm, enerji geri kazanımı ve çöplükte bertaraf etme dahil olmak üzere çeşitli yolları vardır. Geri dönüşüm, işlenmemiş malzemelere olan talebi azaltabileceği ve sera gazı emisyonlarını azaltabileceği için atık polimerleri yönetmek için yaygın bir yöntemdir. Bununla birlikte, polimer türleri farklı özelliklere sahip olduğundan ve farklı geri dönüşüm süreçleri gerektirebileceğinden, geri dönüşüm zor olabilir. Enerji geri kazanımı, atık polimerleri yönetmek için başka bir seçenektir. Enerji geri kazanımı, ısı veya elektrik üretmek için atık polimerlerin yakılmasını içerir. Enerji geri kazanımı, atık polimerleri bertaraf etmenin etkili bir yolu olsa da, hava kirliliği gibi olumsuz çevresel etkileri de vardır. Çöplükte bertaraf, atık polimerleri yönetmenin yaygın bir yöntemidir, ancak sürdürülebilir bir çözüm değildir. Düzenli depolama alanları, güçlü bir sera gazı olan metan için önemli bir kaynaktır ve atık polimerlerin bir depolama alanında parçalanması yüzlerce yıl alabilir. Genel olarak, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri azaltmak için atık polimerleri çevreye duyarlı bir şekilde yönetmek önemlidir. Bu, daha sürdürülebilir malzeme ve süreçlerin kullanılması yoluyla atık polimer üretiminin azaltılmasının yanı sıra etkili geri dönüşüm ve atık yönetimi programlarının uygulanmasını içerebilir.

COVID-19 salgınının polimer endüstrisi ve atık polimer üretimi üzerinde önemli bir etkisi olmuştur. Kişisel koruyucu ekipman (PPE) ve eldiven (nitril bütadien kauçuk), maske (polipropilen), ıslak mendil (polietilen) gibi belirli polimer ürün türlerine olan talebin artması, polimer üretimi ve atığın artmasına neden olmuştur. Aynı zamanda azalan

ekonomik aktivite ve işletmelerin kapanması, otomotiv ve inşaat malzemeleri gibi bazı polimer ürünlere olan talebin azalmasına neden olarak stok fazlası ve israfa neden olmuştur. COVID-19 salgını sırasında atık polimerlerin yönetimi, atık yönetim sistemleri ve tedarik zincirlerindeki kesintiler nedeniyle zorlu olmuştur. Bazı durumlarda, azalan kapasite veya belirli atık türlerinin işlenmesine öncelik verilmesi gereği nedeniyle geri dönüşüm tesislerinde bir atık polimer birikimi olmuştur. Artan atık polimer üretimine ek olarak, COVID-19 salgını da sürdürülebilir malzemelerin ve atık yönetimi uygulamalarının önemini vurgulamıştır. Tek kullanımlık kişisel koruyucu donanımına (KKD) olan talep, tek kullanımlık plastik ürünlerin artan kullanımının çevresel etkileri hakkında endişelere yol açmaktadır. Bu, yeniden kullanılabilir KKD ve biyolojik olarak parçalanabilen plastikler gibi daha sürdürülebilir malzemelerin kullanımını teşvik etme ve polimerlerin geri dönüşümünü ve atık yönetimini iyileştirme çabalarına yol açmıştır. Genel olarak, COVID-19 salgını, daha sürdürülebilir malzemeler ve uygulamalar kullanarak atık oluşumunu azaltmanın önemi de dahil olmak üzere, atık polimerlerin etkili ve sürdürülebilir yönetimine olan ihtiyacı vurgulamıştır.

Artan endüstrileşme ve şehirleşme ile birlikte polimer kullanımı ve dolayısıyla atık miktarı hızla artmaktadır. Bu artış 2017 yılı verilerine göre 4,9 milyar ton ve 2050 yılı için 12 milyar ton olarak öngörülmektedir. Polimerik atıkların geri kazanımı tek başına ve/veya diğer bileşenlerle karıştırılarak (biyokütle, kömür vb.) katalitik ve/veya katalitik olmayan koşullarda büyük önem taşımaktadır. Geri kazanımda gerek enerji üretimi gerekse hammadde üretimi ön plana çıkmaktadır.

2.6 COVID-19'un Çevre Üzerindeki Dolaylı Etkileri

COVID-19 pandemi sürecinde, ülkeler virüsün yayılmasını önlemek için tedbirler alırken, virüsün çevre üzerindeki dolaylı etkileri göz ardı edilmiştir. Yapılan ilk çalışmalar, pandemi sürecinde alınan tedbirlerin çevre üzerinde pozitif dolaylı etkilerine işaret etmiştir. Bu etkiler, enerji tüketimi ve sera gazı salımlarında azalma, hava kalitesinde artış, gürültü kirliliğinde azalma, ev tipi gıda atığı miktarında azalma, yaban hayvanların ticaretinde küresel azalma, orman tahribatında azalma, yüzey suyu kalitesinde artış gibi alanlarda görülmüştür. Bu süreçte ne yazık ki çevre ve ekosistem için pozitif olmayan etkiler de saptanmıştır. Bu etkiler yakma ve depolama oranlarının artmasıyla atık geri dönüşümünde azalma, iç mekân hava kalitesinde düşüş, tıbbi atık miktarında artış, ev ve dış ortamlarda tehlikeli kimyasal maddelerle yapılan dezenfeksiyon rutinlerinde artış, dezenfektan

kullanımı nedeniyle doğal ekosistemler için ekolojik riskin artması gibidir. Ancak gelinen noktada olumsuz etkilerinin daha fazla olduğu açıktır. Kısa bir süre için sera gazı yoğunluğu azalmış olsada pandemi bitimi ile bu yoğunluk hızla artmıştır. Ayrıca hijyen ürünlerinden nitril eldiven, maske, ıslak mendil, dezenfektan şişesi gibi polimerik ürünlerin kullanımı hadsafhaya çıkmıştır. Bu durum ne yazık ki polimer atık miktarını ciddi oranda arttırmıştır.



Şekil 2.25 : Polimer atıklar.

Polimer atıkların çevre ve ekosistemlere oldukça fazla zarar verdiği bilinen bir gerçektir. Günümüzde hala pandemi ve salgın hastalıkların devam etmesi, salgının çevre üzerindeki etkilerinin ihmal edildiği süreçte polimer atık problemi devam edecektir. Maske, eldiven ve ıslak mendil gibi tek kullanımlık polimerik ürünler, doğa ve ekosistem için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Sivil toplum kuruluşlarından edinilen bilgiye göre, dünya genelinde her yıl yaklaşık 300 milyon ton polimer üretilmektedir ve bunun 8 milyon tondan fazlası denizlere ulaşmaktadır. Dünya okyanuslarında yaklaşık 5 trilyon plastik parça yüzmektedir. Nehirler aracılığıyla taşınan plastik atıkların yıllık katkısının tahmini miktarı 1.2-2.4 milyon ton arasındadır. Bu, deniz ekosistemlerini ciddi bir şekilde tehlikeye atmaktadır. Gelişigüzel kullanım ve atıkların kötü yönetimi, plastiklerin çevreyi yaygın şekilde kirletmesine yol açmıştır. Bu durum hâlihazırda var olan polimer atık sorununu daha da arttırmıştır.

Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), sağlık uzmanları için aylık KKD ihtiyacını 89 milyon tıbbi maske, 76 milyon eldiven ve 1,6 milyon gözlük olarak tahmin etmiştir. Environmental Science and Technology dergisinde yayımlanan bir makaleye göre, Covid-19 salgınının bir şexsonucu olarak dünya çapında her ay tahminen 194 milyar tek kullanımlık maske ve eldiven kullanılmıştır (Prata et al., 2020). Bu rakama göre günlük maske tüketimi 6,47 milyar adet olup dünya nüfusu 8 milyar alındığında kişi başına günlük 0,81 adet maske tüketimi söz

konusudur. Dünya çapında benzer bir tüketim, 8 milyarı geçkin nüfusta, aylık 129 milyar yüz maskesi ve 65 milyar eldiven tüketimi ile sonuçlanmıştır.

Plastiklerin çevrede kalıcılığı, geri döndürülemezliği ve her yerde bulunmasının yanı sıra ekolojik topluluklar ve ekosistem işleyişi üzerindeki potansiyel etkileri, bunların bir gezegen sınırı tehdidi olarak nitelendirilmesine yol açmıştır. Bu türden bir salgında, enfekte maskeler, eldivenler ve diğer koruyucu ekipmanlar dâhil olmak üzere çeşitli tıbbi ve tehlikeli atıklar üretilmiştir. Bu atıkların sağlıksız yönetimi, insan sağlığı ve çevre üzerinde öngörülemeyen “zincirleme” etkilere yol açmıştır. Bu nedenle, atıkların güvenli bir şekilde taşınması ve nihai olarak bertaraf edilmesi son derece önemlidir. Biyomedikal ve tıbbi atıkların etkin yönetimi uygun tanımlama, toplama, ayırma, depolama, taşıma, işleme ve bertaraf etme gibi önemli noktaları da içermektedir.

2.7 Kullanılan Hammaddeler

Yenilenebilir enerji kaynaklarına artan talep, fosil enerji kaynaklarının sınırlı bir rezerve sahip olması, çevresel kirliliğine neden olması ve temininde yaşanan sorunlar nedeniyle oldukça artmıştır. Yenilenebilir enerji türlerinden biyokütle; başta odun, bitki, tarımsal ve orman kalıntı ve artıklarından oluşan hammadde kaynağı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ülkemizde kayısı, şeftali ve fıstık gibi sert kabuklu meyve ve yemişlerin kabukları yüksek bir atık potansiyeline sahip bir biyokütle kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir (Demir et al., 2022; Gündüz et al., 2022).

2.7.1 Antep fıstığı kabuğu

Antep fıstığı (*Pistacia vera*), sakız ağacıgiller (*Anacardiaceae*) familyasına ait yenebilen kabuklu bir meyve, bu meyvenin çekirdeği ve ağacıdır. Bazı yörelerde Şam fıstığı olarak da bilinen Antep fıstığı, ağaçta yetişir, tek tohumlu bir meyvesi vardır. Ayrıca yağlı ve ince kabuklu yapıdadır. Antep fıstığı gıda ve yiyecek sektöründe sıklıkla kullanılır. Antep fıstığının kökeni Orta Doğu ve Orta Asya olmakla beraber Dünya'daki modern üretimi Amerika Birleşik Devletleri, İran ve Çin'dedir. Antep fıstığı ılıman bölgelerde doğal olarak yetişir. Antep fıstığının dünya genelinde 11 türü vardır. Bu türler başta Türkiye olmak üzere Afganistan, Kırgızistan, Tacikistan, Kazakistan, Türkmenistan, Özbekistan, Fransa, Yunanistan, İran, İtalya, Libya, Fas ve İspanya ülkelerinde doğal olarak ve/veya kültürü yapılarak yetişmektedir. Antep fıstığının tohumu, iki kotiledonlu bir yapıdadır ve ince bir

testa ile sarılıdır. Etilenmiş kotiledonlar, kemiksi ve sert endokarp tarafından sarılırken, epikarp ve mezokarp meyvenin kabuk kısmını oluşturur.



Şekil 2.26 : Antep fıstığı kabuğu.

Türkiye'de, "Uzun", "Kırmızı", "Halebi" ve "Siirt" olarak adlandırılan 4 farklı antep fıstığı kültür varyetesi yetiştirilmektedir. Bu varyetelerin meyve dış kabukları, "morumsu pembe", "kırmızımsı mor", "kiraz pembe" ve "ateş rengi" olarak sıralanabilmektedir (Dönmez et al., 2016; Kursunoglu & Demir, 2022). Türkiye'de 2022 yılında TÜİK Bitkisel Üretim 1. Tahmini'ne göre Antep fıstığı üretiminin bir önceki yıla göre %92,7 oranında artış göstererek 230 bin ton olacağı tahmin edilmektedir (Market, 2023). Antep fıstığı tohumları, hamur işi, dondurma, çikolata ve şekerleme gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu sırada, meyve kabuğu, antep fıstığının en büyük atık ürünü olarak ortaya çıkar ve meyvenin yaklaşık %35-45'ini oluşturur. Antep fıstığı üretiminde meyve kabuğu atık olarak oluşur ve üreticinin masraflarını arttırır. Ancak, bu atık miktarın değerlendirilmesi ekonomik açıdan fayda sağlayacaktır. Örneğin, yan ürün olarak ortaya çıkan meyve kabuğu, farklı ürünlere dönüştürülerek ekonomiye katkıda bulunabilir. Antep fıstığı kabuğu, geniş bir yelpazede bileşenler içerir. Bunlar arasında, özellikle polifenoller, flavonoidler, tanninler, serbest radikallerle mücadele eden antioksidanlar gibi fenolik bileşikler yer alır. Bu bileşikler, antep fıstığı kabuğunun anti-enflamatuar, anti-mikrobiyal, anti-kanserojen veya anti-diabetik etkileri gibi çeşitli sağlık yararlarına sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kabukta bulunan lifler ve diğer doğal bileşenler, sindirim sistemi için yararlıdır. Ayrıca, Antep fıstığı kabuğunda, yüksek miktarda protein, karbonhidrat, mineral ve vitaminler bulunmaktadır. Bu minerallerde özellikle kalsiyum, magnezyum, potasyum, sodyum, fosfor ve demir yer almaktadır. Vitaminler arasında ise, A, B1, B2, B3, B5, B6, B9, C, E, K vitaminleri

bulunmaktadır. Ancak, antep fıstığı kabuğunun kullanımı ile ilgili olarak, özellikle kabukta yer alan taninler, bazı kişilerde mide ve bağırsak rahatsızlıklarına neden olabilir. Bu nedenle, kabuğun uygun şekilde işlenmesi veya özel bir hazırlama yöntemi kullanılması gerekmektedir. Literatürde Antep fıstığı kabuğunun yapısı, karbonizasyonu ve geri dönüşümü ile ilgili konularda yapılmış birçok çalışma mevcuttur (Karagöz, 2011; Kulikova et al., 2022; Kurban, 2021; Salan & Almab, 2014).

2.7.2 Kayısı çekirdeği kabuğu

Türkiye, 2019 yılında dünya üretim alanı ve miktarı açısından kayısı üretiminde lider olmuştur. 2021 yılı FAO verilerine göre, Türkiye 562 bin hektar alan üzerinden 4,1 milyon ton kayısı üretmiştir (The Food and Agriculture Organization (FAO), 2023). Kayısı çekirdeği kabuğu, kayısı meyvesinin çekirdeğinin dış kaplamasıdır. Kayısı çekirdeği kabuğunun kimyasal bileşimi karmaşıktır ve belirli çeşitlere ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişir. Kayısı çekirdeği kabuğunun ana kimyasal bileşenlerinden bazıları selüloz, hemiselüloz, lignin, tanenler, fenolik bileşikler, flavonoidler, yağ asitleri ve minerallerdir. Kayısı çekirdeği kabuğu, kalsiyum, potasyum ve magnezyum dahil olmak üzere çeşitli mineraller içermektedir. Genel olarak, kayısı çekirdeği kabuğunun kimyasal bileşimi karmaşıktır ve bir dizi yapısal, işlevsel ve biyolojik olarak aktif bileşik içerir. Kayısı çekirdeği kabuğunun kimyasal yapısı hakkında bilinmesi gereken birkaç nokta daha vardır. Kayısı çekirdeği kabuğunun kimyasal bileşimi, kayısı çeşidine ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişebilir. Örneğin, selüloz, lignin ve hemiselüloz içeriği, bitkinin yaşına ve yetiştirildiği çevre koşullarına bağlı olarak değişebilir. Kayısı çekirdeği kabuğunun kimyasal bileşimi, depolama koşulları, işleme yöntemleri ve kirleticilerin varlığı gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir. Kayısı çekirdeği kabuğundaki lif, öncelikle selüloz, hemiselülozlar ve ligninden oluşur. Kayısı çekirdeği kabuğu ayrıca flavonoidler ve fenolik bileşikler de dahil olmak üzere çeşitli antioksidanlar içerir. Bu bileşiklerin oksidatif strese karşı koruyucu etkileri olduğu ve kalp hastalığı ve kanser gibi kronik hastalık riskini azaltmaya yardımcı olabileceği düşünülmektedir. Kayısı çekirdeği kabuğu, geleneksel tıpta sindirim sorunları ve cilt rahatsızlıkları da dahil olmak üzere bir dizi rahatsızlığı tedavi etmek için geleneksel olarak kullanılmaktadır. Bazı araştırmalar, kayısı çekirdeği kabuğundaki bileşiklerin, bu amaçlar için faydalı olabilecek anti-enflamatuar ve antioksidan özelliklere sahip olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 2.27 : Kayısı çekirdeği kabuğu.

Kayısı çekirdeği kabuğu, peeling ve yatıştırıcı özelliklere sahip olduğu düşünüldüğünden, bazen doğal güzellik ürünlerinde bir bileşen olarak kullanılır. Doğal boya ve mürekkep üretiminde de kullanılabilir. Ayrıca kayısı çekirdeği kabuğu yakıt olarak da ev ve işyerlerinde kullanılmaktadır. Endüstride ve günlük yaşamda kayısı çekirdeği kabuğunun birçok kullanım alanı mevcuttur. Kayısı çekirdeği kabuklarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur (Avcı, 2008; Çemrek, 2011; Namal & Kalıpçı, 2017; Özçimen, 2007)

2.7.3 Şeftali çekirdeği kabuğu

Şeftali meyvesi Rosaceae ailesine ait yaz meyvesidir. Şeftali meyvesi Çin, İspanya, ABD, Meksika, Fransa, İtalya ve Türkiye’de üretilmektedir. Ülkemizde en çok Bursa’da yetiştirilen şeftali İzmir, Çanakkale, Mersin, Sakarya ve Adana’da yaygın olarak üretilmektedir. Şeftali çekirdeğinin yüksek doymamış yağ asitleri içeriğinin yanı sıra protein içeriği de oldukça yüksektir. Şeftali çekirdeği, düşük doymuş yağ asitleri içeriğine ve yüksek miktarlarda oleik ve linoleik asite sahiptir. Oleik ve linoleik asit miktarları sırasıyla yaklaşık %55 ve 77 olan yağ asitleri bileşimi ile ilgilidir. Şeftalilerin endüstriyel olarak işlenmesi sırasında, çekirdekler genellikle çıkarılır ve bir yan ürün haline gelir. Şeftali çekirdeklerinin, çeşide bağlı olarak toplam meyve ağırlığının %5 ila %10’unu oluşturduğu düşünülürse, yılda onbinlerce ton atık üretilmekte ve bunlar şu anda yeterince değerlendirilememektedir. Şeftali çekirdeğinin kabuğu, temiz bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Yakıt olarak kullanıldığında, kül oranı düşük ve kükürt oranı azdır. Şeftali çekirdeği kabuğu, şeftali meyvesinin çekirdeğinin dış kaplamasıdır. Şeftali çekirdeği kabuğunun kimyasal yapısı karmaşıktır ve belirli çeşitlere ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişir. Şeftali çekirdeği

kabuğunun ana kimyasal bileşenlerinden bazıları selüloz, hemiselüloz, lignin, tanenler, fenolik bileşikler, flavonoidler, yağ asitleri ve minerallerdir.



Şekil 2.28 : Şeftali çekirdeği kabuğu.

Genel olarak, şeftali çekirdeği kabuğunun kimyasal yapısı karmaşıktır ve bir dizi yapısal, işlevsel ve biyolojik olarak aktif bileşik içerir. Şeftali çekirdeği kabuğu ayrıca, oksidatif strese karşı koruyucu etkileri olabilecek kalp hastalığı ve kanser gibi kronik hastalık riskini azaltmaya yardımcı olabilecek flavonoidler ve fenolik bileşikler dahil olmak üzere çeşitli antioksidanlar içerir. Şeftali çekirdeği kabuğu, geleneksel tıpta sindirim sorunları ve cilt rahatsızlıkları da dahil olmak üzere bir dizi rahatsızlığı tedavi etmek için geleneksel olarak kullanılmaktadır. Bazı araştırmalar, şeftali çekirdeği kabuğundaki bileşiklerin, bu amaçlar için faydalı olabilecek anti-enflamatuar ve antioksidan özelliklere sahip olabileceğini düşündürmektedir. Doğal boya ve mürekkep üretiminde de kullanılabilir. Şeftali çekirdeği kabuğunun kimyasal yapısı gereği endüstriyel olarak çeşitli alanlarda kullanımı mevcuttur. Örneğin gıda endüstrisinde sıvıların yoğunlaştırılmasında, renklendiriciler olarak veya gıda tatlandırıcıları olarak kullanılabilir. İlaç endüstrisinde antioksidan veya anti-enflamatuar özellikleri nedeniyle kullanılabilir. Şeftali kabuğu, kimya endüstrisinde çeşitli reaktifler olarak kullanılabilir. Tarım endüstrisinde organik gübre olarak kullanılabilir. Şeftali çekirdeği kabuğu, enerji sektöründe doğrudan bir yakıt olarak kullanılmasa da biyoyakıt olarak kullanılabilir. Literatürde şeftali çekirdeği ve kabuğu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Çemrek, 2011; Polat & Orhan, 2019; Şamdan, 2019).

2.7.4 Eldiven

Nitril eldivenler, sentetik kauçuktan, özellikle akrilonitril-bütadien kauçuktan (NBR) yapılmış tek kullanımlık bir eldiven türüdür. Delinmelere, kimyasallara ve diğer hasar

türlerine karşı mükemmel dirençleri nedeniyle tıp, laboratuvar ve endüstriyel sektörlerde popüler bir seçimdir. Nitril eldivenlerin temel özelliklerinden ve faydalarından bazıları şunlardır; kimyasal dayanıklılık, delinme direnci, anti alerjik olması, dayanıklılığı ve rahatlık gibi sıralanabilir. Nitril eldivenlerin kimyasal dayanıklılığı asitler, bazlar ve organik çözücüler dahil olmak üzere çok çeşitli kimyasallara karşı gösterdiği direnç ile ilgilidir. Bu, onları kimyasal maruziyetin önemli olduğu çeşitli endüstriyel ve laboratuvar uygulamalarında kullanım için uygun hale getirir.



Şekil 2.29 : Eldiven (nitril).

Nitril eldivenlerin delinme direnci lateks veya vinil gibi diğer malzemelerden yapılan eldivenlere göre delinmeye karşı daha dirençlidir. Bu, onları hastaneler veya diş muayenehaneleri gibi keskin nesnelere bulunduğu ortamlarda kullanım için iyi bir seçim haline getirir. Nitril eldivenler, alerjik reaksiyonlara neden olabilecek proteinler içermez, bu da onları lateks alerjisi olan kişiler için iyi bir seçim yapar. Nitril eldivenler, diğer malzemelerden yapılan eldivenlere göre daha dayanıklıdır. Ayrıca aşınmaya ve yırtılmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu dayanıklılık nitril eldivenleri yüksek hacimli ortamlarda kullanım için iyi bir seçim haline getirir. Nitril eldiven türlerinden pudralı, pudrasız ve dokulu dahil olmak üzere birkaç farklı nitril eldiven türü mevcuttur. Pudralı eldivenler, giyilip çıkarılmasını kolaylaştırmak için mısır nişastası gibi kuru bir kayganlaştırıcı ile kaplanmıştır. Pudrasız eldivenler, kontaminasyon ve alerjik reaksiyon riskini azaltabilen bu kayganlaştırıcıyı içermez. Dokulu eldivenler, yüksek düzeyde el becerisi gerektiren görevlerde yardımcı olabilecek tutuşu iyileştirmek için pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Nitril eldivenler çeşitli kalınlıklarda mevcuttur; daha kalın eldivenler daha fazla koruma sağlar, ancak potansiyel olarak el becerisinden ödün verir. Bir nitril eldivenin kalınlığı genellikle mil cinsinden ifade edilir ve 1 mil 0,001 inç'e eşittir. 8-12 mil kalınlığa sahip olanlar gibi

daha kalın eldivenler genellikle yüksek düzeyde korumanın gerekli olduğu ortamlarda kullanılırken, 4-6 mil kalınlığa sahip olanlar gibi daha ince eldivenler görevler için daha uygundur. Nitril eldivenler mavi, siyah ve mor dahil olmak üzere çeşitli renklerde mevcuttur. Bir nitril eldivenin rengi genellikle eldivenin belirli tipini veya kullanımını tanımlamak için kullanılır; örneğin, tıp alanında yaygın olarak kullanılan mavi eldivenler ve otomotiv endüstrisinde kullanılan siyah eldivenler verilebilir. Bazı nitril eldiven üreticileri, atıkları azaltmak ve kaynakları korumak amacıyla kullanılmış eldivenleri geri dönüştürmek için programlar uygulamıştır. Bu programlar tipik olarak hastaneler ve fabrikalar gibi çeşitli kaynaklardan kullanılmış eldivenlerin toplanmasını ve bunların yağ, plastik veya kauçuk gibi yeni ürünler oluşturmak için işlenmesini içerir. Türkiye'de ve dünya genelinde eldivenlerin çevre üzerindeki etkileri nedeniyle atık eldivenlerin geri dönüşümü ve yeniden kullanımı önemli bir konu olarak kabul edilmektedir. Atık kazanımı ve geri dönüşümü kapsamında nitril eldiven atıklarının kazanılması oldukça önemlidir. Bundan dolayı nitril eldivenin geri kazanımı ve değerlendirmesi kapsamında literatürde birçok çalışma mevcuttur (Çoker, 2017; Kaynak, 2012).

2.7.5 Maske

Maskeler, COVID-19 pandemisi ile birlikte hayatımızda oldukça önemli bir yer tutmuştur. Maskeler, Covid-19 pandemisinin önlenmesi ve kontrolünde önemli bir araç olmuştur. Bu süreçte enfekte bir kişi konuştuğunda, öksürdüğünde veya hapşırduğunda salınan solunum damlacıklarını hapsederek virüsün yayılmasını azaltmaya yardımcı olmuştur. Günümüzde yaygın olarak kullanılan maske türleri cerrahi maskeler, N95 solunum maskeleri, kumaş maskelerdir.



Şekil 2.30 : Maske.

Cerrahi maskeler, sağlık çalışanlarını ve hastaları solunum yolu enfeksiyonlarından korumak için tasarlanmış tıbbi sınıf maskelerdir. Cerrahi maskeler tipik olarak, solunum

damlacıklarını filtrelemeye yardımcı olan dokunmamış kumaş ve eriyik üfleli kumaş dahil olmak üzere çok sayıda malzeme katmanından yapılır. Genellikle hastanelerde ve diğer tıbbi ortamlarda sağlık çalışanları tarafından giyilirler. N95 solunum maskeleri, yüze tam oturacak şekilde tasarlanmış ve yüksek düzeyde filtreleme sağlayan özel maskelerdir. N95 solunum maskeleri, solunum damlacıkları da dahil olmak üzere havadaki partiküllerin en az %95'ini filtreleme yetenekleriyle adlandırılır. Genellikle hastaneler ve laboratuvarlar gibi yüksek riskli ortamlarda kullanılırlar ve sağlık çalışanları ve diğer önemli personel için ayrılmıştır. Kumaş maskeler, pamuk veya polyester gibi kumaştan yapılmış ve genel halk tarafından giyilmek üzere tasarlanmış maskelerdir. Bez maskeler ev yapımı olabilir veya satın alınabilir ve solunum damlacıklarının yayılmasını azaltmaya yardımcı olmak için tipik olarak burun ve ağza takılır. Bazı kumaş maskelerin birden çok katmanı vardır ve ayrıca ek bir filtre için bir cep içerebilir.

Maskeler, koronavirüs salgını sürecinde sağlığımızı korumak için kullandığımız önemli bir araç olmuştur. Ancak, kullanımın yaygınlaşması ile birlikte, kullanılan maskelerin kamusal alanlarda yığılması ve çevreye atılması, sağlık açısından ve doğal hayat için riskler oluşturmaktadır. Bu durum, çevre sağlığının korunmasının ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, salgın sürecinde artan plastik kullanımı denizlere kadar ulaşmış ve plastik salgınının hala devam ettiği görülmektedir.

2.7.6 Islak mendil

Islak mendiller veya tek kullanımlık mendiller olarak da bilinen ıslak mendiller, çeşitli yüzeyleri ve nesnelere temizlemek ve dezenfekte etmek için kullanılan önceden nemlendirilmiş kumaş tabakalarıdır. Genellikle kişisel hijyen, ev temizliği ve sabun ve suya erişimin sınırlı olduğu ortamlarda el yıkama yerine kullanılırlar. Islak mendiller tipik olarak dokunmamış kumaş, selüloz ve polyester dahil olmak üzere çeşitli malzemelerden yapılır.



Şekil 2.31 : Islak mendil.

Spunlace ve melt-blown gibi dokunmamış kumaşlar, güçlü, emici oldukları ve sıvılarla kolayca ıslanabildikleri için yaygın olarak kullanılır. Selüloz, odun hamurundan elde edilen ve yüksek emiciliği ve mukavemeti nedeniyle genellikle ıslak mendiller için bir alt tabaka olarak kullanılan doğal bir elyaFT-IR. Polyester, gücü, dayanıklılığı ve neme karşı direnci ile bilinen sentetik bir elyaFT-IR. Islak mendiller, su, alkol ve temizlik maddeleri gibi çeşitli sıvılarla önceden nemlendirilir. Islak mendillerin nem içeriği, kullanım amacına ve özel formülasyona bağlı olarak değişebilir. Yüz mendilleri veya bebek mendilleri gibi kişisel hijyen amaçlı ıslak mendiller, daha kapsamlı bir temizlik sağlamak ve makyaj veya diğer maddelerin çıkarılmasına yardımcı olmak için tipik olarak daha yüksek nem içeriğine sahiptir. Dezenfekte edici mendiller gibi yüzey temizliği amaçlı ıslak mendiller, damlama veya göllenme riskini azaltmak için daha düşük nem içeriğine sahip olabilir. Islak mendillerin pH'ı, mendili nemlendirmek için kullanılan sıvının asitlik veya alkalilik derecesidir. Islak mendiller uygun ve kullanımı kolaydır ve çapraz kontaminasyon riskini azaltmaya yardımcı olmak için tek kullanımdan sonra atılabilir. Ancak, uygun şekilde bertaraf edilmezlerse atıklara ve çevre kirliliğine de katkıda bulunabilirler.

2.8 Biyokütle Atık Miktarları

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Kaynaklar Bakanlığından alınan verilere göre Türkiye'deki bitkisel atık miktarı tarla atığı, meyve atığı ve sebze atığı olarak kategorize edilmiştir. Bu atık türlerinden %74 oranı tarla atıklarına, %6 oranı meyve atıklarına, %19 oranı ise sebze atıklarına aittir (ton/yıl). Bu atık türlerinin bitkisel enerji eşdeğeri (TEP/yıl)

%77 oranı tarla enerji, %7 oranı meyve enerji, %16 oranı ise sebze enerjiye aittir (Şenol et al., 2017).

Türkiye, dünya genelinde Antep fıstığı üretiminde önde gelen ülkelerden biridir. Türkiye'de Antep fıstığı üretimi özellikle Güneydoğu Anadolu bölgesinde yoğun olarak yapılmaktadır. Bu bölgede üretilen antep fıstığı, dünya genelinde ihraç edilmektedir. Türkiyede Antep fıstığı üretimi TÜİK verilerine göre; 2021 yılında 119,355 ton, 2022 yılında 239,289 tondur. Bu elde edilen Antep fıstıklarının iç meyvesi alındığında geri kalan kısım kabuk olup toplam meyvenin %45'lik kısmını oluşturmaktadır. Buradan kaba bir hesap ile 2022 yılında üretilen 239,289 ton Antep fıstığı kabuğunun yaklaşık 108 bin tonunun kabuk olduğu hesaplanabilir. Bu hesaplama ülkemizdeki farklı yörelerde üretilen farklı büyüklükteki Antep fıstıklarının laboratuvar ortamında farklı büyüklükteki meyvelerden seçilen fıstıkların tartılması ve toplam fıstık ağırlığından meyve ağırlığının çıkarılması ile hesaplanmıştır. Yaptığım ölçüme ait bir fotoğraf Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.32 : Antep fıstığı kabuk hesabı.

Türkiye, dünya genelinde kayısı üretiminde önemli bir ülkedir. Atlas Big verilerine göre, 2022 yılında 846,606 ton kayısı üretimi gerçekleşmiştir (*Atlas Big*, 2023). Ülke genelinde kayısı üretimi yıllık ortalama olarak 600,000 - 700,000 ton arasındadır. Türkiye'de kayısı üretimi TÜİK verilerine göre 2021 yılında 800 000 ton, 2022 yılında 803 000 tondur. Kayısı özellikle Malatya, Elazığ, Sivas, Kahramanmaraş ve Mersin'de yoğun olarak yetiştirilmektedir. Bu bölgelerde üretilen kayısılar, dünya genelinde ihraç edilmektedir. Bu kayısı miktarının yaklaşık olarak %15-20 oranı çekirdek kabuğuna denk gelmekte olup kaba bir hesap ile 150 bin ton civarında çekirdek kabuğu elde edilmesi anlamına gelir.

Türkiye, dünya genelinde şeftali üretiminde önemli bir ülkedir. Türkiye'de şeftali üretimi özellikle Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinde yoğun olarak yapılmaktadır. Bu bölgelerde üretilen şeftali, dünya genelinde ihraç edilmektedir. Türkiye şeftali üretiminde dünya lideri ülkeler arasındadır. Ülke genelinde şeftali üretimi ortalama olarak 2021 yılında 891,857 ton, 2022 yılında 1 008 185 tondur (TÜİK, *Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2022*, 2022). Bu şeftali miktarının yaklaşık olarak %2-3 oranı çekirdek kabuğuna denk gelmekte olup kaba bir hesap ile 30 bin ton civarında çekirdek kabuğu elde edilmesi anlamına gelir.

Burada verilen biyokütlelerin kabuk kısımları atıl durumda olup tez kapsamında değerlendirilmesi sağlanmıştır.

2.9 Polimer Atık Miktarları

Gelişen yaşam tarzının bir sonucu olarak katı atık oluşumundaki artış, hem enerji ihtiyaçları hem de atık bertarafı ile ilgili sorunları arttırmaktadır. Atıkların enerjiye dönüştürülebilmesi, karbon negatif veya nötr hidrokarbon enerji kaynakları sağlamaktadır. Polimerik malzemelerin yaşam döngüsü 7 farklı aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar: polimer üretimi, polimer kullanımı, tüketim sonrası atık üretimi, atık yeniden kullanımı, atık geri kazanımı, atık geri dönüşümü ve atık depolanmasıdır.

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), atık istatistikleri kapsamında Türkiye'deki; tüm belediyelerden, 50 ve üzeri çalışanı olan imalat sanayi işyerlerinden, kurulu gücü 100 MW ve üzeri olan tüm faal termik santrallerden, altyapısı tamamlanmış tüm organize sanayi bölge müdürlüklerinden, Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü'ne referans yıl için üretim beyan eden maden işletmelerinden, lisanslı veya geçici faaliyet belgeli tüm atık bertaraf ve geri kazanım tesisleri ile lisansı olmasa da belediyeler tarafından ya da belediyeler adına işletilen düzenli depolama, yakma ve kompost tesislerinden veri derlemektedir. Bu veriler incelendiğinde, imalat sanayi işyerleri, maden işletmeleri, termik santraller, organize sanayi bölgeleri (OSB), sağlık kuruluşları ve hane halklarında 2020 yılında 30,9 milyon tonu tehlikeli olmak üzere toplam 104,8 milyon ton atık oluştuğu belirlenmiştir. Toplam atık miktarı 2018'e göre %10,5 oranında artmıştır. Ayrıca toplam 1389 belediyenin 1387'sinde atık hizmeti verildiği bildirilmiştir. Atık hizmeti verilen belediyelerde toplanan 32,3 milyon ton atığın %69,4'ü düzenli depolama tesislerine, %17'si belediye çöplüklerine ve %13,2'si geri kazanım tesislerine gönderilirken, %0,4'ü ise açıkta yakılarak, gömülerek, dereye veya araziye dökülerek bertaraf edilmektedir. Belediyelerde toplanan kişi başı günlük ortalama atık miktarı 1,13 kg olarak hesaplanmıştır. Yine TÜİK verilerine göre atık bertaraf ve geri

kazanım tesislerinde işlenen 127,4 milyon ton atığın 78,3 milyon tonu bertaraf edilmiş, 49,1 milyon tonu ise geri kazanılmıştır ve toplam işlenen atık miktarı 2018'e göre %22 artmıştır. TÜİK'e göre düzenli depolama tesislerinin toplam kapasitesi 1,2 milyar m³ olarak tespit edilmiş ve toplam 174 düzenli depolama tesisinde 31,9 milyon tonu tehlikeli olmak üzere 77,8 milyon ton atık bertaraf edilmiştir. Atık geri kazanım lisansı olan beraber yakma (ko-insinerasyon) tesislerinde 1,3 milyon ton atık yakılarak enerji geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Kompost ve beraber yakma tesisleri hariç lisansı olan diğer atık geri kazanım tesislerinde ise toplam 47,6 milyon ton metal, plastik, kâğıt, mineral vb. atık geri kazanılmıştır. 2020 yılında atık tipine göre geri kazanım tesislerine gönderilen belediye atık miktarı incelendiğinde 402 belediyeden 471350,9 ton polimer atık miktarı bildirilmiştir (<https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Atik-Istatistikleri-2020-37198>).

Dünya çevre örgütünün dünya genelinde 0,8-1,2 kg çöp/gün kişi çöp ürettiği ve bu çöpün yaklaşık 0,3 kg'nın polimer olduğu dikkate alındığında 1 günde dünya genelinde 24*10⁶ ton polimerik atık ortaya çıkmaktadır (Kariuki, 2021).

2.10 Literatür Araştırması

Günümüzde karbonizasyon süreçleri son derece gelişmiş olup, bu konuda çalışmalar halen sürdürülmektedir (Folke et al., 2011; Gündüz et al., 2022; Höök & Aleklett, 2010; Kan et al., 2020; Karaca et al., 2019; T. Shen et al., 2021; Singh & Zondlo, 2017; Z. Wang et al., 2019).

Boumanchar ve diğerleri biyokütle atığı, biyoçar, kömür ve kentsel katı atık ve bunların karışımları ile çalışmışlardır. Çalışmalarında sinerji derecesini tespit edebilmek için rölatif hata değeri hesaplanmıştır. Yakıt olarak farklı kentsel katı atık türleri (okaliptüs talaşı, zeytin çekirdeği, gübre, şeker kamışı ve odun talaşı karışımı), mukavva, plastik, sentetik kauçuk, biyoçar ve kömür seçmişlerdir. Kentsel katı atık göz önünde bulundurulduğunda, kompleks gruplardan oluştuğunu ve bazı alt grupların birbirine benzemeyen özellikleri olduğu görülür. Bu çalışmada kullanılan plastik, polietilen, polipropilen, polistiren, polivinilklorür ve polietilen tereftalat gibi bileşenlerin karışımıdır. Sentetik kauçuk ve plastik, onları takiben kömür ve biyoçar, biyokütleden daha yüksek miktarda karbon içerdiğinden daha yüksek ısıl değere sahiptir. Deneyler sonucunda biyokütle, biyoçar, kömür ve kentsel katı atık arasında sinerjik etki gözlemlenmiştir (Boumanchar et al., 2019).

Yafei Shen, organik katı atıkların (örneğin biyokütle, plastikler) nispeten düşük sıcaklıklarda (180-250°C) ve düşük basınçlarda (2-10 MPa) değerli ürünlere (yani hidroçarlara) dönüşümünü derlemiştir. Elde edilen sonuçlara göre biyokütle ile polimer atıkların yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidroçar, kömüre alternatif katı yakıt olarak kullanılabilir olup Co-HTC ile plastik ve biyokütle pirolizi, hidrokarbonun kalitesini arttırdığını tespit etmiştir (Y. Shen, 2020b).

Chattopadhyay ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada; biyokütle ve plastiklerin (HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen), PP (polipropilen) ve PET'in (polietilen tereftalat)) katalitik birlikte pirolizi, kobalt bazlı alümina, serya ve serya-alümina katalizörlerinin varlığında sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ürün dağılımını ve seçiciliği analiz etmişlerdir. Katalizörler, birlikte çökeltme yöntemi kullanılarak sentezlenip ve BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı ve XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Ürün dağılımı ile farklı sıcaklıklarda katalitik ko-pirolizin etkisi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, biyokütle ve plastikler arasındaki sinerjistik etkiyi açıkça göstermiştir; sıvı ürünler, karışımdaki plastik içeriğindeki artışla kademeli olarak artmıştır. Katalizörün mevcudiyeti ile biyokütle/plastik oranı 5:1 alındığında piroliz sırasında en fazla gazlı ürünler alınmıştır ve hidrojen gazı üretimi hacimce %47 ile zirveye ulaşmıştır. Kobalt yüklemesiyle katalitik performans artmıştır (Chattopadhyay et al., 2016).

Chen ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada; Paulownia ahşabı (PAW), model plastikler (polipropilen, polivinil klorür ve polietilen tereftalat, PP, PVC ve PET olarak kısaltılır) ve bunların karışımlarının piroliz işlemi sırasında termal davranışları termogravimetrik analiz cihazı ile incelemiştir. Piroliz kömürlerinin yüzey morfolojisini değerlendirmek için taramalı elektron mikroskopunu (SEM) kullanmışlardır. Bu çalışma, PP'nin PAW pirolizi üzerinde öngörülen değerden daha fazla uçucu madde salınımı ile sinerjistik etki gösterdiğini ve maksimum uçucu madde veriminin %25 PAW karıştırma oranı ile sergilendiğini bulmuştur. Yapılan çalışmada PAW'nun plastiklerle harmanlanmasının ortak pirolizi sırasında ortalama aktivasyon enerjisinde belirgin bir düşüş saptanmıştır. PAW/PP, PAW/PVC ve PAW/PET için ortalama aktivasyon enerjisinin minimum değerleri, PAW karıştırma oranı sırasıyla %75, %50 ve %75 olduğunda elde edilmiştir (Chen et al., 2017).

Önal'ın bir makalesinde, atık kayısı biyokütlesinden kimyasal aktivasyon ile ($ZnCl_2$) adsorban ($WA11Zn5$) hazırlanmıştır. BET yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı ve gözenek çapı gibi aktif karbonun gözenek özellikleri, N_2 adsorpsiyonu ve DFT

plus yazılımı ile karakterize edilmiştir. Metilen Mavisi (MB), Malahit Yeşili (MG), Kristal Menekşe (CV) boyaalarının sulu çözeltide aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, temas süresi ve sıcaklık parametreleri ile kesikli bir sistemde incelenmiştir. MB, MG ve CV'nin adsorpsiyon kinetiği altı kinetik model kullanılarak tartışılmıştır. İkinci dereceden kinetik denklemin üç boya için adsorpsiyon kinetiğini tanımlayabildiği gösterildi. Boya adsorpsiyonunun erken aşamalarda (5 dakikadan önce) dış kütle transferi ve sonraki aşamalarda (5 dakikadan sonra) partikül içi difüzyon tarafından kontrol edildiği bulunmuştur. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda elde edilen termodinamik denge katsayısı kullanılarak ΔG , ΔH ve ΔS gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır (Önal, 2006).

Shahbeik ve arkadaşlarının yaptıkları bir başka çalışmada; biyokütle-polimer ko-piroliz sürecinin (yan) ürünlerini ölçmek için evrimsel bir makine öğrenimi yaklaşımı getirmeyi amaçlamışlardır. Piroliz yağı üretimini en üst düzeye çıkarmak ve eş zamanlı olarak kömür/syngas oluşumunu en aza indirmek için çok amaçlı optimizasyon yapmışlardır. Literatürden çok çeşitli proses koşulları altında çeşitli biyokütle-polimer karışımlarını kapsayan kapsamlı bir veri seti derlemişlerdir. Veri tabanını istatistiksel analize ve mekanik tartışmaya tabi tutmuşlardır. Gauss süreci regresyon modeli, geliştirilen diğer modellere göre daha iyi tahmin performansı ($R^2 > 0.9$, $MAE < 0.03$ ve $RMSE < 0.06$) sunmuştur. Optimum koşullar altında, piroliz yağı, kömür ve sentez gazı verimleri sırasıyla %70,9–75,3, %7,23–21,5 ve %5,68–18,6 aralığında bulunmuştur. Sonuçlar, ML'nin kimyasal gerektiren, yoğun maliyetli ve zaman alan ortak piroliz deneysel ölçümlerine olan ihtiyacı ortadan kaldırmak için nasıl kullanılabileceğini göstermiştir (Shahbeik et al., 2023).

Sharypov ve arkadaşlarının yaptıkları bir başka çalışmada; poliolefinlerin ve odun biyokütlesinin otoklav koşullarında inert atmosfer altında birlikte pirolizi ile elde edilen ağır sıvıların kimyasal bileşimleri incelenmiştir. Birlikte piroliz işlemi sırasında polimer ve biyokütle termal bozunmasının bazı perspektifleri tartışılmıştır (Sharypov et al., 2003).

Sharypov ve arkadaşlarının yaptıkları bir başka çalışmada; otoklav koşullarında inert atmosfer altında odun biyokütlesi ve sentetik polimerlerin birlikte pirolizi incelenmiştir. Odun biyokütlesi ve plastik kökenlerinin ve birlikte işleme parametrelerinin dönüşüm derecesi ve ürün verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Sharypov et al., 2002).

Phakedi ve arkadaşlarının yaptıkları bir başka çalışmada; atık yönetimi, atıkların verimli ve sağlıklı bir şekilde bertaraf edilmesini sağlamak için zorlu ancak gerekli bir süreç planlanmıştır. Burada polimer ko-pirolizi, bu tür koşullarda hem enerji hem de kaynak geri

kazanımına izin veren sürdürülebilir bir atık yönetimi uygulaması olarak araştırılmıştır. Polimerlerin ve organiklerin birlikte pirolizindeki mevcut ilerlemeye ve bunların gelişmekte olan dünyada kullanılma potansiyellerine bakılmıştır. İnceleme, sınırlı polimer atık yönetimi politikaları ve bol miktarda organik kaynak bulunan alanlarda birlikte pirolizin uygulanabileceği boşlukları vurgulamaktadır (Phakedi et al., 2021).

Brebu ve arkadaşlarının yaptıkları bu çalışmada; termoplastiklerin (PE, PP ve PS) bir lignoselülozik malzeme ve selüloz ile birlikte pirolizi, biyokütle ve plastik orijininin ürün verimleri üzerindeki etkisini araştırmak için gerçekleştirilmiştir. Çam kozalağı, düşük kül içeriği nedeniyle lignoselülozik malzeme olarak seçilmiştir. Böylece, inorganik maddenin katalitik etkisi, selüloz ve kompleks lignoselülozik malzeme arasındaki pirolize kıyasla en aza indirilmiştir. Sıvı ürünlerin ve kömürlerin kimyasal yapıları ve yakıt özellikleri incelenmiştir (Brebu et al., 2010).

Encinar ve Gonzalez'in yaptıkları bir çalışmada; polistiren (PS), düşük yoğunluklu polietilen (PE), akrilonitril bütadien stiren (ABS), etilen polienterofalat (PET), ve polipropilen (PP plastiklerinin pirolizinin termogravimetrik bir çalışması yapılmıştır. Çalışmada, hem izotermal hem de dinamik deneylerden kinetik parametreler belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar başka yazarlar için elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Termogravimetrik çalışmanın yanı sıra, akışkan yataklı bir reaktörde deneyler yapılmıştır. Bu şekilde katı, sıvı ve gaz verimlerini belirlemişlerdir (Encinar & González, 2008).

Burra ve Gupta; polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PETE) ve polikarbonat (BPC) kullanılarak farklı kütle fraksiyonlarında çam ağacı ve farklı plastik atık türlerinin birlikte pirolizini incelenmiştir. Tek tek bileşenlerin pirolizi ile karşılaştırılan sonuçlar, birlikte pirolizin sinerjistik etkilerini ortaya çıkarmıştır. Diferansiyel termografi (DTG) sonuçları, BPC veya PETE kullanılarak sentez gazının daha uzun evrimi ve plastik polimerlerin azalan zirvesi ile birlikte biyokütlenin ayrışma zirvelerinin arttığını göstermiştir. Char kalıntısı, PP ve BPC kullanılarak yaklaşık %5 (kuru ağırlık bazında) ve biyokütle ile pirolize edildiğinde PETE kullanılarak %2-3 oranında katkısız olarak azaltılmıştır. Bu, tek tek bileşenli piroliz ile karşılaştırıldığında beraber piroliz sırasında artan karbon dönüşüm verimliliği ve uçucu madde verimi olduğunu göstermektedir. Biyokütlenin PP veya PETE ile sinerjistik etkilerinin, biyokütle ayrışmasının artan aktivasyon enerjisi bant genişliğinden gözlemlendiği gibi, esas olarak polimerlerin fiziksel yapısından kaynaklandığını ortaya çıkarmıştır. BPC ve çam ağacı karışımları, aktivasyon enerjisi dağılımlarında 100 ve 150 kJ/mol arasında bir örtüşme göstermiştir. Bu örtüşme, benzer

enerjilere sahip reaksiyon setinin karşılıklı olarak kimyasal olarak etkileşime girmesine ve bileşik karışımın pirolizini artırmasına neden olmuştur. Çam mevcudiyetinde BPC'nin aktivasyon enerjisi, tek tek incelenen polimer ayrışmasına kıyasla yaklaşık 50 kJ/mol kadar azalmıştır. Gözlemlenen kantitatif sinerjistik kinetik, biyokütle-plastik atık karışımlarının tek tek bileşenli pirolize kıyasla birlikte piroliziyle sonuçlanmış, verimli yakıt üretimi için besleme açısından esnek, temiz piroliz ve gazlaştırma sisteminin geliştirilmesine yönelik hayati bilgiler sağlamıştır (Burra & Gupta, 2018).

Johansson ve arkadaşlarının yaptığı bir bilimsel çalışmada; üç plastik atık; kağıt atıkları, parçalayıcı hafif fraksiyon ve kablo plastikleri; analitik piroliz, Py-GC–MS/FID kullanılarak odunsu biyokütle (ladın ve çamdan elde edilen gövde odunu) ile birlikte değerlendirilmiştir. Bir doğrulama deneyi ayrıca endüstriyel olarak ilgili koşullarda bir siklon pirolizör pilot tesisinde gerçekleştirilmiştir. Odunsu biyokütle pirolizine plastik atık eklenmesinin, üretilen piroliz ürünlerinin bileşimini ve özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. Analitik piroliz deneylerinde, atık kağıt ve kablo plastiklerinin kök odun ile birlikte pirolizinde pozitif sinerjik etkiler gözlenmiştir. Reaktif oksijenli bileşiklerin (ketonlar, aldehytler ve asitler) verimi bastırılırken daha kararlı alkoller ve esterler teşvik edilmiştir. Atık kağıt ve ağaç kütüğünden plastiklerin birlikte pirolizinde hidrokarbonların oluşumu da desteklenmiştir. Analitik pirolizden elde edilen sonuçlar, pilot ölçekli deneyde kök odun ve atık kağıt birlikte piroliz edilerek kısmen doğrulanmıştır. Bununla birlikte, birlikte piroliz, yağın daha yüksek asitliği ve viskozitesi gibi analitik pirolizde tespit edilemeyen diğer parametreleri de etkilemiştir ve bu da farklı ölçeklerde deneyler yapma ihtiyacını vurgulamıştır. Bununla birlikte, katı ürünün yüksek uçucu içeriği, proses koşullarının birlikte piroliz durumları için daha fazla optimize edilebileceğini göstermiştir (Johansson et al., 2018).

Zheng ve arkadaşlarının yaptığı bir bilimsel çalışmada, TG ve Py-GC/MS kullanarak sentetik polimerlerin, biyokütlenin ve ticari selüloz karışımlarının katalitik termal ayrışması ve laboratuvar ölçekli kesikli pirolizi incelenmiştir. HZSM-5 katalizörünün plastik, biyokütle ve biyokütle/plastik model atık karışımlarının ayrışma kinetiği, biyokütle ve plastiğin sinerjistik etkileri, piroliz mekanizması ve piroliz ürünlerinin bileşimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, atık karışımların değerli ürünlere katalitik termal dönüşümü sırasında katalitik aktivitedeki olası değişiklikleri anlamaya yardımcı olmuştur. Sonuç olarak aromatiklerin karbon verimi artmıştır, kok oluşumu azalmıştır ve aromatik seçicilik artmıştır (Zheng et al., 2018).

Gündüz ve arkadaşlarının bir çalışmasında, yatağan linyiti ve şeftali çekirdeği kabuğu orijinal olarak ayrı ayrı ve ağırlıkça 1:1 oranında karbonize edilmiştir. Elde edilen tüm katı ürünlerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, XRD ve SEM analizleri ile incelenmiştir. Ham örneklerin FT-IR ve XRD spektrumları incelendiğinde fonksiyonel gruplar açısından zengin oldukları belirlenmiştir. Şeftali çekirdeği kabuğunun alifatik ve aromatik yapıya ve selülozik yapıya sahip olduğu (–OH gerilmeleri, 3500 cm^{-1}) görülmüştür. XRD spektrumunda her iki yapının da büyük oranda amorf olduğu görülmektedir. Yapılan deneylerde sıcaklık artışı ile yapısal uyumun bir sonucu olarak, aromatik C–H gerilmesi ve kül içeriği nedeniyle M-O-M pikleri 1000 cm^{-1} civarında bulunmuştur. Makale, 800°C 'nin ko-karbonizasyon işlemi için en iyi sıcaklık koşulu olduğunu elde etmiştir. Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin hem çevresel (en düşük kükürt içeriği) hem de ekonomik (400°C) anlamda katı yakıt olarak kullanılacağı sonucuna varılmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda elde edilen sıvı ve gaz veriminin artmasıyla birlikte, çok düşük kükürt içeriğine sahip olması ve yine çevre dostu bir sıvı yakıt üretildiğini kanıtlamıştır (Gündüz et al., 2022).

Kumar ve arkadaşlarının yaptığı bir bilimsel çalışmada; biyokütle ve polimerik atıkların birlikte pirolizi; değerli yağların, kömürlerin ve gazların geri kazanılmasının yanı sıra atık miktarlarının ve gaz emisyonlarının azaltılması için uygun maliyetli ve çevre açısından tercih edilebilir bir alternatif olarak düşünülmüştür. Bu çalışma, hidrotermal olarak işlenmiş *Chlorella sorokiniana* kalıntısının (CSR) ve atık polimerlerin (polistiren (PS) ve atık lastiklerin (WT)) pirolitik davranışlarına, kinetiklerine, etkileşim etkilerine, biyo-karakterlerine dayalı olarak birlikte pirolizini dinamik olarak karakterize etmeyi amaçlamıştır. CSR'nin gazdan arındırılması 150 ve 500°C sıcaklıkları arasında gerçekleşirken, WT ve PS ayrışması sırasıyla 200 – 550°C ve 300 – 550°C arasında ortaya çıkmıştır. CSR, WT ve PS buharlaştırma için ortalama aktivasyon enerjisi sırasıyla 179.25 , 222.82 ve 223.12 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca, pirolitik yağın, önemli ölçüde daha az azot ve oksijen içeren bileşiklerle daha kararlı olduğu bulunmuştur. PS ve WT'nin CSR pirolizine dahil edilmesi, sıvı verimini faydalı yakıtı dönüştürmek için ek yakıt gereksinimlerini azalttığı tespit edilmiştir. Bu araştırma bulguları, CSR, PS ve WT'nin birlikte pirolizinden türetilen yüksek değerli enerji ve ürünlerin kontrol ve uygulama potansiyeli ile sınırlamaları hakkında teorik ve pratik bilgiler sağlamıştır (A. Kumar et al., 2023).

Mishra ve arkadaşlarının yaptığı bir bilimsel çalışmada; atık nitril eldivenlerin (WNG) ve polistirenin (PS) çam ağacıyla (PW) katalitik birlikte pirolizine odaklanmışlardır.

Çalışmada PS, WNG ve PW'nin MgO ile termokatalitik birlikte piroliz yapılmıştır. Burada, biyokütle, plastik ve katalizörün sinerjistik olarak nasıl etkileşime girdiğine bakılmıştır. Farklı oranlarda plastik&katalizör içeren karışımlar hazırlanmış ve yarı kesikli reaktörlerde piroliz testi yapılmıştır. Ek olarak; kısa analizler, parlama noktası, ısıl değer, kütle yoğunluğu, kül içeriği, TGA, FT-IR ve GC-MS gibi analizler kullanılarak biyokütle (PW), plastikler (PS ve WNG) ve termokatalitik pirolitiklerin yapısı araştırılmıştır. Pirolitik yağın karakterizasyon sonuçları, yardımcı pirolitik yağın, ham yemlerin bireysel pirolizinden daha iyi bir verim sağladığını doğrulamıştır. Termokatalitik yardımcı pirolitik yağda, viskozite, oksijen içeriği ve nemin tamamının azaldığı, ısıtma değeri, yoğunluk, karbon içeriği ve asitliğin ise önemli ölçüde arttığı keşfedilmiştir. Pirolitik yağın FT-IR incelemesi, aromatik hidrokarbon ve oksijenli ürünlerin görünümünü belirlerken, GC-MS sonuçları, oksijenli bileşenlerde önemli bir azalmayı ve atık plastiklerin ve katalizörün ağırlıkça %20 karışımında artan hidrokarbon yüzdesini doğrulamıştır (Mishra et al., 2022).

Zhang ve arkadaşlarının yaptığı bir bilimsel review makalede şu sonuçlara varılmıştır; katalitik hızlı piroliz (CFP), biyokütleyi doğrudan yüksek kaliteli biyoyakıtı dönüştürmek için daha uygundur kanısına varılmıştır. Bununla birlikte, oldukça verimli bir katalizör varlığında bile, biyokütlenin CFP'si yalnızca düşük bir aromatik hidrokarbon verimi, ancak yüksek bir kok oluşumu üretebilir sonucuna verilmiştir. CFP'ye hidrojen açısından zengin bir yardımcı reaktanın (örneğin atık plastikler) eklenmesi, aromatiklerin verimini önemli ölçüde artırabilir ve kok oluşumunu azaltabilir sonucuna ulaşmışlardır. Katalitik birlikte piroliz ayrıca atık polimerlerin (plastikler ve atık lastikler) düzenli depolama alanlarına atılmasını azaltabilir, bazı çevresel sorunları çözebilir ve enerji güvenliğini daha da artırabilir. Bu bağlamda, bu makale, katalitik ortak piroliz sürecini, hammadde özellikleri ve mevcudiyetinden başlayarak, katalitik olmayan ortak pirolizdeki kimyanın mevcut anlayışından başlayarak ve katalitik birlikte pirolizdeki kimyaya odaklanarak çeşitli açılardan gözden geçirmektedir. Biyokütlenin polimerlerle katalitik olmayan pirolizi ve katalitik birlikte pirolizi üzerine deneysel çalışmalardaki son gelişmeler de sıvı verimi ve kalitesi vurgulanarak özetlenmektedir. Ayrıca, güncel çalışmalar ışığında reaksiyon kinetiği ve çeşitli görünümler de incelemede sunulmaktadır. Sonuç olarak, derleme, katalitik birlikte pirolizin olağanüstü başarısını göstermektedir (X. Zhang et al., 2016).

Ryu ve arkadaşlarının çalıştığı bir bilimsel review yayında; lignoselülozik biyokütle ve plastiğin birlikte pirolizinin, biyo-yağ kalitesini yükseltmede etkili olduğu

vurgulanmıştır. Bununla birlikte, ulaşım yakıtı olarak potansiyel kullanıma uygun biyo-yağ üretmek için katalizörler gerekli olduğu vurgulanmıştır. Bu derleme makale, biyokütle ve plastiğin katalitik birlikte pirolizindeki son gelişmelere kimya, katalizör ve hammadde ön arıtımı açısından genel bir bakış sunmaktadır. Ek olarak, bu derleme, yalnızca katalitik ortak piroliz için asit katalizörlerin son araştırma sonuçlarını değil, aynı zamanda baz katalizörleri kullanan yeni yaklaşımları da tanıtmaktadır. Ticari olarak uygulanabilir ortak piroliz işlemi için gelecekteki araştırma yönergeleri önerilmektedir (Ryu et al., 2020).

Xue ve arkadaşlarının bir çalışmasında biyokütle ve polietilenin (PE) katalitik hızlı birlikte pirolizi, katalizör olarak HZSM-5 kullanılarak tandem bir mikro pirolizörde incelenmiştir. Selüloz, ksilan ve öğütülmüş odun lignini, termal depolimerizasyon ve ardından piroliz buharının katalitik yükseltmesi sırasında biyokütle ve PE arasındaki etkileşimi araştırmak için katalizör varlığında ve yokluğunda PE ile birlikte pirolize edilmiştir. PE ile birlikte pirolizin, selülozdan furan ve çift anhidroşeker verimini %45'e kadar arttırdığı bulunmuştur. Ksilan ve PE'nin birlikte pirolizi sadece furan ve çift susuz şeker verimini değil, aynı zamanda asetik asit verimini de %45 oranında arttırmıştır. Çeşitli fenolik monomerlerin verimleri %43'e kadar arttığından, ligninin depolimerizasyonu PE tarafından güçlü bir şekilde desteklenmiştir. Ayrıca makalede, biyokütle bileşiklerinden üretilen piroliz kömürü ve karbon oksit miktarlarının, PE ile birlikte pirolize edildiğinde azaldığı bulunmuştur. Selüloz, ksilan veya lignin varlığı ise daha kısa karbon zincirli olefinlerin ve alkanların verimini artırarak PE'nin depolimerizasyonunu kolaylaştırdı. Piroliz buharı HZSM-5 zeolit katalizörü ile yükseltildiğinde, sinerji, biyokütle bileşikleri ve PE'nin bağımsız olarak dönüştürüldüğü zamana kıyasla, hidrokarbonların verimini arttırmış ve katalitik kok oluşumunu bastırmıştır. Selüloz ve PE'nin katalitik birlikte pirolizi sırasında, aromatik hidrokarbon verimindeki artışa, etilen ve propilenin seçiciliğindeki azalma eşlik etmiş ve toplam alifatik hidrokarbonlarda (yani, olefinler ve alkanların toplamı) önemli bir artış olmamıştır. Öte yandan, PE'nin ksilan veya lignin ile katalitik birlikte pirolizi, hem aromatik hem de alifatik hidrokarbonların verimini arttırmıştır. Alkanların verimi en çok lignin ve PE karışımında düşmüştür, bu da fenolik bileşiklerin oksijensizleştirildiklerinde güçlü hidrojen alıcıları olarak hareket ettiklerini göstermektedir. Mevcut çalışmada kırmızı meşe ve PE de katalitik olarak birlikte pirolize edilmiş ve piroliz sıcaklığı ile katalizör sıcaklığının ürün dağılımı ve sinerji boyutu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hem daha yüksek piroliz sıcaklığı hem de katalizör sıcaklığı, katalitik kok oluşumunu azaltabilmiş ve aromatik hidrokarbonların verimini monoton olarak artırabilmiştir. Bununla birlikte, alifatik

hidrokarbonların maksimum verimi ara piroliz sıcaklığında veya katalizör sıcaklığında elde edilmiştir. Biyokütle ve PE arasındaki sinerji, değişen piroliz sıcaklıklarından bağımsız olarak tutarlı bulunmuştur. Karşılaştırıldığında, katalitik sıcaklık arttığında sinerji daha az önemli hale geldi kanısına varılmıştır (Xue et al., 2016).

Dorado ve arkadaşlarının bir çalışmasında, tarım için hayati önem taşıyan iki önemli sorunu ele almayı amaçlamışlardır. İlki tarımsal plastiklerin bertaraf edilmesi ve her iki hammaddenin birlikte pirolizi yoluyla biyokütleden yakıtların üretimidir. Biyokütle (dallı otu, selüloz, ksilan ve lignin) ve plastik (polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polistiren (PS)) karışımları H-ZSM5 varlığında 650°C'de katalitik hızlı pirolize (CFP) tabi tutulmuştur. Bu makale, aromatik ürünlerde benzer bir artışın biyokütlenin (switchgrass, selüloz, ksilan ve lignin) ve diğer çeşitli plastiklerin (polietilen tereftalat, polipropilen, yüksek yoğunluklu polietilen, düşük yoğunluklu polietilen ve polistiren) CFP'si için gözlemlenip gözlemlenmeyeceğini belirlemeyi amaçlamaktadır. İstenen karışımları ve ürün dağılımını değerlendirmek için GC/MS (py-GC/MS) ile birleştirilmiş bir mikro pirolizör kullanılmıştır. Toluene, etilbenzen, p-ksilen, o-ksilen, naftalin ve 2-metilnaftalin dahil olmak üzere tipik olarak katalitik piroliz ürünleri olarak gözlemlenen aromatik bileşiklerin verimleri ve bunların toplamı izlenmiştir. Biyokütle ve plastik karışımlarının CFP'sinden elde edilen ürünlerin karbon verimi, yalnızca biyokütle, yalnızca plastik ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca iki besleme stoğu arasında kimyasal etkileşim olmaması durumunda verim değerlerinin hesaplanmıştır. Sonuç olarak alifatik polimerler (PE ve PP) ve PET'in genel olarak toplam aromatik verimlerde en büyük artışı sağlamasıyla birlikte, birkaç durumda karışım için dönüşüm artışının meydana geldiği bulunmuştur (Dorado et al., 2014).

Sharma ve çalışma arkadaşlarının bir makalesinde; dünyanın enerji talebinin 2040 yılında 739 katrilyon BTU'ya ulaşması bekleniyor, bu nedenle daha fazla alternatif yenilenebilir enerji kaynağı keşfetme talebi vurgulanmıştır. Sharma, atık biyokütlenin yenilenebilir enerji üretimi için rezervinin çok büyük olmasına rağmen kendi dezavantajı bulunduğunu belirtmiştir. Yüksek nem, lifli yapı, yüksek kütle hacmi, hidrofilik yapı ve düşük kalorifik değer, kolay yenilenebilir enerji üretimi için darboğaz oluşturan atık biyokütlenin düşük kaliteli özelliklerinden bazıları olarak sıralanmıştır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için biyokütlenin ön artıtımı, yeni bir araştırma ilgisi yaratmıştır. Mevcut arıtma seçenekleri arasında, ıslak atıkları işleyebilen hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi, son zamanlarda araştırmacılar tarafından en çok tercih edilen seçenek haline

gelmiştir. Bu makale aracılığıyla, yenilenebilir biyokütlenin doğal zayıf özelliklerini iyileştirerek yenilenebilir enerji üretmek için nasıl etkili bir şekilde kullanılabileceğinin ayrıntılı bir incelemesini yapmışlardır. İnceleme ayrıca, HTC yöntemlerini kullanarak yenilenebilir enerji dağıtımını kısıtlayan darboğazları da vurgulamaktadır. Makale ayrıca, HTC teknolojisinin daha önce var olan bilgi boşluğunu dolduran son gelişmeleri de sunmaktadır. Mikrodalga destekli HTC ve geleneksel HTC'nin kritik analizi de bu derlemede sunulmaktadır. Bu makaledeki analiz, biyokütlenin değerli bir kaynak olduğunu ve yenilenebilir enerji üretim potansiyelinden yararlanmak için keşfedilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır (Sharma et al., 2020).

Özsin ve Pütün piroliz ürünlerinin kalitesinin iyileştirilip iyileştirilmediğini bulmak için atık biyokütle ve plastiklerin birlikte pirolizini araştırmıştır. Verim ve bileşim karşılaştırması amacıyla, sabit yataklı bir reaktörde üç polimer (polietilen tereftalat, polistiren ve polivinil klorür) ve iki biyokütle (ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği) test edilmiştir. Maksimum biyo-yağ verimi 500°C'de ceviz kabuğu için ağırlıkça %20.81 ve şeftali çekirdeği pirolizi için ağırlıkça %18.30 olarak elde edilmiş, daha sonra 500°C'de eş piroliz deneyleri yapılmıştır. Deneysel bulgulara dayanarak, polietilen tereftalat, polistiren ve polivinil klorürün biyokütleye karıştırılması ürün verimini önemli ölçüde etkilemiştir. Polimerlerin etkisi hakkında daha fazla bilgi edinmek için sıvı ve katı ürünler çeşitli analitik tekniklerle analiz edilmiştir. Sonuçlar, ortak pirolizden sonra katranların kimyasal yapısında önemli bir değişiklik olduğunu ve katran veriminin ağırlıkça %49.80'e kadar arttığını göstermiştir (Özsin & Pütün, 2018).

Yafei Shen bir derleme makalede, gelecek vaat eden bir termokimyasal süreç olarak hidrotermal karbonizasyon (HTC), nispeten düşük sıcaklıklarda (180–250°C) ve doymuş basınçlarda (2–10 MPa) organik katı atıkları (örn. biyokütle, plastikler) değerli ürünlere (yani hidrokömür) dönüştürebilir bir yöntem olduğunu vurgulamıştır. Shen, hidrotermal dönüşümün genellikle dehidrasyon, polimerizasyon ve son olarak karbonizasyon reaksiyonları yoluyla gerçekleştiğini belirtmiştir. Hidrokömürden türetilen karbon malzemelerin; katı yakıt, süper kapasitör, yakıt hücresi ve sorbent gibi çeşitli uygulamalarda uygulanabilir olduğunu belirtmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, hidrokömürlerin kimyasal yapıları, aromatik polimerin çapraz bağlarını, yüzey gözenekliliğini, organik fonksiyonel grupları ve nihai bileşenleri içerdiği yönündedir. Bu özelliklerin tümü, hidrokömürlerin reaktivitesini ve yakıt özelliklerini etkileyerek HTC tarafından önemli ölçüde değiştirilebilir bulunmuştur. Biyokütle ve plastik atıkların (co)-HTC sırasındaki olumsuz ve olumlu

etkilerini içeren reaksiyon yolları ayrıntılı olarak sonuçlandırılmıştır. Özellikle, klorlu plastik (örn. PVC) ve biyokütlenin ko-HTC'si, hidrokömürden klorsuzlaştırmayı ve inorganiklerin çıkarılmasını arttırabilir olduğu saptanmıştır (Y. Shen, 2020b).

Sevilla ve Fuertes bir çalışmasında; selülozdan 220–250°C aralığındaki sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyon yoluyla yüksek düzeyde işlevselleştirilmiş karbonlu malzemeler üretmiştir. Bu malzemenin oluşumu glikoz, sukroz veya nişasta gibi sakkaritlerin hidrotermal dönüşümü ile benzer bir dehidrasyon işlemi yolunu izlemiştir. Bu şekilde oluşturulan malzemeler, SEM ile kanıtlandığı gibi, karbonlu mikrokürelerin (boyut ~2–5 µm) varlığı açıkça görülmüştür. Element analizinin sonuçları ve farklı spektroskopik tekniklerle (kızılötesi ve Raman spektroskopisi ve XPS) elde edilen sonuçlar, kimyasal açıdan katı ürünün, çekirdekte oksijenle kararlı gruplar oluşturan küçük yoğunlaştırılmış benzen halkaları kümelerinden oluştuğunu göstermiştir (eter, kinon, piron); oysa kabuğun daha reaktif / hidrofilik oksijen işlevlerine (yani hidroksil, karbonil, karboksilik, ester) sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Sevilla & Fuertes, 2009).

Kabakcı ve Baran bir çalışmalarında; çeşitli lignoselülozik biyoatıklar (odun talaşı, zeytin pirinası, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği, çay sapı, fındık kabuğu) 220°C'de 90 dakika hidrotermal olarak karbonize edilmiştir. Hidrokömürlerin çeşitli kullanım alanları olduğundan, bu çalışma özellikle kimyasal aktivasyondan sonra katı yakıtlar ve aktif karbon üretiminde kullanımları araştırmıştır. Aktive edilmiş hidrokarbonlar; odun talaşı, pirina, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği, çay sapı, fındık kabuğunun hidrokarbonlarından KOH ile 600°C'de kimyasal aktivasyonla elde edilmiştir. Yakıt olarak, tüm hidrokömürler, orijinal biyokütle numunelerine kıyasla daha yüksek sabit karbon içeriğine, daha düşük uçucu madde içeriğine ve daha yüksek tutuşma sıcaklıklarına sahip bulunmuştur. Isıl değeri yüksek (25.56MJ/kg) ve düşük kül içeriğine (%5.5) sahip olan pirina hidrokömürü, incelenen hidrokömürler arasında en iyi yakıt özelliğine sahip bulunmuştur. Aktive edilmiş hidrokarbonlar, 308.9–666.7m²/g (odun talaşı ve çay sapının aktif hidrokömürü) BET yüzey alanlarını ve 0.25–0.73cm³/g (zeytin posası ve odun talaşının aktif hidrokömürü) toplam gözenek hacimlerini göstermiştir. Aktive edilmiş hidrokömürlerin ortalama gözenek boyut dağılımı 1.05nm (zeytin posası)-4.74nm (odun talaşı) arasında değişmiştir. Tarıma dayalı tüm aktifleştirilmiş hidrokömürler, süper mikro gözenekli yapı aralığına düşen 1.05-1.25 nm'lik benzer ortalama gözenek boyutu dağılımına sahip bulunmuştur. 4.74nm'lik ortalama gözenek boyutuyla, odun talaşının aktif hidrokömürü mezogözenekli yapı altında sınıflandırılmıştır (Başakçılardan Kabakcı & Baran, 2019).

Yu ve arkadaşlarının bir çalışmasında; lignoselülozik biyokütlenin (pirinç samanı ve kavak yaprakları) HTC reaksiyonunun sıcaklığını düşürmek için ayrıştırılmış bir sıcaklık ve basınç hidrotermal (DTPH) reaksiyon sistemi geliştirilmiştir. Hidrokömürlerin özellikleri ve reaksiyon mekanizması, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz cihazı (TGA) vb. ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, lignoselülozik biyokütlenin HTC reaksiyonunun, DTPH işleminde 200°C gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilebileceğini ve geleneksel işlemdeki sıcaklık sınırını (230°C) aştığını göstermiştir. DTPH yöntemi, dehidrasyon, doymamış bağ oluşumu ve aromatisasyon ile selüloz ve hemiselülozun karbonizasyonunu gerçekleştirerek, yüksek selüloz içeriğine sahip lignoselülozik biyokütle içindeki selülozun kristal yapısının bariyerini kırabilir nitelikte bulunmuştur. Üretilen hidrokömür, yüksek ısıl değerlere, bol miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplara, belirli bir derecede grafitleşmeye ve iyi termal kararlılığa sahip karbon mikroküreleri görünümüne sahip özellikte bulunmuştur. Yu ve arkadaşlarına göre selüloz, yalnızca kendisini ve hemiselülozu ayrışmaya karşı koruyan bir bariyer görevi görmez, aynı zamanda karbon mikrokürelerin oluşumu için önemli bir öncü görevi görmüştür. Bu çalışma, karbon-negatif etkiye sahip lignoselülozik biyokütleden karbon malzemelerin sentezlenmesi için umut verici bir yöntem olarak gösterilmiştir (Yu et al., 2023).

Konu, kapsam ve literatür özetinden de anlaşılabilir olduğu gibi, biyokütleden elde edilen katı ve sıvı ürünün çeşitli yöntemlerle iyileştirilmesi, verimi ve içeriğinin araştırılması ve bu işlemlerle değerli yeni katı ve sıvı ürün eldesi oldukça önemli bir araştırma konusu olmuştur. Araştırmalara rağmen günümüzde yenilebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilen biyokütle ile polimer atık (ıslak mendil, maske, eldiven) katı ve sıvı ürün elde edilmesi hakkında literatürde yeterli kaynak bulunmamaktadır. Bundan dolayı, çalışmada biyokütlelerin polimer atıklar ile (ıslak mendil, maske, eldiven) karbonizasyonu (pirolizi) gerçekleştirilerek elde edilen katı ve sıvı üründen ve bu ürünlerin bileşiminin belirlenmesine yönelik elde edilen sonuçlar literatüre katkı sağlayacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyaller

Hammadde olarak biyokütle türlerinden kayısı çekirdeği kabuğu, antep fıstığı kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğu; atık polimer türlerinden ise nitril eldiven, maske ve ıslak mendil kullanılmıştır. Atık polimerler COVID-19 pandemisi süresince toplanmıştır. Katalitik termal karbonizasyon deneylerinde katalizör olarak pirinç kabuğu külü kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Tez kapsamında, biyoküteller tek başına ve biyokütle-polimer karışımları halinde 1:1 oranında hazırlanıp 400,500,600°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat süresince inert atmosferde (100 ml/dk azot gazı) karbonizasyon (piroliz) işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler (tuzak kapanında elde edilen sıvı örneklerde dahil) karakterizasyon işlemi için kapalı örnek kaplarında saklanmıştır. Bu aşamada adlandırılan örnekler BPW (BiomassPolymerWaste) kodu ile belirtilmiştir.

Karbonizasyon (piroliz) işleminin ardından katalitik termal karbonizasyon yöntemi kullanılarak (pirinç kabuğu külü ile) yeniden karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Bu aşamada karbonizasyon (piroliz) ürünlerinden katı ve sıvı verimi düşük olan örnekler belirlenerek katalizör (pirinç kabuğu külü) varlığında 400,500,600°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat süresince inert atmosferde (100 ml/dk azot gazı) katalitik termal karbonizasyon (piroliz) işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler (tuzak kapanında elde edilen sıvı örneklerde dahil) karakterizasyon işlemi için kapalı örnek kaplarında saklanmıştır. Bu aşamada adlandırılan örnekler BPW (BiomassPolymerWaste) kodu ile belirtilmiştir.

Tez kapsamında son olarak hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemi yapılmıştır (Şekil 3.2). Biyoküteller tek başına ve biyokütle-polimer karışımları 1:1 oranında karıştırılarak, 150 mL saf su varlığında, 250°C sıcaklıkta, ön deneyler ve literatür ile paralel olarak 2 saat reaksiyon süresi ile hidrotermal karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur (Kursunoglu & Demir, 2022; Liu et al., 2013; Sharma et al., 2020). Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası hidrotermal karbonizasyon reaktörü etüvden alınmıştır. Elde edilen katı ve sıvı faz süzme işlemiyle birbirinden ayrılmıştır. Süzme işlemi sonrasında

HTC'ler deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra 105°C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Su ekstraksiyonu yapılmış olan HTC'ler aseton ile berraklaşınca kadar ekstrakte edilmiştir. Hem su hem de aseton ekstraktlarının koyu kahverenkli ve viskoz sıvı oldukları gözlemlenmiştir. Elde edilen HTC'ler karakterizasyon analizleri için kapalı plastik kaplarda saklanmıştır. Elde edilen sıvı ürünlere (su ve aseton ekstraktları ayrı olarak) GC-MS, katı ürünlere ısıl değer, FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır.

3.3 Analiz - Ölçüm

Etüv belirli sıcaklıklarda yapıdaki nemin uzaklaşması, sterilizasyon, ısıtma veya kurutma amaçlı kullanılan laboratuvar fırınıdır. Elde edilem tüm katı ürünler ±105°C sıcaklıkta kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Kurutma işlemlerinde laboratuvarında bulunan Nüve Marka FN500 model etüv kullanılmıştır.

Kül analizi sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere konulan 1,00 g numune sıcaklık programlı kül fırınında (Protherm PLF 120/7) ASTM D1102-84 standart metoduna göre belirlenmiştir. Bu yöntemle göre 850°C sıcaklıkta 2 saat bekletilen örnekler fırından çıkarılmış ve oda koşullarında bekletilmiştir. Oluşan kül miktarı tartılarak numunenin kül içeriği (%) hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \left(\frac{m_{kül}}{m_{karbonizekatı}} \right) * 100 \quad 3.1$$

Burada,

$m_{kül}$: 850°C sıcaklıkta 2 saat bekletilen fırından çıkarılmış ve oda koşullarında bekletilen kül miktarı (gram)

$m_{karbonizekatı}$: Karbonizasyon işlemi sonunda elde edilen katı miktarı (gram)

olarak ifade edilmiştir.

Karbonizasyon işlemi, biyokütle ve kömür gibi malzemelerin oksijensiz (veya inert) ortamda ısıtılması ile karbon içeriğinin yükseltilmesine denir. Karbonizasyon işlemi, 3 farklı biyokütle ve biyokütle-polimer karışımları için karbonizasyonun sıcaklığı ayrı ayrı kontrol edilebilen Protherm PZF 12/50/700 model üç zonlu borusal fırın kullanılarak çelik reaktör içerisinde yapılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Deneylerin yapıldığı karbonizasyon fırını.

Hidrotermal karbonizasyon, biyokütle ve organik atıklarda yüksek sıcaklık ve basınç altında hidroliz, suyuşlaştırma, dekarboksilasyon, aromatisasyon ve yeniden yoğunlaştırma reaksiyonlarını kullanarak değerli ürünler elde etmeye yarayan bir termal dönüşüm metodudur. Hidrotermal karbonizasyon (HTC) reaktörünün yapısı Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Hidrotermal karbonizasyon sistemi.

Reaktörü oluşturan bölümler aşağıdaki gibidir:

- | | | | |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------|
| A: Paslanmaz çelik kap, | B: basınçlı kap kapağı, | G: Tahliye valfi, | H: Termokupl, |
| C: Tespit demiri, | D: Teflon silindir, | I: Manometre, | K: Su. |
| E: Teflon contalı kapak, | F: Basınç valfi, | J: Biyokütle - Polimer malzeme. | |

3.3.1 Isıl değer

Isıl veya kalorifik değer; yakıttan elde edilen enerji miktarının bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Kalorik değer (kcal/m^3) katı veya sıvı yakıtların birim hacminin içerdęi enerji miktarı, kalorifik değer (kcal/kg) birim yakıt kütlesinin ihtiva ettiği enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bir madde hava ortamında yandığı zaman açığa çıkan ısı o maddenin kalorifik değeridir. Isıl değer üst (HHV) ve alt (LHV) olmak üzere iki çeşittir. Üst ısıl değer (HHV), bir yanma işlemi sırasında elde edilen ısının maksimum değeridir. Bu değer, yanma işlemi sonunda elde edilen ürünlerin enerji potansiyeline bağlı olarak değişebilir. Üst ısıl değer, yanma işlemi sonunda elde edilen ürünlerin yoğunluğuna, yanma oranına ve yanma koşullarına göre değişebilir. Alt ısıl değer (LHV), bir yanma işlemi sırasında elde edilen ısının gerçek değeridir. LHV, ürünlerin tamamen yanması sonucu elde edilen ısının miktarını ifade eder. Bu değer, yanma işlemi sonunda elde edilen ürünlerin enerji potansiyeline ve yanma işlemi sonunda oluşan atmosferik gazların (özellikle su buharı) gerçek hacmine göre değişebilir. Birçok yanma işlemi için LHV, üst ısıl değerden daha düşüktür. Yapılan analizlerde Parr model 6775 digital thermometer kalorifik değer analiz cihazı kullanılmıştır.

3.3.2 Elementel analiz

Elementel analiz, bir numunenin elemental bileşimini belirlemek için kullanılan bilimsel bir tekniktir. Katı, sıvı veya gaz maddelerin yapısında bulunan organik ve anorganik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) 'ün aynı anda tayinine imkan sağlayan cihaz elementel analiz cihazıdır. Ayrıca yapıdaki oksijen miktarıda belirlenebilmektedir. Kimya, malzeme bilimi, jeoloji, çevre bilimi ve biyoloji gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Element analizi, polimerler de dahil olmak üzere çok çeşitli malzemelerin kimyasal bileşimini karakterize etmek için önemli bir araçtır. Kalite kontrol, araştırma ve geliştirme ve diğer uygulamalar için yararlı olabilecek bir polimer numunesinin temel yapısını belirlemek için kullanılabilir. Yapılan analizlerde CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı kullanılmıştır.

3.3.3 FT-IR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), bir molekülün vibrasyonlarını ve rotasyonlarını incelemeye yarayan bir spektroskopi yöntemidir. Bu yöntem, molekülün infrared bölgesinde yaydığı ısı enerjisi spektrumunu ölçer ve analiz eder. FT-IR, birçok farklı molekül türünün tanımlanması ve karakterizasyonu için kullanılır. Özellikle organik

bileşikler için kullanılmaktadır. Ayrıca, FT-IR, birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Bu uygulamalardan bazıları polimerlerin analizi, endüstriyel proseslerin kontrolü ve biyolojik sistemlerin analizi gibi örnek verilebilir. Ayrıca molekül etkileşmelerinin anlaşılmasında, molekül yapılarının açıklanmasında, katı yüzeylerin nümerik değerlerinin hesaplanmasında karışım yapılarının incelenmesinde kullanılır. Perkin Elmer Spectrum One marka cihaz FT-IR analizleri için kullanılmıştır.

3.3.4 XRD

Üretilen malzemelerin yapısının belirlenmesi için x-ışınları kullanılabilir. Belirli bir dalga boyunda elektromanyetik ışın malzeme yüzeyine çarptırılarak yansıtılır ve yansıyan ışın Bragg Yasası' na göre yorumlanarak oluşan yapı hakkında bilgi verilir. Yapının amorf ya da kristal olup olmadığının yanı sıra, oluşan kristallerin kristal parametreleri ve birim hücre tipleri gibi değerleri de hesaplanabilmektedir. Deney sisteminde toz kırınım metoduna göre analiz yapılmaktadır. Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını diffraktometresi (XRD) cihazı XRD analizleri için kullanılmıştır.

3.3.5 SEM

İkincil elektron (SE) ve geri saçılım elektron detektörlerini (BSD) kullanarak malzemelerin yüzeylerinden yüksek büyütmede gri seviye farkına dayalı görüntüler elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Elektron üretim ve hızlandırma mekanizmaları geleneksel yöntemle gerçekleştirilmektedir. Yüzey alanı görüntüleme Leo EV040 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır.

3.3.6 GC-MS

Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), bir gaz kromatografisi ve bir kütle spektrometresi arasındaki birleşim olarak tanımlanabilir. GC, bir gaz veya hava sınıflandırması yapmak için kullanılan bir analitik yöntemdir ve bir bileşimin ne kadar zaman içinde bir kolon üzerinden geçtiğini ölçer. MS ise, bir maddenin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir ve bir molekülün kütle özelliklerini ölçer. GC-MS, birçok organik ve inorganik bileşiğin analizi için kullanılır. Özellikle, polisakkaritler, lipitler, amino asitler, steroidler, alkoller, aldehitler, ketonlar, aromatik bileşikler ve diğer organik bileşikler gibi bileşiklerin tanımlanması ve kimyasal yapılarının belirlenmesi için

kullanılır. GC-MS, endüstriyel, medikal, çevresel ve hukuki uygulamalarda sıklıkla kullanılır.

Elde edilen karbonize sıvı ürünlerin analizlenmesinde Gaz Kromatografisi Sistemi Agilent Technologies 6890 GC ve yine bu sisteme bağlı Kütle Spektroskopisi 5973 Inert Mass Selective Detector cihazından faydalanılmıştır.

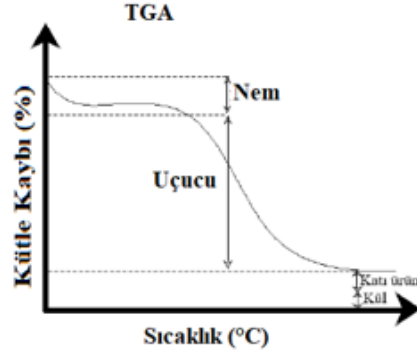
Gaz kromatografisi analiz koşulları:

Kolon	: 19091N-136 HP-INNOWAX
Film (μm)	: 0,25
Uzunluk (metre)	: 60
Çap (milimetre)	: 0,250
Çözücü	: Metanol, Toluen, Tetrahidrofur
Başlangıç Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	: 40
Son Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	: 260 (270)

3.3.7 TGA-DSC

Termal gravimetrik analiz (TGA), bir maddenin termal stabilitesini ve termal değişimlerini ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, bir maddeyi belirli bir sıcaklık aralığında ısıtmakta ve aynı zamanda maddenin ağırlığını ölçmektedir (Şekil 3.3). Bu sayede, maddenin ne zaman ne kadar ağırlık kaybettiği veya kazandığı belirlenebilir. TGA, faz geçişleri, uçucu bileşenlerin kaybı, değişen kimyasal yapı veya degradasyon gibi termal olayların analizi için kullanılır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) bir termal analitik yöntemdir. DSC, bir maddenin ısı özelliklerini ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. DSC, bir maddeyi belirli bir sıcaklık aralığında ısıtmakta ve aynı zamanda maddenin ısı enerjisi değişimlerini ölçmektedir. Bu sayede, maddenin ne zaman ne kadar ısı enerjisi kaybettiği veya kazandığı belirlenebilir. DSC, birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Örneğin, faz geçişleri, ısı denge, kristalleşme, amorf/kristal haldeki geçişler, polimerlerin termal stabilitesi, reaksiyonların termodinamiği gibi termal olayların analizi için kullanılır. DSC, ayrıca, bir maddenin ısı kapasitesini, termal genleşme katsayısını veya ısı iç gücünü ölçebilir. TGA-DSC, birlikte kullanıldığında, bir maddenin termal stabilitesi ve termal özellikleri hakkında daha detaylı bilgi sağlar.



Şekil 3.3 : TGA eğrisi.

Termal analizler, sabit basınç altında gerçekleşir. Bu durumda geçerli olan termodinamik eşitlik Gibbs-Helmholtz eşitliğidir. Gibbs-Helmholtz ifadesi, termodinamiğin ikinci kanununun bir uygulaması olarak kullanılır. Bu ifade, bir sistemin entalpisini ve sıcaklığını, Gibbs enerjisi ile ilişkilendirir. İfade aynı zamanda sistemin sıcaklık değişimlerinin entalpi ve Gibbs enerjisi değişimleri arasındaki ilişkiyi gösterir.

Gibbs-Helmholtz eşitliği:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 3.1$$

Burada, sistemin serbest enerjisi G ile, sistemin entalpisini H ile, sistemin entropisi S ile, sıcaklık (°K) T ile açıklanmaktadır. $aA + bB \rightarrow cC + dD$ şeklindeki bir tepkimede $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir. ΔG 'nin negatif olduğu durumda tepkime kendiliğinden gerçekleşir. ΔG 'nin pozitif olduğu durumda ise tepkime gerçekleşmeyecektir. Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınırsa;

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad 3.2$$

denklemler elde edilir. Bu denklemde ΔS pozitif değerde ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif değer alacaktır, şayet ΔS negatif değerde ise sıcaklığın azalması ile ΔG pozitif değer alacaktır. Sonuçta ΔG sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip tepkimenin kendiliğinden oluşması sağlanacaktır.

3.3.8 Karbonizasyon verim hesabı

Karbonizasyon ile elde edilen ürünler katı, sıvı ve gaz olabilir. Katı ürün verimi, karbonizasyon yoluyla elde edilen katı maddenin miktarının toplam maddenin miktarına oranıdır. Örneğin, piroliz yoluyla elde edilen saf karbonun miktarının toplam hammadde miktarına oranı katı ürün verimidir. Sıvı ürün verimi, karbonizasyon yoluyla elde edilen sıvı maddenin miktarının toplam maddenin miktarına oranıdır. Gaz ürün verimi, piroliz yoluyla

elde edilen gaz maddenin miktarının toplam maddenin miktarına oranıdır. Örneğin, piroliz yoluyla elde edilen saf metan ve diğer gazların miktarının toplam hammadde miktarına oranı gaz ürün verimidir. Karbonizasyon deneyleri sonucunda katı ve sıvı ürün miktarları ayrı ayrı tartılmıştır. Gaz ürün miktarı ise kütle denklüğinden hesaplanmıştır. Katı, sıvı ve gaz ürün verimleri eşitliklik 3.3-6 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Katı (Char) Verimi (Ağırlık\%)} = \frac{\text{Karbonize katı miktarı (g)}}{\text{Toplam biyokütle miktarı (g)}} * 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Sıvı Verimi (Ağırlık\%)} = \frac{\text{Karbonize sıvı miktarı (g)}}{\text{Toplam biyokütle miktarı (g)}} * 100 \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} & \text{Gaz Verimi (Ağırlık\%)} \\ & = \frac{\text{Toplam biyokütle miktarı (g)} - [(\text{Katı miktarı (g)} + \text{Sıvı miktarı (g)})]}{\text{Toplam biyokütle miktarı (g)}} \\ & * 100 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Toplam dönüşüm oranı:

$$\begin{aligned} & \% \text{Toplam Dönüşüm} \\ & = \frac{\text{Toplam biyokütle miktarı (g)} - \text{Katı miktarı (g)}}{\text{Toplam örnek miktarı (g)}} * 100 \end{aligned} \quad (3.6)$$

3.3.9 Hidrotermal karbonizasyon verim hesabı

Hidrotermal karbonizasyon deneyleri sonucunda katı ve sıvı ürün miktarları ayrı ayrı tartılmıştır. Katı ve sıvı ürün verimleri eşitliklik 3.7 ile hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned} & \text{HTC Verim (Ağırlık\%)} \\ & = \frac{\text{Hidrotermal karbonize katı miktarı (g)}}{\text{Biyokütle miktarı (g)}} * 100 \end{aligned} \quad (3.7)$$

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Bu bölümde tezde yapılan karbonizasyon (piroliz), pirinç kabuğu külü ile yapılan katalitik termal karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon deneyleri ile ilgili araştırmaların sonucunda elde edilen bulgular verilmiştir.

4.1 Biyokütle, Atık Polimer ve Biyokütle-Polimer Karışımlarının Karbonizasyon (Piroliz) Bulguları

4.1.1 Biyokütle, polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonizasyon ürünlerinin verim bulguları

Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonizasyon (piroliz) bulguları bu bölümde verilmiştir. Biyokütlerin hammaddesi olan hemiselüloz, selüloz ve lignin yapılarının biyokütlerde yüzde ağırlıkça (%w/w) miktarları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde her üç biyokütlenin selülozik yapısının farklı bileşimde olduğu görülmektedir. Şeftali çekirdeği ve kayısı çekirdeği kabuğu lignin açısından zengin iken Antep fıstığı kabuğu hemiselüloz açısından zengindir. Lignin ve selülozik yapının biyokütleye sertlik ve direnç verdiği düşünüldüğünde her iki biyokütle Antep fıstığı kabuğuna göre daha sert özelliktedir. Antep fıstığı kabuğunun esnekliği hemiselüloz yapısından kaynaklanmakta olup lignin oranı diğer iki biyokütleye göre daha düşüktür. Karbonize ürünlere ait katı, sıvı ve gaz (%) verim değerleri Çizelge 4.2-39’da verilmiştir. Karbonizasyon deneylerinin tümü 1 saat reaksiyon süresince yapılmıştır. Termal ve katalitik termal karbonizasyon deneylerinin tümü inert atmosferde (N₂ gazı) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 : Biyokütlerle ait hemiselüloz, selüloz ve lignin yapıları (Küçük, 2019).

Biyokütle	Hemiselüloz (%w/w)	Selüloz (%w/w)	Lignin (%w/w)
Şeftali Çekirdeği Kabuğu	24,3	26,6	47,7
Antep Fıstığı Kabuğu	36,7	31,2	32,1
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	19,9	32,9	47,2

Burada $M_{\text{Katı}}$ karbonize katı ürün verimi (%), $M_{\text{Sıvı}}$ sıvı ürün verimi (%), M_{Gaz} gaz ürün verimi (%), m_{TS} (w/w) aseton kapanı ile kurulan tuzaktaki sıvı ürün miktarını ifade etmektedir. Karbonize ürün verimlerine ait hesaplamaların tümü kuru külsüz temel üzerinden yapılmıştır.

Çizelge 4.2’de; 400°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen Antep fıstığı kabuğuna ait karbonize ürünün katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize Antep fıstığı kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde azalmalar olmuştur. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Çizelge 4.2 verilen gaz verimleri incelendiğinde ise karbonize ürüne ait en yüksek gaz verimi 50°C/dk’da %43,33 olarak elde edilmiştir. Burada ısıtma hızı arttıkça katı ürün verimi azalmıştır. Bu durumun nedeni sıcaklığın etkisi ile makromoleküler yapının düzenlenmeye gitmesidir. Yüksek sıcaklıklarda gaz fazdaki hidrokarbonlar ve katran daha kolay parçalanır, hidrojen oranı ve toplam gaz ürün miktarı artar.

Çizelge 4.2 : Antep fıstığı kabuğunun 400°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW2 - AFK (400°C - 10°C/dk)	29,48	29,81	40,71	-
BPW4 - AFK (400°C - 30°C/dk)	28,79	28,58	42,63	-
BPW7 - AFK (400°C - 50°C/dk)	28,09	28,58	43,33	-

Çizelge 4.3’de; 500°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen Antep fıstığı kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize Antep fıstığı kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 50°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde, en yüksek verim 10°C/dk’da elde edilmiştir. Burada sıcaklık değeri 400°C’den 500°C’a yükselmiştir. Bunun sonucunda gaz fazdaki hidrokarbonlar ve katran daha kolay parçalanır hale gelmiştir. Ayrıca hidrojen oranı ve toplam gaz ürün miktarı artmıştır.

Çizelge 4.3 : Antep fıstığı kabuğunun 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW1 - AFK (500°C - 10°C/dk)	26,08	24,93	48,99	-
BPW5 - AFK (500°C - 30°C/dk)	23,79	27,43	48,78	-
BPW8 - AFK (500°C - 50°C/dk)	24,33	27,59	48,08	5,58

Çizelge 4.4’de; 600°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen Antep fıstığı kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize Antep fıstığı kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde düşüşler gözlemlenmiştir. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 50°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde ise en yüksek verim 10°C/dk’da elde edilmiştir. Burada 600°C sıcaklıkta yapıda organik bileşenler kalmamaktadır. İnert

atmosferde yapıda kalan bileşenler inorganiktir. Bu durumda sıcaklığın artması ile yapı daha rijit ve sıcaklığa dayanıklı hale gelmektedir.

Çizelge 4.4 : Antep fıstığı kabuğunun 600°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW3 - AFK (600°C - 10°C/dk)	24,49	43,87	31,64	-
BPW6 - AFK (600°C - 30°C/dk)	21,87	47,45	30,67	-
BPW10 - AFK (600°C - 50°C/dk)	22,08	49,52	28,40	2,28

Çizelge 4.5’de; 400°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize kayısı çekirdeği kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde değişim gözlemlenmiştir. En yüksek katı verimi %32,33 olarak hesaplanmıştır. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. En yüksek sıvı verimi %46,60 olarak hesaplanmıştır. Gaz verimleri incelendiğinde, en yüksek verim 50°C/dk’da %44,73 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.5 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW11 - KÇK (400°C - 10°C/dk)	32,07	46,60	21,33	3,52
BPW14 - KÇK (400°C - 30°C/dk)	31,25	44,02	24,73	-
BPW17 - KÇK (400°C - 50°C/dk)	32,33	38,79	28,88	0,77

Çizelge 4.6’da; 500°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize kayısı çekirdeği kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde değişimler gözlemlenmiştir. En yüksek katı verimi %28,59 olarak belirlenmiştir. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 50°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde, en yüksek verim 30°C/dk’de elde edilmiştir. 500°C sıcaklıkta karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğunun ürün verimleri kıyaslandığında, gaz verim değerleri katı ve sıvı verimlerinden daha yüksek elde edilmiştir.

Çizelge 4.6 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW12 - KÇK (500°C - 10°C/dk)	28,59	37,98	33,43	-
BPW15 - KÇK (500°C - 30°C/dk)	26,70	38,70	34,60	6,31
BPW18 - KÇK (500°C - 50°C/dk)	27,15	39,66	33,19	2,23

Çizelge 4.7’de; 600°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize kayısı çekirdeği kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde azalma gözlemlenmiştir. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde, en yüksek verim 50°C/dk’de elde edilmiştir. 600°C sıcaklıkta karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğunun ürün verimleri kıyaslandığında, gaz verim değerleri katı ve sıvı verimlerinden daha yüksek elde edilmiştir. Sıcaklık artışı, karbon üretimi ve biyoçarın karakteristik özellikleri üzerinde doğrudan bir etkiye neden olmaktadır. Daha yüksek sıcaklık hammaddeden uçucu maddelerin daha fazla uzaklaşmasına neden olduğundan dolayı piroliz reaksiyonlarının sonunda daha az biyoçar üretilmektedir. Ancak yüksek sıcaklığın etkisi ile bioçardaki karbon seviyesi artmaktadır. Pirolizdeki sıcaklığın artırılması ağır hidrokarbon malzemelerinin termal olarak parçalanmasına sebep olduğu için biyoçar verimini negatif yönde etkilemiştir. Buna ilaveten sıvı ve gaz ürünün artmasına ve biyoçar veriminde azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 4.7 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW13 - KÇK (600°C - 10°C/dk)	26,43	31,38	42,19	-
BPW16 - KÇK (600°C - 30°C/dk)	25,09	28,16	46,75	5,99
BPW19 - KÇK (600°C - 50°C/dk)	25,04	26,96	48,00	0,72

Çizelge 4.8’de; 400°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize şeftali çekirdeği kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde değişimler gözlemlenmiştir. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 50°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde, en yüksek verim 10°C/dk’da %39,73 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.8 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW27 - ŞÇK (400°C - 10°C/dk)	32,79	27,48	39,73	2,64
BPW30 - ŞÇK (400°C - 30°C/dk)	33,10	27,68	39,22	4,7
BPW33 - ŞÇK (400°C - 50°C/dk)	31,97	28,86	39,17	8,68

Çizelge 4.9’da; 500°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize şeftali çekirdeği kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde değişimler

gözlemlenmiştir. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde ise, en yüksek verim 50°C/dk'de elde edilmiştir. Pirolizdeki sıcaklığın artırılması, uçucu maddeleri daha fazla uzaklaştırmaktadır ve buna ilaveten gaz ürünün veriminin artmasına neden olmaktadır.

Çizelge 4.9 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW28 - ŞÇK (500°C - 10°C/dk)	29,20	36,73	34,07	22,42
BPW31 - ŞÇK (500°C - 30°C/dk)	28,19	36,73	35,08	2,89
BPW34 - ŞÇK (500°C - 50°C/dk)	29,88	29,98	40,13	3,01

Çizelge 4.10'da; 600°C sıcaklık, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızlarında, 1 saat süresince karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğuna ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada karbonize şeftali çekirdeği kabuğunun, ısıtma hızı artışı ile katı verimlerinde belirgin bir fark olmamıştır. Sıvı ürün veriminde düşüş mevcuttur ve gaz ürün veriminde artış belirlenmiştir. Sıvı verimleri incelendiğinde en yüksek verim değeri 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde, en yüksek verim 50°C/dk'da %54,31 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.10 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW29 - ŞÇK (600°C - 10°C/dk)	27,80	32,11	40,09	2,94
BPW32 - ŞÇK (600°C - 30°C/dk)	26,11	19,58	54,31	3,08
BPW35 - ŞÇK (600°C - 50°C/dk)	26,50	19,75	53,75	3,38

Çizelge 4.11'de 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresinde karbonizasyon işlemi yapılan maske, eldiven ve ıslak mendile ait katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada katı verimler oldukça düşük iken sıvı ve gaz verimler yüksek belirlenmiştir. Islak mendile ait sıvı verimi %69,08 iken gaz verim %26,67 olarak belirlenmiştir. Eldivene ait sıvı verim %32,86 iken gaz verim %61,74 olarak belirlenmiştir. Maske yapı olarak polipropilendir. Polipropilen kristallerinin erime noktası 160 derece dolayındadır ve genellikle 200 derece üzerinde proses edilir. Bu nedenle 400°C sıcaklıkta maskeye ait sıvı ürün verimi belirlenmemiştir. Gaz ürün verimi %96,16 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.11 : Atık polimerlerin 400°C sıcaklıkta 10°C/dk ısıtma hızında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW20 - Maske (400°C - 10°C/dk)	3,84	-	96,16	-
BPW22 - Eldiven (400°C - 10°C/dk)	5,40	32,86	61,74	0,02
BPW25 - Islak Mendil (400°C - 10°C/dk)	4,25	69,08	26,67	-

Çizelge 4.12’de 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince karbonizasyon işlemi yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile maske, eldiven ve ıslak mendilin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Karbonizasyon sonrası katı verimi en yüksek olan karışım %30,39 ile KÇK ile maske karışımı olmuştur. Sıvı verimi en yüksek olan karışım %54,34 ile KÇK ile ıslak mendil karışımı olmuştur. Gaz verimi en yüksek olan karışım %35,81 ile KÇK ile eldiven karışımı olmuştur.

Çizelge 4.12 : KÇK- Atık Polimer karışımının 400°C sıcaklık ile 10°/dk ısıtma hızında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW23-KÇK+Maske (400°C-10°C/dk)	30,39	53,89	15,72	0,31
BPW24-KÇK+Eldiven (400°C-10°C/dk)	23,89	40,30	35,81	0,03
BPW26-KÇK+Islak Mendil (400°C-10°C/dk)	18,43	54,34	27,23	0,08

Çizelge 4.13’de; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Karbonizasyon sonrası, %33,44 ile en yüksek katı verimi 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Sıvı verimi, %44,39 ile en yüksek olan ısıtma hızı 50°C/dk olmuştur. Gaz veriminin en yüksek değeri %34,22 ile 10°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.

Çizelge 4.13 : ŞÇK ve maske karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW37 - ŞÇK + Maske (400°C - 10°C/dk)	33,44	32,34	34,22	2,91
BPW50 - ŞÇK + Maske (400°C - 30°C/dk)	29,18	39,21	31,61	21,23
BPW53 - ŞÇK + Maske (400°C - 50°C/dk)	29,01	44,39	26,60	6,03

Çizelge 4.14’de; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada artan ısıtma hızı değeri ile katı veriminde çok az azalma gözlemlenmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça gaz verimi de artmıştır. Burada, yapıdaki uçucu bileşenlerin ısıtma hızı artışı ile

yapıdan hızlıca uzaklaştığı söylenebilir. Burada 500°C sıcaklıkta, hammadde karışımına verilen enerji hammaddenin uçucu bileşenlerinin serbest kalmasına neden olmuştur. Hammaddenin bu uçucu bileşenleri, daha az biyoçar verimiyle gaz ürün olarak ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.14 : ŞÇK ve maske karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW48 - ŞÇK + Maske (500°C - 10°C/dk)	25,85	31,37	42,78	1,68
BPW51 - ŞÇK + Maske (500°C - 30°C/dk)	24,14	32,85	43,01	4,36
BPW54 - ŞÇK + Maske (500°C - 50°C/dk)	24,02	30,90	44,58	0,81

Çizelge 4.15’de; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça katı veriminde düşüş, sıvı ve gaz veriminde ise artış olmuştur. En yüksek sıvı verimi %39,86 olarak belirlenmiştir. Gaz verimleri incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça gaz verimi de artmıştır. En yüksek gaz verimi %45,20 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.15 : ŞÇK ve maske karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW49 - ŞÇK + Maske (600°C - 10°C/dk)	23,31	39,86	36,83	5,31
BPW52 - ŞÇK + Maske (600°C - 30°C/dk)	22,71	36,56	40,73	20,52
BPW55 - ŞÇK + Maske (600°C - 50°C/dk)	22,87	31,93	45,20	4,23

Çizelge 4.16’da; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça katı verimi değişiklik göstermiştir. Sıvı verimleri ısıtma hızı artışı ile artmıştır. Bu durum nitril bütadien kauçuk yapıdaki nitril eldiven ile şeftali çekirdeği kabuğunun beraber karbonizasyonunda sinerjik etkiden kaynaklanmaktadır. Biyokütle-Polimer karışımlarında en fazla değişim sıvı ve gaz ürün verimlerinde görünmektedir. Gaz verimleri incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça gaz verimi değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir.

Çizelge 4.16 : ŞÇK ve eldiven karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW56 - ŞÇK + Eldiven (400°C - 10°C/dk)	32,11	22,99	44,90	7,6
BPW59 - ŞÇK + Eldiven (400°C - 30°C/dk)	29,45	39,94	30,61	15,2
BPW62 - ŞÇK + Eldiven (400°C - 50°C/dk)	30,70	47,56	21,74	7,26

Çizelge 4.17’de; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Isıtma hızı arttıkça katı ve sıvı verimi değişkenlik göstermiştir. Gaz verimleri değerlendirildiğinde ise, verim değerlerinde artış meydana gelmiştir. Burada ısıtma hızı artışı ile buhar fazındaki bileşenler tamamen karbonize olana kadar birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederler. Isıtma hızına bağlı olarak sıvı ürün verimi ve gaz ürün veriminde değişim açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.17 : ŞÇK ve eldiven karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW57 - ŞÇK + Eldiven (500°C - 10°C/dk)	28,04	45,97	26,00	1,29
BPW60 - ŞÇK + Eldiven (500°C - 30°C/dk)	23,17	48,48	28,35	7,99
BPW63 - ŞÇK + Eldiven (500°C - 50°C/dk)	23,41	41,55	35,04	3,04

Çizelge 4.18’de; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı verimi azalmış ve gaz ürün miktarı artış göstermiştir ve katı ürün miktarı değişkendir.

Çizelge 4.18 : ŞÇK ve eldiven karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW58 - ŞÇK + Eldiven (600°C - 10°C/dk)	24,83	42,96	32,21	15,66
BPW61 - ŞÇK + Eldiven (600°C - 30°C/dk)	21,85	42,44	35,71	4,76
BPW64 - ŞÇK + Eldiven (600°C - 50°C/dk)	27,11	36,29	36,60	15,08

Çizelge 4.19’da; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile ıslak mendil birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada katı ve gaz verimi artarken, sıvı verimi azalmaktadır. Karbonizasyon süreçlerinde yüksek ısıtma hızı, kısa ve orta alıkonma süresi ve yüksek sıcaklık koşulunun sağlanması ile maksimum gaz ürün verimi elde edilir. Yüksek sıcaklığın aksine düşük sıcaklık kullanımı durumunda ise sıvı ürün için maksimum verim sağlanabilir. Şeftali çekirdeği kabuğunda bulunan lignin 240-380°C arası (yaklaşık 400°C sıcaklıklara kadar) nispeten düşük sıcaklıklarda yavaş pirolize maruz bırakıldığında, β-O-4 bağlarının büyük oranda kopması ile diğer oksijenlenmiş bağlar meydana gelir (Lu et al., 2017). Bu durum düşük molekül ağırlıklı ürünlerin yapıdan ayrılmasına veya moleküller arası kondenzasyon ile yeni bağlanmalar oluşumu gibi ikincil reaksiyonlar için oldukça yüksek reaktif gruplar oluşumuna olanak sağlamaktadır.

Çizelge 4.19 : ŞÇK ve ıslak mendil karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW38-ŞÇK+Islak Mendil (400°C - 10°C/dk)	11,22	28,71	60,07	1,61
BPW41-ŞÇK+Islak Mendil (400°C - 30°C/dk)	13,87	25,92	60,21	0,01
BPW44-ŞÇK+Islak Mendil (400°C - 50°C/dk)	17,70	21,63	60,67	5,67

Çizelge 4.20’de; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile ıslak mendil birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada en yüksek katı verimi %15,10 iken en yüksek sıvı verimi %27,04 olarak belirlenmiştir. Gaz verimi incelendiğinde, karbonize ŞÇK ve ıslak mendil karışımlarının karbonizasyon sistemi içerisinde oluşan uçucuların artması ile gaz ürün verimi artmaktadır. Bu artışın sebebinin birincil piroliz ürünlerinin parçalanma reaksiyonları ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.20 : ŞÇK ve ıslak mendil karışımının 500°C sıcaklığı ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW39-ŞÇK+Islak Mendil (500°C - 10°C/dk)	15,10	26,62	58,28	0,36
BPW42-ŞÇK+Islak Mendil (500°C - 30°C/dk)	14,49	26,77	58,74	-
BPW45-ŞÇK+Islak Mendil (500°C - 50°C/dk)	13,73	27,04	59,23	14,05

Çizelge 4.21’de; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan şeftali çekirdeği kabuğu (KÇK) ile ıslak mendil birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada ısıtma hızının artışı ile katı veriminde azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 4.21 : ŞÇK ve ıslak mendil karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW40-ŞÇK+Islak Mendil (600°C - 10°C/dk)	15,75	7,73	76,52	0,12
BPW43-ŞÇK+Islak Mendil (600°C - 30°C/dk)	12,43	10,12	77,45	-
BPW46-ŞÇK+Islak Mendil (600°C - 50°C/dk)	11,76	7,30	80,94	-

Çizelge 4.22’de; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Verim değerleri incelendiğinde, burada ısıtma hızının artışı ile katı ve gaz veriminde azalma, sıvı veriminde artış meydana gelmiştir. Piroliz işlemi normal, sürükleyici gaz (N₂) ve su buharı gibi ortamlarda yapılabilir. Burada diğer tüm deneylerde olduğu gibi sürükleyici gaz olarak N₂ kullanılması ortamdaki

uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonlara uğramadan ortamı terk etmesine yardımcı olduğundan dolayı sıvı ürün veriminde artış sağlanmıştır.

Çizelge 4.22 : AFK ve maske karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW83 - AFK + Maske (400°C - 10°C/dk)	23,99	42,26	33,75	0,05
BPW86 - AFK + Maske (400°C - 30°C/dk)	22,69	43,26	34,05	0,1
BPW89 - AFK + Maske (400°C - 50°C/dk)	20,82	57,63	21,55	0,3

Çizelge 4.23’de verilen değerler incelendiğinde, 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı verimleri düşmüş sıvı verimleri ise artmıştır. Burada ısıtma hızının artışı ile gaz veriminde azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 4.23 : AFK ve maske karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW84 - AFK + Maske (500°C - 10°C/dk)	20,89	31,32	47,80	0,02
BPW87 - AFK + Maske (500°C - 30°C/dk)	18,83	34,23	46,93	0,24
BPW90 - AFK + Maske (500°C - 50°C/dk)	18,31	39,85	41,84	0,75

Çizelge 4.24’de verilen 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Buradaki sıvı veriminin düşüşü çok yüksek miktarda sürükleyici gaz (N₂) kullanımı sonrası soğutma ünitesinin yeterli olmayışı nedeniyle uçucu bileşenlerin sıvı ürüne dönüşmeden sistemi terk etmesine yani sıvı ürün veriminin düşmesine sebep olmuştur. Çizelge 4.24 değerlendirildiğinde, burada ısıtma hızının artışı ile 600°C sıcaklıkta katı ve sıvı veriminde azalma meydana gelmiştir. Buna karşın gaz veriminde ise artış meydana gelmiştir. Sıcaklık ve ısıtma hızı artışı ile karbonize olan ürünün uçucu bileşenleri gaz ürüne dönüşmüştür ve bu durum gaz ürün verimini arttırmıştır.

Çizelge 4.24 : AFK ve maske karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW85 - AFK + Maske (600°C - 10°C/dk)	20,17	41,14	38,70	0,04
BPW88 - AFK + Maske (600°C - 30°C/dk)	17,50	40,98	41,52	0,3
BPW91 - AFK + Maske (600°C - 50°C/dk)	17,11	38,42	44,47	0,53

Çizelge 4.25’de; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada ısıtma hızının artışı ile katı ve sıvı veriminde artış, gaz veriminde ise düşüş meydana gelmiştir. Buradaki sıvı veriminin düşük oluşu uçucu bileşenlerin sıvı ürüne dönüşmeden sistemi terk etmesi ile açıklanabilir. Katı verimlerinde değişim yok denilecek kadar az olmuştur. Gaz veriminde ise ısıtma hızı arttıkça değerlerde azalma gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.25 : AFK ve eldiven karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{rs} (g)
BPW74 - AFK + Eldiven (400°C - 10°C/dk)	26,37	39,19	34,44	0,12
BPW77 - AFK + Eldiven (400°C - 30°C/dk)	26,01	42,73	31,26	0,16
BPW80 - AFK + Eldiven (400°C - 50°C/dk)	26,29	47,11	26,60	0,41

Çizelge 4.26’da; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada ısıtma hızının artışı ile katı ve gaz veriminde artış, sıvı veriminde ise düşüş meydana gelmiştir. Çizelge 4.26’da görüldüğü üzere; artan ısıtma hızı, biyokütlenin parçalanmasını arttırarak katı ve sıvı verimini arttırmıştır. Düşük ısıtma hızlarında biyokütlenin termal olarak parçalanması yavaş gerçekleşmektedir. Bu durum daha fazla biyoçar verimi eldesini sağlamaktadır. 500°C sıcaklıkta ısıtma hızı artışı, artan katı ve sıvı veriminin aksine burada gaz verimini azaltmıştır.

Çizelge 4.26 : AFK ve eldiven karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{rs} (g)
BPW75 - AFK + Eldiven (500°C - 10°C/dk)	21,65	63,95	14,40	0,55
BPW78 - AFK + Eldiven (500°C - 30°C/dk)	22,60	63,90	13,50	0,54
BPW81 - AFK + Eldiven (500°C - 50°C/dk)	23,70	65,05	11,25	0,63

Çizelge 4.27’da; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada biyokütlenin yapısında bulunan ligninin yüksek sıcaklıkta bozunması ve lignin içeriğinin artması ile katı ve sıvı ürün verimi artmıştır, gaz veriminde ise düşüş meydana gelmiştir.

Çizelge 4.27 : AFK ve eldiven karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW76 - AFK + Eldiven (600°C - 10°C/dk)	20,92	62,35	16,73	0,04
BPW79 - AFK + Eldiven (600°C - 30°C/dk)	21,61	63,67	14,72	0,54
BPW82 - AFK + Eldiven (600°C - 50°C/dk)	22,19	65,67	12,14	0,5

Çizelge 4.28’de; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile ıslak mendilin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada ısıtma hızının artışı ile katı verimi %19-22 arasında belirlenmiştir, sıvı verimi artarken, gaz veriminde ise azalmalar meydana gelmiştir. 400°C sıcaklıkta 10°C/dk ısıtma hızında gaz ürün verim değeri %53,14 olarak oldukça yüksektir. Burada ısıtma hızı uçucu maddelerin uzaklaşmasına müsade etmiştir.

Çizelge 4.28 : AFK ve ıslak mendil karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW65-AFK+Islak Mendil (400°C - 10°C/dk)	21,18	32,48	46,34	0,68
BPW68-AFK+Islak Mendil (400°C - 30°C/dk)	21,26	33,01	45,73	0,16
BPW71-AFK+Islak Mendil (400°C - 50°C/dk)	21,40	38,79	39,81	1,02

Çizelge 4.29’da; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince karbonizasyonu yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile ıslak mendilin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada sıcaklık ve ısıtma hızının artışı ile katı verimi %15-19 arasında belirlenmiştir, sıvı ve gaz veriminde ise değişim meydana gelmiştir. 500°C sıcaklıkta 10°C/dk ısıtma hızında gaz ürün verim değeri %37,17 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.29 : AFK ve ıslak mendil karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW66-AFK+Islak Mendil (500°C - 10°C/dk)	16,44	46,39	37,17	1,85
BPW69-AFK+Islak Mendil (500°C - 30°C/dk)	15,04	48,62	36,34	0,38
BPW72-AFK+Islak Mendil (500°C - 50°C/dk)	18,70	44,21	37,10	0,5

Çizelge 4.30’da; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan Antep fıstığı kabuğu (AFK) ile ıslak mendilin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Verim değerleri incelendiğinde yüksek karbonizasyon sıcaklığında, katı ürünün termal parçalanması sonucu ikincil bozunmalar başlamakta ve katı ürün verimi düşmektedir. Burada 600°C sıcaklıkta karbonize

edilen AFK ile ıslak mendil karışımının gaz ürün verimi en yüksek 10°C/dk ısıtma hızında %41,39 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.30 : AFK ve ıslak mendil karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW67-AFK+Islak Mendil (600°C - 10°C/dk)	14,50	44,11	41,39	2,1
BPW70-AFK+Islak Mendil (600°C - 30°C/dk)	13,30	49,17	37,53	1,12
BPW73-AFK+Islak Mendil (600°C - 50°C/dk)	18,91	44,14	36,95	0,3

Çizelge 4.31’de; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Isıtma hızının artmasıyla birlikte gaz ürün veriminin arttığı, sıvı ürün veriminin azaldığı, katı ürün veriminin ise ısıtma hızından bağımsız olduğu söylenmektedir. Ancak düşük ısıtma hızlarında dikkate değer bir katı ürün elde edildiği de göze çarpmaktadır. Burada 400°C sıcaklıkta karbonize edilen KÇK ile maske karışımının gaz ürün verimi en yüksek 50°C/dk ısıtma hızında %49,72 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.31 : KÇK ve maske karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW92 - KÇK + Maske (400°C - 10°C/dk)	26,56	38,81	34,63	0,35
BPW95 - KÇK + Maske (400°C - 30°C/dk)	27,03	29,65	43,32	1,52
BPW98 - KÇK + Maske (400°C - 50°C/dk)	28,25	22,03	49,72	0,71

Çizelge 4.32 değerlendirildiğinde; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Sonuçlar karbonize ürün verimleri açısından değerlendirildiğinde, karbonize katı ve gaz ürün verimindeki artışın, piroliz sıcaklığının artmasıyla hammaddenin birincil bozunmasına ve katı ürünün ikincil bozunmasına bağlı olabileceği söylenebilir. Burada ısıtma hızı arttıkça gaz ürün verimleri artmıştır. 500°C sıcaklıkta karbonize edilen KÇK ile maske karışımının gaz ürün verimi en yüksek 50°C/dk ısıtma hızında %45,38 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.32 : KÇK ve maske karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW93 - KÇK + Maske (500°C - 10°C/dk)	23,33	36,56	40,11	0,09
BPW96 - KÇK + Maske (500°C - 30°C/dk)	23,78	33,31	42,91	5,97
BPW99 - KÇK + Maske (500°C - 50°C/dk)	23,59	31,03	45,38	0,12

Çizelge 4.33'de; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile maskenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada en yüksek sıvı verimi %38,43 en yüksek gaz verimi %40,34 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.33 : KÇK ve maske karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW94 - KÇK + Maske (600°C - 10°C/dk)	22,84	37,52	39,64	0,57
BPW97 - KÇK + Maske (600°C - 30°C/dk)	21,42	38,43	40,15	1,08
BPW100 - KÇK + Maske (600°C - 50°C/dk)	22,49	37,17	40,34	1,27

Çizelge 4.34'de; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Elde edilen katı verimleri %31-33 aralığındadır. Elde edilen sıvı verimleri %23-37 aralığındadır. Elde edilen gaz verimleri %31-47 aralığındadır.

Çizelge 4.34 : KÇK ve eldiven karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW101 - KÇK + Eldiven (400°C - 10°C/dk)	32,10	36,64	31,26	0,23
BPW104 - KÇK + Eldiven (400°C - 30°C/dk)	31,04	23,33	45,63	3,91
BPW107 - KÇK + Eldiven (400°C - 50°C/dk)	31,01	22,36	46,63	0,14

Çizelge 4.35'de; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. 400°C sıcaklık ile kıyaslandığında katı verimi %30'lardan %26 civarına düşmüştür. Sıvı ve gaz verimleri ise 400°C'ye göre nispeten artmıştır. Çizelge 4.35'de verilen veriler değerlendirildiğinde ise, ısıtma hızının artmasıyla birlikte gaz ürün veriminin hızında arttığı ve bu ısıtma hızında sıvı ürün veriminin azaldığı, katı ürün veriminin ise ısıtma hızından bağımsız olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.35 : KÇK ve eldiven karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{rs} (g)
BPW102 - KÇK + Eldiven (500°C - 10°C/dk)	27,54	40,69	31,77	1,16
BPW105 - KÇK + Eldiven (500°C - 30°C/dk)	26,21	37,14	36,65	1,72
BPW108 - KÇK + Eldiven (500°C - 50°C/dk)	26,38	35,69	37,93	1,56

Çizelge 4.36'da; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile eldivenin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada katı veriminin %20-27 civarında olması düşük ısıtma hızlarında ve yüksek sıcaklıklarda termal bozunma süresinin uzamasına ve buna bağlı olarak da yavaş bir şekilde oluşan ürünlerin yüksek azot akışıyla süpürülüp gitmesine bağlanabilir. Burada 600°C sıcaklıkta karbonize edilen KÇK ile eldiven karışımının gaz ürün verimi en yüksek 30°C/dk ısıtma hızında %36,59 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.36 : KÇK ve eldiven karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{rs} (g)
BPW103 - KÇK + Eldiven (600°C - 10°C/dk)	26,33	44,16	29,50	0,7
BPW106 - KÇK + Eldiven (600°C - 30°C/dk)	20,77	48,87	30,36	2,89
BPW109 - KÇK + Eldiven (600°C - 50°C/dk)	25,33	38,08	36,59	11

Çizelge 4.37'de; 400°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile ıslak mendilin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Katı verimleri küçük değişimler göstermiştir. Çizelge 4.37'de verilen veriler değerlendirildiğinde, en yüksek gaz verimi %36,71 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.37 : KÇK ve ıslak mendil karışımının 400°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{rs} (g)
BPW110 - KÇK + Islak Mendil (400°C - 10°C/dk)	27,79	22,00	30,21	-
BPW113 - KÇK + Islak Mendil (400°C - 30°C/dk)	24,90	44,21	30,89	-
BPW116 - KÇK + Islak Mendil (400°C - 50°C/dk)	27,29	36,00	36,71	0,19

Çizelge 4.38'de; 500°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile ıslak mendilin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada sıcaklık ve ısıtma hızı artışı ile katı ve sıvı veriminde azalma, gaz veriminde ise artış belirlenmiştir. Burada artan ısıtma hızı ve 500°C sıcaklık ile yapı bozularak gaz ürün oluşumuna katkıda bulunmuştur.

Çizelge 4.38 : KÇK ve ıslak mendil karışımının 500°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW111 - KÇK + Islak Mendil (500°C - 10°C/dk)	22,67	40,38	36,94	0,11
BPW114 - KÇK + Islak Mendil (500°C - 30°C/dk)	21,64	30,65	47,72	0,87
BPW117 - KÇK + Islak Mendil (500°C - 50°C/dk)	20,98	29,29	49,72	0,65

Çizelge 4.39’da; 600°C sıcaklık, 10,30 ve 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon süresince yapılan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ile ıslak mendilin birlikte karbonizasyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri verilmiştir. Burada ısıtma hızı artışı ile katı ve sıvı verimi azalırken gaz verimi artmaktadır.

Çizelge 4.39 : KÇK ve ıslak mendil karışımının 600°C sıcaklık ile farklı ısıtma hızlarında karbonizasyon ürün verimleri.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW112 - KÇK + Islak Mendil (600°C - 10°C/dk)	33,06	34,79	32,15	0,35
BPW115 - KÇK + Islak Mendil (600°C - 30°C/dk)	32,13	33,86	34,01	1,78
BPW118 - KÇK + Islak Mendil (600°C - 50°C/dk)	29,49	32,64	37,87	1,49

Tüm örneklerin ısıtma hızı-piroliz gaz verimi değerleri ve grafikleri incelendiğinde genel olarak yüksek ısıtma hızında gaz veriminin yüksek olduğu görülmektedir. Karbonize katı verimi düşüş gösterirken ısıtma hızı arttığında katı verimindeki düşüş azalmaktadır. Ancak piroliz sıvısı ve piroliz gaz verimindeki değişim daha fazla olmaktadır. Katı makromoleküler yapıdaki düzenlenme sıcaklık artışı ile yavaşlarken verimin düşmesi beklenen bir sonuçtur. Yani sıcaklık artışı ile makromoleküler yapı kararlı bir yapıya ulaşmakta olup daha fazla yapısal birimlerin ayrılması zorlaşmaktadır. Ancak sıvı moleküllerde ısıtma hızı ve sıcaklık artışı ile yapısal birimlerin parçalanması devam etmektedir. Bunun sonucu piroliz gaz verimi artarken sıvı verimi azalmaktadır.

Biyokütle ve/veya karbon içeren atıkların inert atmosferde karbonizasyonunda katı, sıvı ve gaz verimlerindeki değişim, prosesin amacı, sonuç ürünlerin kullanım alanı, bileşenlerin özellikleri ancak maksimum sıcaklık, ısıtma hızı, maksimum sıcaklıkta bekletme süresi, hammadde türü, kullanılan katalizör gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle proses parametreleri ve hammadde oldukça önemlidir.

Genel olarak karbonizasyon (piroliz) verim değerleri incelendiğinde, sıcaklık artışı nedeniyle genel olarak katı ve sıvı verimleri azalırken, gaz verimleri artmaktadır. Bu durum, sıcaklık artışı ile birlikte makro moleküler yapıdaki değişimler nedeniyle, ayrılan birimlerin doğrudan gaz fazına geçmesinden kaynaklanmaktadır. Karbonizasyon sıcaklıklarının artmasıyla oksijen (O) dehidrasyon, dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları

yoluyla biyokütlelerden uzaklaşır. Sıcaklık 550°C olduğunda fenolik bağlar kırılarak küçük moleküller veya ağır katran açığa çıkar. Ağır katran, daha fazla yoğunlaşma reaksiyonları yoluyla biyokömürü oluşturur. Yüksek sıcaklıklarda verim yüzdelerindeki azalmanın nedeni, birincil bozunma veya biyokömür kalıntısının ikincil bozunmaya uğraması sebebiyle oluşmaktadır (Fu et al., 2011). Düşük sıcaklıklarda malzeme tamamen ayrılmaz, bu nedenle biyokömür verimi yüksektir. Yüksek sıcaklıklardaki karbonizasyonlar sonucu elde edilen gaz ürünleri, Fischer Tropsch gibi proseslerde ham madde olarak kullanılabilir. Ayrıca, ürünler yüksek enerji değerine sahip olduğu için enerji üretiminde önem arz etmektedir. Sıcaklığın karbonizasyon (piroliz) ürün dağılımı üzerine etkisini belirlemek için yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular literatür ile uyum göstermektedir (Bridgwater & Bridge, 1991; Çemrek, 2011; Johansson et al., 2018; Mishra et al., 2022).

4.1.2 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize ürünlerine ait kül bulguları

Çalışılan tez kapsamında elde edilen biyokütle ile atık polimerlerin karbonize ürünlerinin (1:1 oran, 400, 500, 600°C sıcaklık, 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat reaksiyon koşulları sonucu elde edilen) ve ham polimer örneklerinin kül değerleri ve Çizelge 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.40'da verilen ham ve karbonize ürünlerin kül değerleri incelendiğinde; ham biyokütlelerin kül değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında her üç biyokütlenin kül değerlerinin 0,10-1,23 değerleri arasındadır. Bu değerler içerisinde en yüksek kül değerleri kayısı çekirdeği kabuğuna aittir. Kayısı ağacının meyve olgunlaşma aşamasında potasyum ihtiyacının çok olması sebebiyle kül değerinin yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.40 : Karbonize katı ürünlerin kül analiz sonuçları.

Karbonize Katı	%Kül	Karbonize Katı	%Kül	Karbonize Katı	%Kül
BPW2 - AFK 400°C - 10°C/dk	0,22	BPW16 - KÇK 600°C - 30°C/dk	0,90	BPW31 - SÇK - 500°C - 30°C/dk	1,00
BPW1 - AFK 500°C - 10°C/dk	0,56	BPW17 - KÇK 400°C - 50°C/dk	0,99	BPW32 - SÇK - 600°C - 30°C/dk	1,01
BPW3 - AFK 600°C - 10°C/dk	0,18	BPW18 - KÇK 500°C - 50°C/dk	1,81	BPW33 - SÇK - 400°C - 50°C/dk	0,32
BPW4 - AFK 400°C - 30°C/dk	0,10	BPW19 - KÇK 600°C - 50°C/dk	1,16	BPW34 - SÇK - 500°C - 50°C/dk	0,56
BPW5 - AFK 500°C - 30°C/dk	0,23	BPW20 - Maske 400°C - 10°C/dk	1,99	BPW35 - SÇK - 600°C - 50°C/dk	0,82
BPW6 - AFK 600°C - 30°C/dk	0,35	BPW22 - Eldiven 400°C - 10°C/dk	3,07	BPW36 - SÇK + Eldiven - 400°C - 10°C/dk	3,14
BPW7 - AFK 400°C - 50°C/dk	0,12	BPW23-KÇK+Maske 400°C - 10°C/dk	0,74	BPW37 - SÇK + Maske - 400°C - 10°C/dk	21,12
BPW8 - AFK 500°C - 50°C/dk	0,24	BPW24-KÇK+Eldiven 400°C - 10°C/dk	8,39	BPW38 - SÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk	6,24
BPW10 - AFK 600°C - 50°C/dk	0,98	BPW25 - Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk	6,15	BPW39 - SÇK + Islak Mendil - 500°C - 10°C/dk	17,82
BPW11 - KÇK 400°C - 10°C/dk	0,47	BPW26 - KÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk	1,40	BPW40 - SÇK + Islak Mendil - 600°C - 10°C/dk	8,08
BPW12 - KÇK 500°C - 10°C/dk	1,11	BPW27 - SÇK - 400°C - 10°C/dk	0,81	BPW41 - SÇK + Islak Mendil - 400°C - 30°C/dk	4,60
BPW13 - KÇK 600°C - 10°C/dk	1,23	BPW28 - SÇK - 500°C - 10°C/dk	1,00	BPW42 - SÇK+Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk	15,87
BPW14 - KÇK 400°C - 30°C/dk	0,51	BPW29 - SÇK - 600°C - 10°C/dk	1,96	BPW43 - SÇK+Islak Mendil - 600°C - 30°C/dk	19,66
BPW15 - KÇK 500°C - 30°C/dk	0,94	BPW30 - SÇK - 400°C - 30°C/dk	0,77	BPW44 - SÇK + Islak Mendil - 400°C - 50°C/dk	4,44

Çizelge 4.40 (devam) : Karbonize katı ürünlerin kül analiz sonuçları.

Karbonize Katı	%Kül	Karbonize Katı	%Kül	Karbonize Katı	%Kül
BPW45 - ŞÇK + Islak Mendil - 500°C - 50°C/dk	7,61	BPW60 - ŞÇK + Eldiven - 500°C - 30°C/dk	5,96	BPW74 - AFK + Eldiven - 400°C - 10°C/dk	1,37
BPW46 - ŞÇK + Islak Mendil - 600°C - 50°C/dk	15,45	BPW61 - ŞÇK + Eldiven - 600°C - 30°C/dk	7,86	BPW75 - AFK + Eldiven - 500°C - 10°C/dk	6,86
BPW47 - ŞÇK + Maske - 400°C - 10°C/dk	12,81	BPW62 - ŞÇK + Eldiven - 400°C - 50°C/dk	7,69	BPW76 - AFK + Eldiven - 600°C - 10°C/dk	5,07
BPW48 - ŞÇK + Maske - 500°C - 10°C/dk	12,00	BPW63 - ŞÇK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk	7,37	BPW77 - AFK + Eldiven - 400°C - 30°C/dk	5,24
BPW49 - ŞÇK + Maske - 600°C - 10°C/dk	1,00	BPW64 - ŞÇK + Eldiven - 600°C - 50°C/dk	10,58	BPW78 - AFK + Eldiven - 500°C - 30°C/dk	3,72
BPW50 - ŞÇK + Maske - 400°C - 30°C/dk	0,46	BPW65 - AFK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk	1,34	BPW79 - AFK + Eldiven - 600°C - 30°C/dk	3,86
BPW51 - ŞÇK + Maske - 500°C - 30°C/dk	0,66	BPW66 - AFK + Islak Mendil - 500°C - 10°C/dk	0,73	BPW80 - AFK + Eldiven - 400°C - 50°C/dk	3,31
BPW52 - ŞÇK + Maske - 600°C - 30°C/dk	0,77	BPW67 - AFK + Islak Mendil - 600°C - 10°C/dk	0,73	BPW81 - AFK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk	5,62
BPW53 - ŞÇK + Maske - 400°C - 50°C/dk	1,35	BPW68 - AFK + Islak Mendil - 400°C - 30°C/dk	0,46	BPW82 - AFK + Eldiven - 600°C - 50°C/dk	2,60
BPW54 - ŞÇK + Maske - 500°C - 50°C/dk	9,66	BPW69 - AFK + Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk	0,54	BPW83 - AFK + Maske - 400°C - 10°C/dk	0,32
BPW56 - ŞÇK + Eldiven - 400°C - 10°C/dk	3,55	BPW70 - AFK + Islak Mendil - 600°C - 30°C/dk	1,29	BPW84 - AFK + Maske - 500°C - 10°C/dk	2,11
BPW57 - ŞÇK + Eldiven - 500°C - 10°C/dk	3,96	BPW71 - AFK + Islak Mendil - 400°C - 50°C/dk	0,49	BPW85 - AFK + Maske Maske - 600°C - 10°C/dk	1,23
BPW58 - ŞÇK + Eldiven - 600°C - 10°C/dk	7,21	BPW72 - AFK + Islak Mendil - 500°C - 50°C/dk	1,32	BPW86 - AFK + Maske - 400°C - 30°C/dk	0,80
BPW59 - ŞÇK + Eldiven - 400°C - 30°C/dk	4,01	BPW73 - AFK + Islak Mendil - 600°C - 50°C/dk	2,23	BPW87 - AFK + Maske - 500°C - 30°C/dk	0,76

Çizelge 4.40 (devam) : Karbonize katı ürünlerin kütlü analiz sonuçları.

Karbonize Katı	%Kül	Karbonize Katı	%Kül	Karbonize Katı	%Kül
BPW88 - AFK + Maske - 600°C - 30°C/dk	1,24	BPW100 - KÇK + Maske - 600°C - 50°C/dk	0,63	BPW112 - KÇK + Islak Mendil - 600°C - 10°C/dk	27,39
BPW89 - AFK + Maske - 400°C - 50°C/dk	0,79	BPW101 - KÇK + Eldiven - 400°C - 10°C/dk	2,07	BPW113 - KÇK + Islak Mendil - 400°C - 30°C/dk	1,63
BPW90 - AFK + Maske - 500°C - 50°C/dk	0,69	BPW102 - KÇK + Eldiven - 500°C - 10°C/dk	1,92	BPW114 - KÇK + Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk	1,44
BPW91 - AFK + Maske - 600°C - 50°C/dk	0,94	BPW103 - KÇK + Eldiven - 600°C - 10°C/dk	2,17	BPW115 - KÇK + Islak Mendil - 600°C - 30°C/dk	2,62
BPW92 - KÇK + Maske - 400°C - 10°C/dk	1,55	BPW104 - KÇK + Eldiven - 400°C - 30°C/dk	1,87	BPW116 - KÇK + Islak Mendil - 400°C - 50°C/dk	1,33
BPW93 - KÇK + Maske - 500°C - 10°C/dk	0,56	BPW105 - KÇK + Eldiven - 500°C - 30°C/dk	2,48	BPW117 - KÇK + Islak Mendil - 500°C - 50°C/dk	1,97
BPW94 - KÇK + Maske - 600°C - 10°C/dk	0,62	BPW106 - KÇK + Eldiven - 600°C - 30°C/dk	1,64	BPW118 - KÇK + Islak Mendil - 600°C - 50°C/dk	2,97
BPW95 - KÇK + Maske - 400°C - 30°C/dk	0,46	BPW107 - KÇK + Eldiven - 400°C - 50°C/dk	1,39	Islak mendil (Ham)	0,18
BPW96 - KÇK + Maske - 500°C - 30°C/dk	0,36	BPW108 - KÇK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk	0,80	Maske (Ham)	2,99
BPW97 - KÇK + Maske Maske - 600°C - 30°C/dk	0,96	BPW109 - KÇK + Eldiven - 600°C - 50°C/dk	3,67	Eldiven (Ham)	7,80
BPW98 - KÇK + Maske - 400°C - 50°C/dk	0,72	BPW110 - KÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk	1,68		
BPW99 - KÇK + Maske - 500°C - 50°C/dk	0,74	BPW111 - KÇK + Islak Mendil - 500°C - 10°C/dk	1,52		

Not : Karbonizasyon deneylerinin tümü 1 saat reaksiyon süresince yapılmıştır.

Atık polimerlerin kül değerleri polimerin türüne göre farklılıklar göstermektedir. Çizelge 4.40'da verildiği üzere atık polimerlerin kül içerikleri %1 ile %7 değer aralıklarında değişmektedir. Bu farklılık polimerin katkılanmasında fiziksel, kimyasal, mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinin yanı sıra maliyet düşürülmesi amacıyla yapılmaktadır. Bu amaçla en fazla kullanılan katkı maddesi kalsiyum karbonat olup polimerin türüne ve kullanım alanına bağlı olarak oranlar değişmektedir. Biyokütle-polimer atıklarının farklı sıcaklıklarda ve ısıtma hızlarında elde edilen karbonize katılarının kül değerleri ham örneklerin kül içerikleri ile uyumlu değerlerde elde edilmiştir. Her üç polimer örneğinin kullanım alanı itibarıyla katkı değerleri yüksek olmayıp kül içerikleri düşük kalmıştır.

4.1.3 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin elementel analiz bulguları

Çizelge 4.41'de verilen karbonize katı örneklerin (ilk 19 örnek ve katı verimi yüksek olan örnekler seçilmiştir) CHNS analiz sonuçlarına göre, karbonizasyon sıcaklık artışı ve ısıtma hızı değişiminin CHNS sonuçlarına büyük oranda etkisinin olmadığı görülmektedir. Ham biyoküteller ile ham polimerlerin elementel analiz sonuçları oksijen içeriğindeki azalmayı ve karbon içeriğindeki artışı görmek açısından önemlidir. Bu durum hem ham biyokütle karbonize katı sonuçları hem de biyokütle-polimer karışımlarına ait karbonize katı sonuçları için benzerdir. Sıcaklık değişimi ve sıcaklık artışı ortam bileşenlerinin kompleks ve fazla sayıda olması yapısal düzenlenmenin ve makromoleküler yapıdan ayrılan bileşenlerin karakterini ve bileşimini etkilemesi ile açıklanabilir. Ham biyokütle örneklerinin karbonize katı örnekleri içerisinde en yüksek karbon içeriği BPW17 örneğinde %80,67 iken en düşük karbon içeriği ise BPW6 örneğinde %57,65 değerlerinde elde edilmiştir. Polimer katkılı örnekler içerisinde ıslak mendil katkılı BPW39 örneğinde %82,93 değerinde elde edilmiştir. Bazı analiz sonuçlarına göre, Antep fıstığı ve kayısı çekirdeği kabuğunda yüksek miktarda karbon bulunmaktadır ve bu nedenle bu biyokütle atığı aktif karbon sentezi için kullanılabilir. Ayrıca, karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen karbonize ürünlerin analizlerinde en yüksek karbon oranı şeftali çekirdeği kabuğunda tespit edilmiştir.

Külsüz kuru temel CNHS değerleri incelendiğinde söz konusu örneklerin kül değerleri çok yüksek olmadığı için oransal olarak orijinal değerlere nazaran çok fazla değişim olmamıştır.

Çizelge 4.41 : Karbonize katı ürünlerin elementel analiz bulguları.

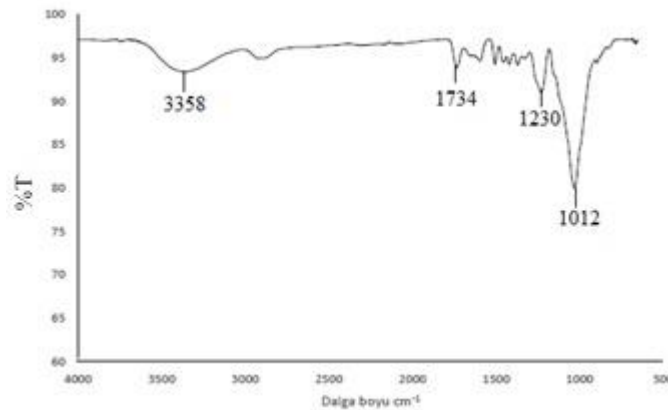
Deney Kodu	Orijinal Temel				Külsüz Kuru Temel (KKT)					
	%C	%H	%N	%S	%O*	%C	%H	%N	%S	%O*
BPW1 - AFK 500°C - 10°C/dk	72.75	2.930	0.105	0.050	18,642	73,16	2,95	0,11	0,05	23,79
BPW2 - AFK 400°C - 10°C/dk	77.28	3.917	0.161	-	20,029	77,45	3,93	0,16	-	18,46
BPW3 - AFK 600°C - 10°C/dk	74.20	2.315	0.086	0.043	22,770	74,33	2,32	0,09	0,04	23,26
BPW4 - AFK 400°C - 30°C/dk	75.58	4.303	0.050	0.038	24,165	75,65	4,31	0,05	0,16	19,99
BPW5 - AFK 500°C - 30°C/dk	62.72	3.148	-	0.161	33,971	62,86	3,16	-	-	33,98
BPW6 - AFK 600°C - 30°C/dk	57.65	2.066	0.028	-	19,863	57,85	2,07	0,03	0,03	40,05
BPW7 - AFK 400°C - 50°C/dk	73.10	4.073	0.032	0.025	23,356	73,19	4,08	0,03	-	22,70
BPW8 - AFK 500°C - 50°C/dk	76.69	3.305	0.142	-	40,256	76,87	3,31	0,10	0,05	19,67
BPW10 - AFK 600°C - 50°C/dk	76.71	2.484	-	0.053	20,753	71,71	4,02	0,06	0,13	20,43
BPW11 - KÇK 400°C - 10°C/dk	71.00	3.979	0.062	0.140	24,819	62,85	3,17	0,06	-	24,21
BPW12 - KÇK 500°C - 10°C/dk	62.55	3.153	0.055	0.129	36,796	74,13	2,04	0,16	0,10	33,93
BPW13 - KÇK 600°C - 10°C/dk	73.31	2.019	0.158	-	14,483	59,69	4,05	0,14	0,09	23,67
BPW14 - KÇK 400°C - 30°C/dk	58.96	4.005	0.136	0.103	34,113	71,31	3,06	0,14	0,17	36,11
BPW15 - KÇK 500°C - 30°C/dk	70.95	3.049	0.143	0.091	25,767	66,50	2,24	-	0,12	25,48
BPW16 - KÇK 600°C - 30°C/dk	65.88	2.217	-	0.172	29,162	81,40	4,59	0,18	0,21	31,26
BPW17 - KÇK 400°C - 50°C/dk	80.67	4.544	0.183	0.120	24,513	68,00	3,16	0,18	-	13,83
BPW18 - KÇK 500°C - 50°C/dk	67.33	3.124	0.181	0.203	31,731	80,82	2,35	0,14	-	28,66
BPW19 - KÇK 600°C - 50°C/dk	79.36	2.304	0.138	-	18,198	74,57	3,78	0,64	-	16,69
BPW33 - ŞÇK - 400°C - 50°C/dk	73.70	3.738	0.630	-	21,932	73,94	3,75	0,63	-	21,68
BPW39 - ŞÇK + Islak Mendil - 500°C - 10°C/dk	76.93	3.025	0.421	-	13,624	93,61	3,68	0,51	-	2,20
BPW53 - ŞÇK + Maske - 400°C - 50°C/dk	42.27	3.761	0.268	-	53,701	42,85	3,81	0,27	-	53,07
BPW59 - ŞÇK + Eldiven - 400°C - 30°C/dk	55.92	3.623	1.470	1.242	37,745	58,26	3,77	1,53	1,29	35,14
BPW68 - AFK + Islak Mendil - 400°C - 30°C/dk	70.31	3.572	0.247	-	25,871	70,63	3,59	0,25	-	25,53
BPW81 - AFK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk	51.15	3.054	1.043	1.093	43,660	54,19	3,24	1,11	1,16	40,31
BPW86 - AFK + Maske - 400°C - 30°C/dk	76.25	5.278	0.222	0.133	18,117	76,87	5,32	0,22	0,13	17,45
BPW98 - KÇK + Maske - 400°C - 50°C/dk	67.17	3.651	0.720	-	28,459	67,66	3,68	0,73	-	27,94
BPW104 - KÇK + Eldiven - 400°C - 30°C/dk	67.70	3.779	0.451	0.158	27,912	68,99	3,85	0,46	0,16	26,54

*:Farktan hesaplanmıştır.

4.1.4 Biyokütle ve atık polimer hammaddelerinin FT-IR analizi bulguları

FT-IR spekturumları hammaddelerin yapıları ve kimyasal değişimleri hakkında bilgi edinmemizi sağlayan etkili bir tekniktir. FT-IR spektrumu aromatik yapı ($700-900\text{ cm}^{-1}$), oksijen içeren fonksiyonel grup ($1000-1800\text{ cm}^{-1}$), alifatik fonksiyonel grup ($2700-3000\text{ cm}^{-1}$) ve hidroksil grup ($3000-3600\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere dört kısımdan meydana gelmektedir (Feng et al., 2017). Hammaddelere ait FT-IR spekturumları ve spekturlara ait bulgular Şekil 4.1-6'da verilmiştir.

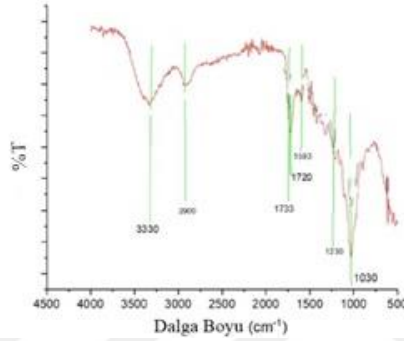
Şekil 4.1'de verilen ham şeftali çekirdeği kabuklarına ait FT-IR spekturumu incelendiğinde, 3358 cm^{-1} 'de O-H gerilim titreşimleri hidroksil grubuna aittir. $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, bu banttaki titreşimlerin alkenleri temsil ettiği söylenebilir. 1734 cm^{-1} aralığında gözlenen C=O gerilme titreşimi, konjüge olmamış ve karbonil yanında elektronegatif atomları bulunmayan keton ve aldehit gibi oksijenli bileşiklerin varlığını kanıtlamaktadır. Bu titreşim aynı zamanda yapının alifatik ve aromatik yapıda olduğunun da bir göstergesidir. $1450-1550\text{ cm}^{-1}$ aralığı aromatik halkalarda meydana gelen C=C gerilme titreşimlerini, $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ aralığı ise alkan gruplarını belirleyen C-H eğilme titreşimini göstermektedir. 1506 cm^{-1} aromatik iskelet titreşimleri lignin yapıdan kaynaklanmaktadır. 1380 cm^{-1} dolaylarında görülen bantın ise metil gruplarının belirlenmesinde oldukça önemli olduğu söylenebilir. $1300-900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise alkol ve fenollerden dolayıdır.



Şekil 4.1 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu FT-IR spekturumu (Küçük, 2019).

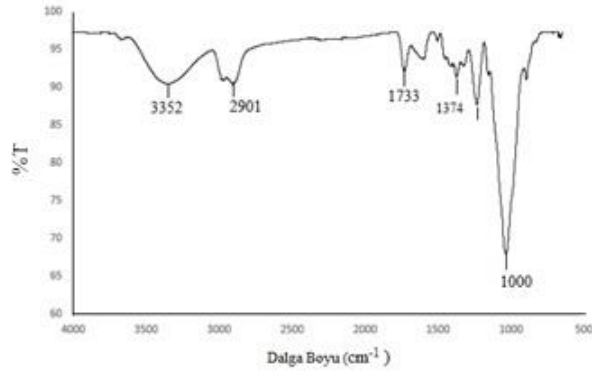
Şekil 4.2'de verilen ham kayısı çekirdeği kabuklarına ait FT-IR spekturumu incelendiğinde, 3291 cm^{-1} piki odun hücrelerinde absorbe olan su moleküllerinden kaynaklanan O-H gerilim titreşimlerine (hidroksil grubuna) aittir. 2866 cm^{-1} piki çekirdek kabuğu spekturumunda farklı -CH gruplarının asimetrik ve simetrik esneme titreşimlerine

atanır. Çekirdek kabuğunda 1636 cm^{-1} de görülen ve salınım yapan pik konjuge $\nu\text{ C-O}$ 'ya atanmıştır. 1380 cm^{-1} deki bant selüloz ve hemiselülozdaki C-H atanır. Selülozda $\nu\text{ C-H}$ bandı ve siringil türevlerinin $\nu\text{ C-O}$ bandı (sert ağaçların özelliğinden) 1333 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. 1250 cm^{-1} 'deki pik aromatik halkadaki karbonu içeren asimetrik C-C-O gerilmesine karşılık gelir (syringyl ring vibration). 1250 cm^{-1} 'deki bant, aromatik halkadaki (syringyl ring vibration) karbonu içeren asimetrik C-C-O gerilmesine karşılık gelir. Alternatif olarak, 1161 cm^{-1} 'deki titreşim bantları, lignin ve ksilanda $\nu\text{ C-O}$ 'ya atanır (Prégent et al., 2015); 1127 cm^{-1} piki selüloz ve hemiselülozlarda C-O-C 'ye atanmıştır. 903 cm^{-1} piki selülozdaki $\delta\text{ C-H}$ 'a atfedilmiştir (Gündüz et al., 2022).



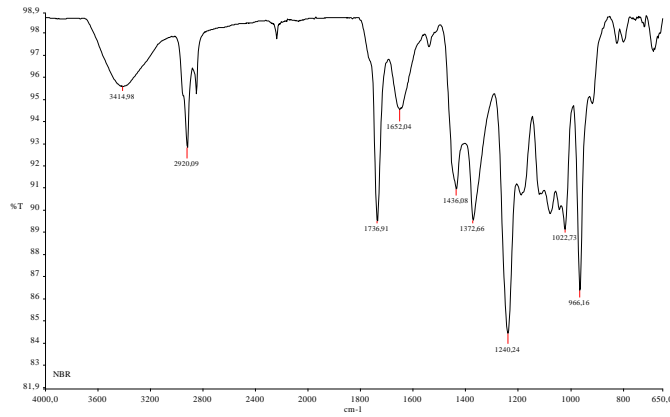
Şekil 4.2 : Ham kayısı çekirdeği kabuğu FT-IR spektrumu.

Şekil 4.3'de verilen Antep fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3352 cm^{-1} 'de bulunan pik hidroksil piki olup O-H gerilimi ile ilişkilidir ve selülozik yapıya aittir. Bu pik hammadde üzerindeki nem miktarından kaynaklanabileceği gibi, alkol ve fenollerden meydana gelen O-H gerilimleri de $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik verdiği için, Antep fıstığı kabuğundaki selülozik yapıya ait hidroksil gruplarına ait olduğu söylenebilir. $3000\text{-}2901\text{ cm}^{-1}$ 'de mevcut olan belirgin pikler alifatik C-H gerilimine aittir. Bunun yanında 1374 cm^{-1} 'de gözlenen pik metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesi ile oluşan pikler olup, metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder. 1733 cm^{-1} dalga boyunda bulunan gözlenen pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını gösterir. $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölge genel olarak C-O gerilimine ve inorganik M-O-M yapılarına aittir (Aljoumaa et al., 2017).



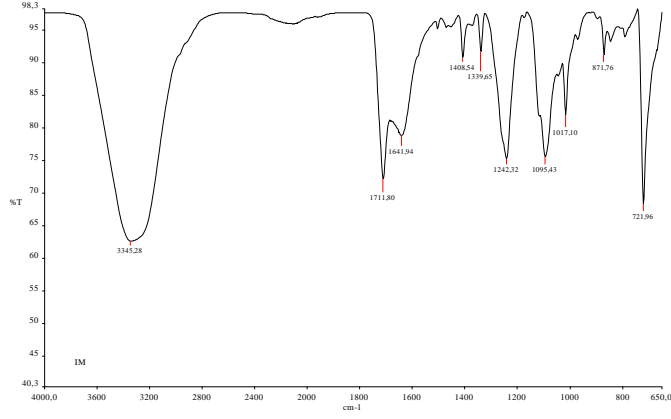
Şekil 4.3 : Ham Antep fıstığı kabuğu FT-IR spektrumu (Küçük, 2019).

Şekil 4.4'de verilen nitril bütadien kauçuk yapıdaki eldivene ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3414 cm^{-1} 'deki geniş ve yayvan pik hidroksil gruplarına ait O-H gerilmesine aittir. 2920 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H piki olup, 2237 cm^{-1} 'deki pik nitril grubuna ait $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilmesidir. 1736 cm^{-1} 'deki pik C=O gerilmesi ve 1652 cm^{-1} 'deki pik C=C ile C=N gerilmelerine atfedilebilir. 1436 cm^{-1} 'deki pik C-H gerilmesi ve 1372 cm^{-1} 'deki pik C-O ve C-N gerilmesi, 1240 cm^{-1} 'deki pik C-O ester, anhidrit, alkol, fenol gruplarından kaynaklanabilir. 1000 cm^{-1} 'deki pik C-O ve C-O-C, 1050 dalga boyundan yukarı olan pikler Metal-Oksijen ve Metal-Oksijen-Metal pikleridir. Bütadien gruba ait 966 cm^{-1} 'deki pik C-H gerilmesine aittir (Socrates, 2004).



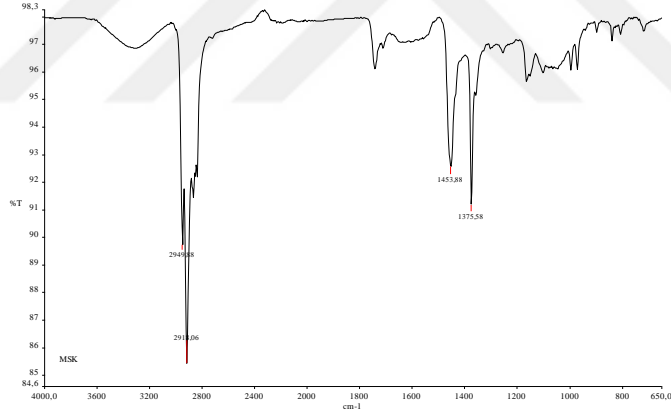
Şekil 4.4 : Nitril eldiven FT-IR spektrumu.

Şekil 4.5'de verilen PET yapıdaki ıslak mendile ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3345 cm^{-1} 'deki geniş ve yayvan pik hidroksil gruplarına ait O-H gerilmesine aittir. 1711 cm^{-1} 'deki pik karboksilik asit grubunun C=O gerilmesi, 1242 cm^{-1} 'deki pik tereftalat grubuna aittir ($\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}$). 1095 cm^{-1} 'deki pik metilen grubu ve ester C-O bağının titreşimlerine, 871 cm^{-1} 'deki pik aromatik halka titreşimlerine, ve 721 cm^{-1} 'deki pik polar ester grupları ve benzen halkalarının etkileşimine atfedilmiştir (Alharez et al., 2017).



Şekil 4.5 : Islak mendil FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.6’da verilen PE ve PP yapıdaki maskeye ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, dış ve iç katmanlarının spektrumları hemen hemen aynıdır. 3400-3300 cm^{-1} civarındaki orta şiddette ve yayvan pik hidroksil grubunun -OH gerilmesine, 2950 ve 2918 cm^{-1} ’deki pikler sırasıyla CH_3 ve CH_2 asimetric gerilme titreşimlerine, yaklaşık 1700 cm^{-1} ’deki pik C=O gerilmesine, 1453 ve 1375 cm^{-1} ’deki pikler CH_3 simetric bükülmesine atfedilmiştir. Yaklaşık 1100 cm^{-1} ’deki pik C-O gerilmesine atfedilmiştir (Y. Shen, 2020a).



Şekil 4.6 : Maske'ye ait FT-IR Spektrumu.

Ayrıca cerrahi yüz maskesi ve eldiven için 611 cm^{-1} deki pik, alifatikte $=\text{C}-\text{CH}_3$ 'e ve titreşimde fenil'e karşılık gelen monomerik polipropilen polimere aittir. 2900 cm^{-1} de keskin ve net pik C-H titreşimi için hem tıbbi yüz maskesi hem de eldiven özelliklerinden kaynaklanmaktadır. 1113 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları, yüz maskesi ve medikal eldivenlerden oluşan nitril kauçuktan oluşan polipropilendeki C-O gerilmesi ile açıklanmaktadır. Hem yüz maskesi hem de eldiven için 1454 ve 1380 cm^{-1} 'deki pikler, alifatik hidrokarbonlar üzerindeki $-\text{CH}_2-$ simetri deformasyonunun atamalarıdır. Hem eldiven hem de yüz maskesi için 1619 ve 1545 cm^{-1} 'de keskin ve düşük bant tepe noktaları,

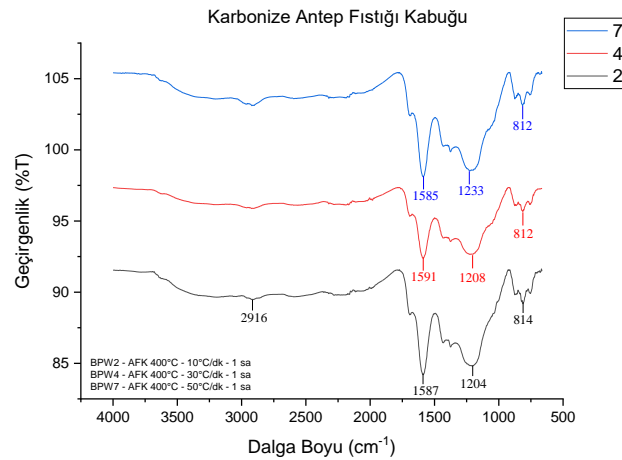
polipropilen yüz maskesi ve nitril fonksiyonel grubu ($-C\equiv N$) için birincil amidin karbonil ($C=O$) germe titreşimi ile açıklanmaktadır. İki polimer için geniş bant ve net tepe noktaları, polimerlere ait yaklaşık 3414 cm^{-1} deki pikte alifatik veya aromatik O-H gerilmesi ile açıklanmaktadır. Eldiven plastiğindeki kauçuk tipi polimerde nitril grubunun varlığı tespit edilmiştir ve 2340 cm^{-1} deki pikte doğrulanabilir ve 597 cm^{-1} pik, C-Cl gerilme titreşimlerinin bir göstergesidir.

Genel olarak, spektral titreşimler yüz maskeleri ve eldivenlerin, karbonizasyon işlemi yoluyla yakıt enerjisi için kullanılacaklarını düşündüren termoplastik polimer türleri olan polietilen, polipropilen ve nitril bütadien kauçuktan oluştuğuna dair kanıt sağlayabilir (Zümrüt & Gökçen, n.d.).

4.1.5 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin FT-IR analizi bulguları

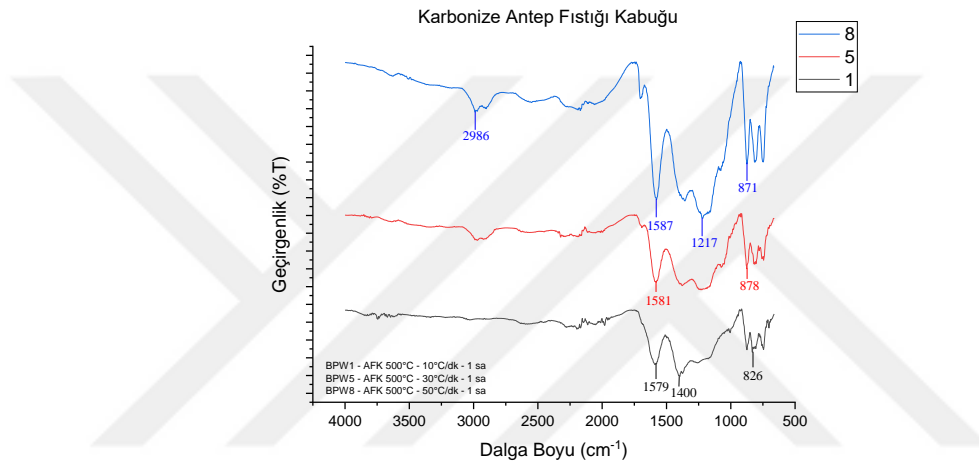
Biyokütle, atık polimerler ve biyokütle-polimer karışımlarına ait karbonize ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.7-25’de verilmiştir.

Şekil 4.7’de verilen 400°C sıcaklık ve 10, 30, $50^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen Antep fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2916 cm^{-1} ’de bulunan alifatik C-H piki ve $1585\text{-}1591\text{ cm}^{-1}$ ’de mevcut olan belirgin pikler lignin yapıdaki aromatik iskelet titreşimlerine ($C=C$) atfedilir (Prégent et al., 2015). Bunun yanında 1200 cm^{-1} civarında gözlenen pikler selüloz ve hemiselüloz yapılardan kaynaklanan C-O gerilimi ile oluşan piklerdir. Ayrıca 812 cm^{-1} dalga boyunda bulunan gözlenen pik C-O piki olarak atfedilmiştir.



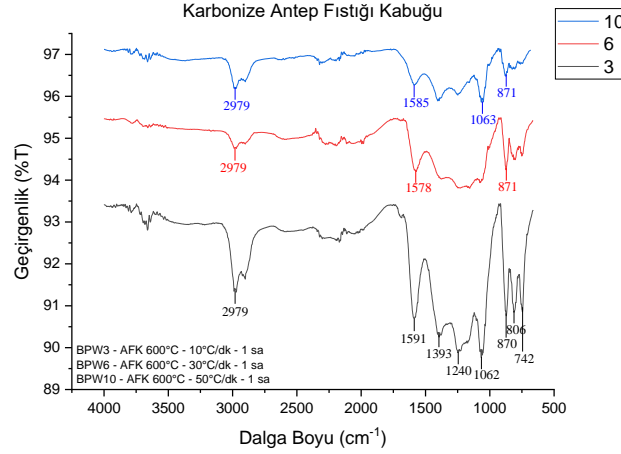
Şekil 4.7 : 400°C sıcaklıkta ve 10, 30, $50^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında karbonize edilen AFK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

Şekil 4.8’de verilen 500°C sıcaklık ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen Antep fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2986 cm⁻¹’de bulunan pik alifatik C-H ve yaklaşık 1580 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler lignin yapıdaki C=C piki olup aromatik iskelet titreşimlerine atfedilir (Aljoumaa et al., 2017). 1400 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pik lignin yapıdaki metil grubundan kaynaklanan C-H bağlanmasına, bunun yanında 1217 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler selüloz ve hemiselüloz yapılardan kaynaklanan C-O gerilimi ile oluşan piklerdir. 871 cm⁻¹ civarındaki dalga boyunda bulunan pikler genel olarak C-O ve C-O-C pikleri olarak atfedilir (Schwanninger et al., 2004).



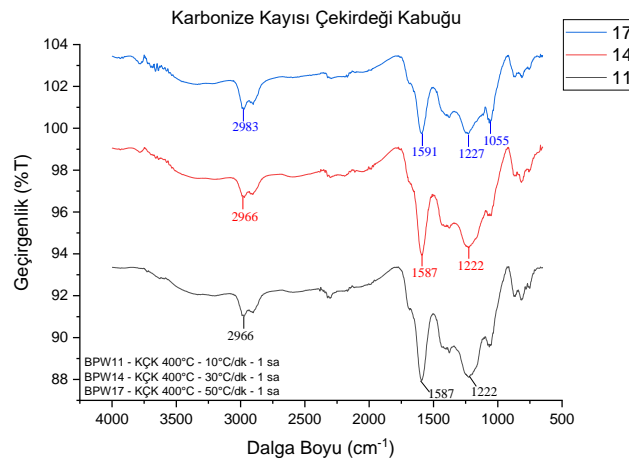
Şekil 4.8 : 500°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen AFK’nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

Şekil 4.9’da verilen 600°C sıcaklık ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen Antep fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2979 cm⁻¹’de bulunan pik alifatik C-H ve yaklaşık 1580 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler lignin yapıdaki C=C piki olup aromatik iskelet titreşimlerine atfedilir. 1393 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pik lignin yapıdaki metil grubundan kaynaklanan C-H bağlanmasına, bunun yanında 1240 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler selüloz ve hemiselüloz yapılardan kaynaklanan C-O gerilimi ile oluşan piklerdir. 1063 cm⁻¹ civarındaki dalga boyunda bulunan pikler birincil alkollerden kaynaklanan C-O gerilmesine, 871 ve 742 cm⁻¹ civarında dalga boyunda bulunan her bileşiğin kendine özgü pikleridir (Schramm, 2020).



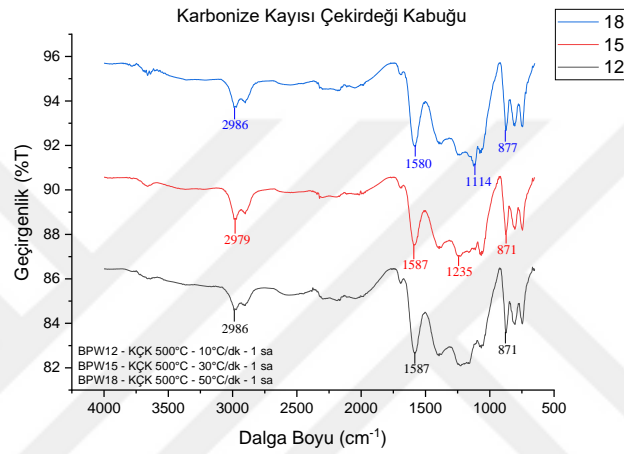
Şekil 4.9 : 600°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen AFK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

Şekil 4.10'da verilen 400°C sıcaklık ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, yaklaşık 2966 cm^{-1} dalga boyunda alifatik CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, bu banttaki titreşimlerin alkenleri temsil ettiği söylenebilir. 1450-1550 cm^{-1} aralığı aromatik halkalarda meydana gelen C=C gerilme titreşimlerini, 1350-1450 cm^{-1} aralığı ise alkan gruplarını belirleyen C-H eğilme titreşimini göstermektedir. 1300-900 cm^{-1} arasındaki pikler ise alkol ve fenollerden dolayıdır. Tüm hammaddeler benzer makromoleküler yapıya sahiptir. Selülozik yapılara ait gerilmeler literatür ile benzerlik göstermektedir (Aljoumaa et al., 2017; Biswas et al., 2022; Ge et al., 2023; Halder et al., 2019).



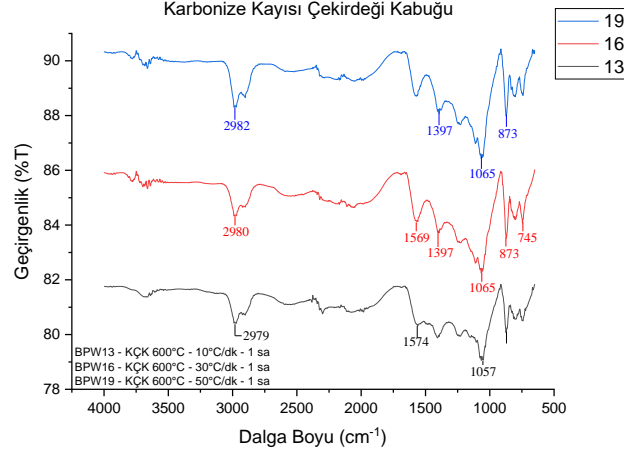
Şekil 4.10 : 400°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen KÇK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

Şekil 4.11’de verilen 500°C sıcaklık ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, yaklaşık 2986 cm⁻¹ dalga boyunda alifatik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, 1587 cm⁻¹ piki selüloz yapıdan meydana gelen aromatik halkalardaki C=C gerilme titreşimlerine, 1235 cm⁻¹ piki ise fenol, ester ve eter gruplarının neden olduğu C-O gerilme titreşimine atfedilmiştir. 1114 cm⁻¹ piki ise selüloz yapının neden olduğu C-O gerilme titreşimine atfedilmiştir. 871 cm⁻¹’deki absorpsiyon bandı, glikoz birimleri arasındaki β-glikosidik bağlantının karakteristiği olarak yorumlanmıştır (Abderrahim et al., 2015).



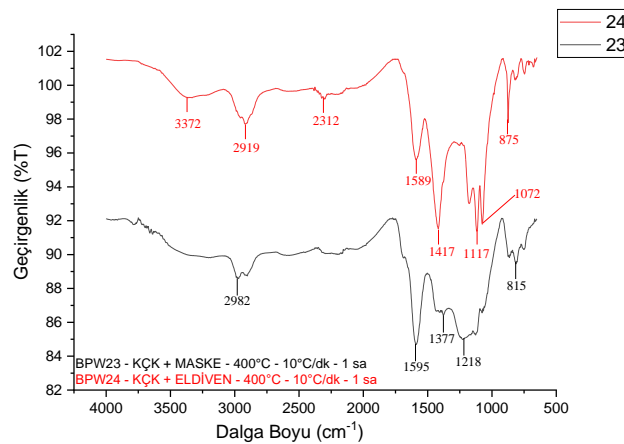
Şekil 4.11 : 500°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen KÇK’nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

Şekil 4.12’de verilen 600°C sıcaklık ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, yaklaşık 2980 cm⁻¹ dalga boyunda alifatik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, 1574 cm⁻¹ piki selüloz yapıdan meydana gelen aromatik halkalardaki C=C gerilme titreşimlerine, 1397 cm⁻¹ piki hemiselüloz yapıdan kaynaklanan C-H deformasyon, 1065 cm⁻¹ piki ise selüloz yapıdan kaynaklanan C-C gerilme titreşimine, 873 cm⁻¹’deki absorpsiyon bandı, glikoz birimleri arasındaki β-glikosidik bağlantının karakteristiği olarak yorumlanmıştır (Kurian et al., 2015). Kayısı ve Antep fıstığı çekirdeklerinin kabukları gibi biyokütlelerin FT-IR spektrumlarının lietratür verileri ile uyumlu oldukları belirlenmiştir (Aljoumaa et al., 2017; Barut et al., 2019; Kurian et al., 2015)



Şekil 4.12 : 600°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen KÇK'nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

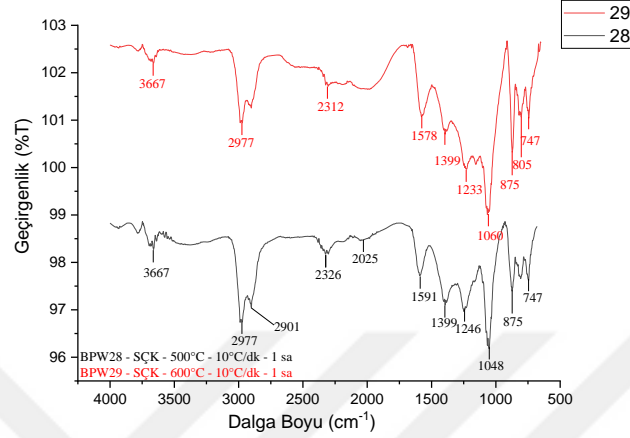
Şekil 4.13 incelendiğinde, KÇK-maske karışımının karbonize katı ürününde 3372 cm^{-1} dalga boyunda polimerik OH ve su içeriği nedeniyle O-H (esneme) fonksiyonel grubu, 2919 cm^{-1} dalga boyunda C-H fonksiyonel grubu, 1589 cm^{-1} dalga boyunda C=C fonksiyonel grubu, 1417 cm^{-1} dalga boyunda C-H fonksiyonel grubu, 1117 cm^{-1} dalga boyunda alkoller, fenol, eter ve esterden kaynaklanabilecek C-O fonksiyonel grubu varlığı belirlenmiştir. Yine KÇK-eldiven karışımının karbonize katı ürününde 2982 cm^{-1} dalga boyundaki pik alifatik C-H varlığını, 1595 cm^{-1} dalga boyundaki pik C=C, 1377 cm^{-1} dalga boyundaki pik C-H, 1218 cm^{-1} dalga boyundaki pik C-O fonksiyonel grup varlığını kanıtlamaktadır (Socrates, 2004).



Şekil 4.13 : 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen KÇK-Maske ve KÇK-Eldiven katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

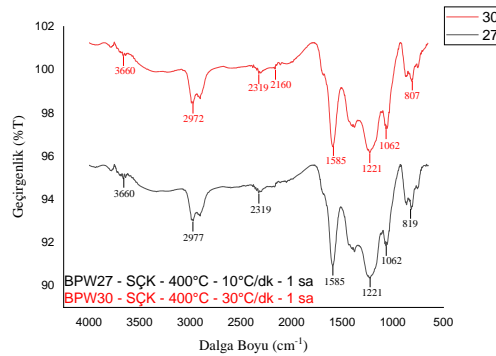
Şekil 4.14 incelendiğinde, hem 500°C hem de 600°C sıcaklıklarda 3667 cm^{-1} dalga boyundaki pik polimerik OH ve su içeriği nedeniyle O-H (esneme) fonksiyonel grubuna

aittir. 2977 cm^{-1} dalga boyundaki pik alifatik C-H varlığını göstermektedir. 1591 cm^{-1} dalga boyundaki pik C=C, 1399 cm^{-1} dalga boyundaki pik C-H, $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki pikler alkoller, fenol, ester, eter gruplarının varlığını kanıtlayan C-O gruplarının varlığını göstermektedir (Schramm, 2020; Socrates, 2004; Sun et al., 2021).



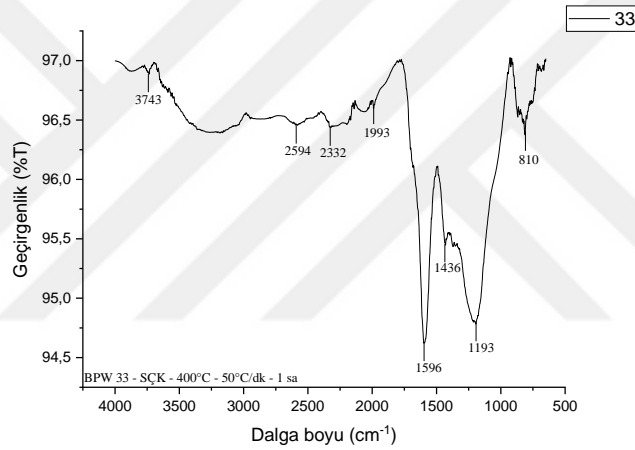
Şekil 4.14 : 500 ve 600°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen SÇK katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

Şekil 4.15’de verilen 400°C sıcaklık ve 10 ve 30°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bütün pikler B bantıdır ve bu band aromatikdir. Burada görülen pikler ligninden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H pikleri burada görülmektedir. Ayrıca $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülen pik alifatik C-H varlığını göstermektedir. $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda alkoller, fenol, ester, eter gruplarının varlığını gösteren C-O piki görülmektedir (Boukir et al., 2019).



Şekil 4.15 : 400°C sıcaklıkta ve 10, 30°C/dk ısıtma hızlarında karbonize edilen SÇK’nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

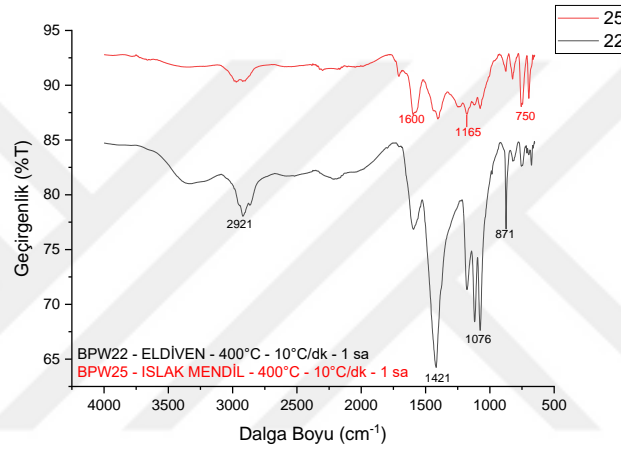
Şekil 4.16’da verilen 400°C sıcaklık ve 10 ve 30°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3000-3600 cm^{-1} aralığındaki bütün pikler B bantıdır ve bu band aromatiktir. Burada görülen pikler ligninden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H pikleri burada görülmektedir. Ayrıca 2900-3000 cm^{-1} dalga boyunda görülen üç şiddetli pik alifatik C-H varlığını göstermektedir. 1451 ve 1373 cm^{-1} deki pikler, alifatik hidrokarbonlar üzerindeki $-\text{CH}_2-$ simetri deformasyonunun atamalarıdır. 3432 cm^{-1} dalga boyunda hidroksil gruplarına ait O-H gerilmesi, 3000-2800 cm^{-1} dalga boyunda C-H gerilim titreşim bantları, 1700-1500 cm^{-1} dalga boyunda ve özellikle 1700 cm^{-1} dalga boyunda karboksilik asiti bağlayan karbonil grubu varlığı, 1300-1000 cm^{-1} dalga boyunda alkoller, fenol, ester, eter gruplarının varlığını gösteren C-O piki görülmektedir (Shukla & Kant, 2020).



Şekil 4.16 : 400°C sıcaklıkta ve 50°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen SÇK’nın katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

Tez çalışmasında atık polimer olarak kullanılan eldiven ve ıslak mendil örneklerinin 400°C sıcaklıktaki karbonize edilmiş FT-IR sonuçları incelenmiştir. Her iki örneğe ait FT-IR grafiği incelendiğinde orijinal yapıya göre büyük değişiklikler gözlenmiştir. Şekil 4.17’de verilen 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen eldivene ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, yaklaşık 2921 cm^{-1} dalga boyunda alifatik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, 2200 cm^{-1} dalga boyunda eldivene ait nitril gruba ait $-\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel grubu, 1600 cm^{-1} dalga boyu karbonil gruplarına ($-\text{C}=\text{O}$) ve doymamış türler ($-\text{C}=\text{C}$) atfedilmiştir. 1421 cm^{-1} dalga boyunda eldivene ait C-H gerilmesi, 1076 cm^{-1} dalga boyundaki pik eldivene ait nitril bütadien kauçuktaki takviye edici dolgu maddelerinden biri olan silikadandır. 871 cm^{-1} dalga boyunda eldivene ait bütadien grup C-H gerilme titreşimi olarak yorumlanmıştır (J. Zhao et al., 2013). Yine Şekil 4.17’de verilen

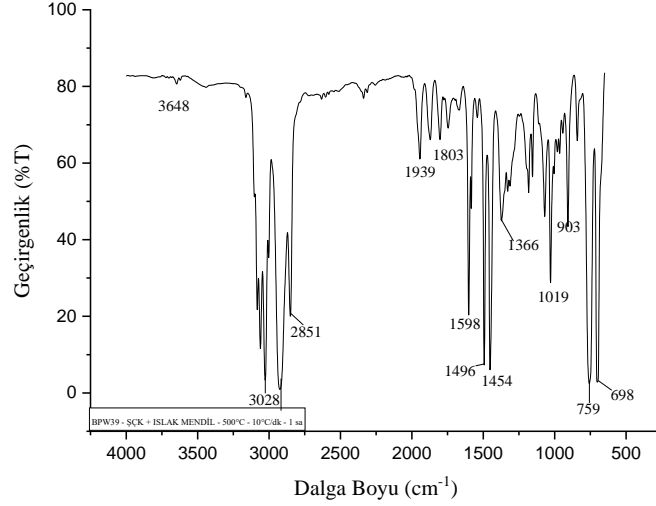
400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edilen ıslak mendile ait FT-IR spektrumları incelendiğinde PET yapısındaki yaklaşık 2920 cm⁻¹ dalga boyunda alifatik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiş olup, karboksil grubuna ait 1700 cm⁻¹ civarındaki pikin düşük şiddette de olsa görüldüğü alifatik -C-H pikinin büyük oranda deformasyona uğradığı ve C-O ile C-O-C yapılarına ait 900-1100 cm⁻¹ civarındaki geniş ve yayvan pikin şiddetinde önemli ölçüde azaldığı görülmektedir . Özetle her iki polimerin erime sıcaklığı; ıslak mendil (PET) için 260°C ve nitril eldiven (nitril bütadien kauçuk) için 100°C olduğu düşünülürse 400°C karbonizasyon sıcaklığında yapısal bozunmanın çok fazla olması beklenen bir sonuçtur (Kong & Yu, 2007).



Şekil 4.17 : 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında karbonize edilen eldiven ve ıslak mendile katı karbonize ürünlerinin FT-IR sonuçları.

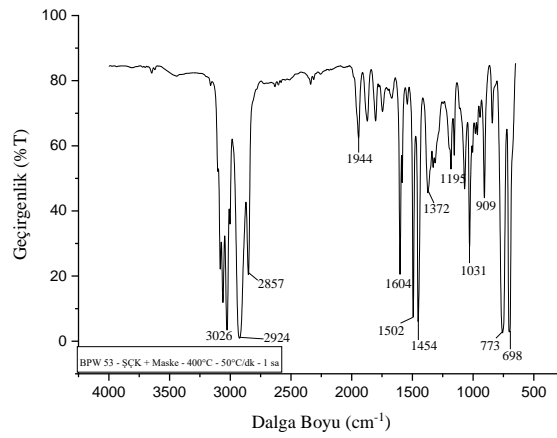
İşlem görmeyen ıslak mendile ait FT-IR spektrumunda 3310 cm⁻¹ bandında yapıdaki hidroksil ve hidrojen bağlı suya ait hidroksil gerilmesi mevcuttu. 2767-3014 cm⁻¹ bandı PET yapısındaki alifatik ve aromatik C-H gerilmelerine atfedilmişti. 1713 cm⁻¹ deki pik karboksil gruplara özgü -C=O (karbonil) gerilmesine atfedilmişti.

Burada Şekil 4.18’de verilen ŞÇK ile ıslak mendil (500°C - 10°C/dk - 1 saat) beraber karbonizasyonunda 3623 cm⁻¹ deki pik, iç yüzey hidroksil gruplarının germe titreşimlerine atfedilebilir. 3028 ve 3066 daki pikler aromatik C-H, 2800-3000 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki piklerde 2 keskin pik alifatik C-H grubuna aittir. Yaklaşık 2350 cm⁻¹ dalga boyundaki küçük gerilme C=O kalsit (CaCO₃) ile açıklanabilir. 1600 cm⁻¹ dalga boyundaki pik ligninden aromatik iskelet titreşimi, 1800, 1375, 1100 ve 700-760 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler, ketonlar (C=O), eter aromatik (C-O), eter alifatik (C-O), aromatik (C-H) ve aromatik (C-H) yapılar ile ilişkilendirilmiştir (Ahangar et al., 2021).



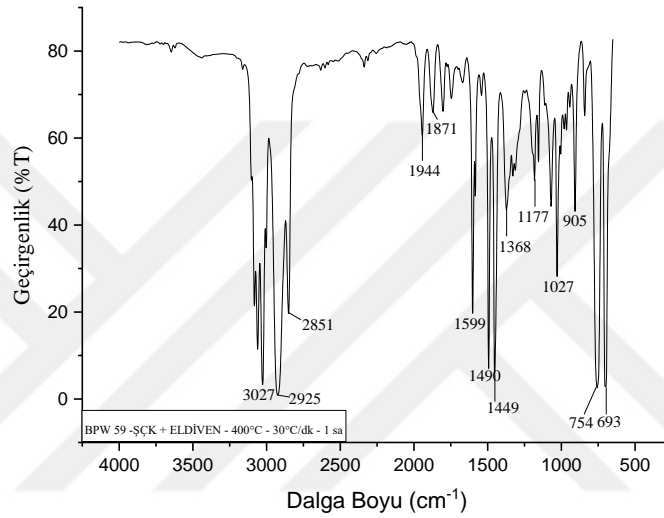
Şekil 4.18 : BPW39 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.

Şekil 4.19’da verilen ŞÇK ile maske beraber 400°C sıcaklık ve 50°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince karbonize edildiğinde yapılar lignin, hemiselüloz, selüloz beraberinde polietilen ve polipropilen içerir. Karbonizasyon sonrası FT-IR spektrumu incelendiğinde ŞÇK ile ıslak mendil beraber karbonizasyonu ile oldukça benzer piklere rastlanmıştır. Benzer şekilde 3200-3600 cm^{-1} dalga boyu aralığında O-H (hidroksil) piki, 2800-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığında üç keskin ve şiddetli pik aromatik C-H, yaklaşık 2300 cm^{-1} dalga boyu civarında orta şiddette veya zayıf keskin pik $\text{C}\equiv\text{C}$ veya $\text{C}\equiv\text{N}$ ile ilişkilendirilebilir. 1640-1870 cm^{-1} civarındaki şiddetli keskin pikler $\text{C}=\text{O}$ ile ilişkilendirilir. 909-1300 aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O ve C-N ile ilişkilendirilmektedir (Schwanninger et al., 2004).



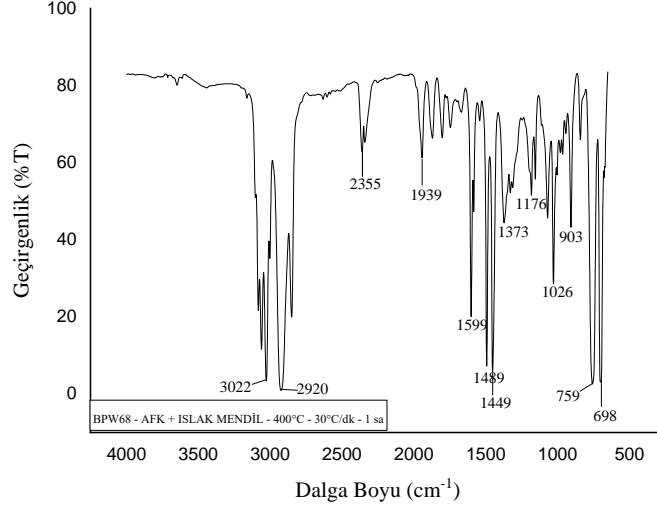
Şekil 4.19 : BPW53 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.

Şekil 4.20 incelendiğinde, ŞÇK ile eldiven (nitril) karbonize ürünü (400°C - 30°C/dk - 1 saat) benzer şekilde 3600 cm⁻¹ dalga boyu civarında hidroksil piki ve 3400-3200 küçük şiddette geniş pik N-H, 2800-3030 aralığında 3 keskin ve şiddetli pik aromatik C-H, yaklaşık 2330 civarında orta şiddette veya zayıf keskin pik C≡N ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca 1740 cm⁻¹'de karbonil grubu, 1740-1870 cm⁻¹ civarındaki şiddetli keskin pikler C=O ile ilişkilendirilmiştir. 910-1370 cm⁻¹ aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O ve C-N ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca 1369-1370 cm⁻¹ de iki adet soğurma piki -NO₂ grubu ile ilişkilendirilmiştir (J. Zhao et al., 2013).



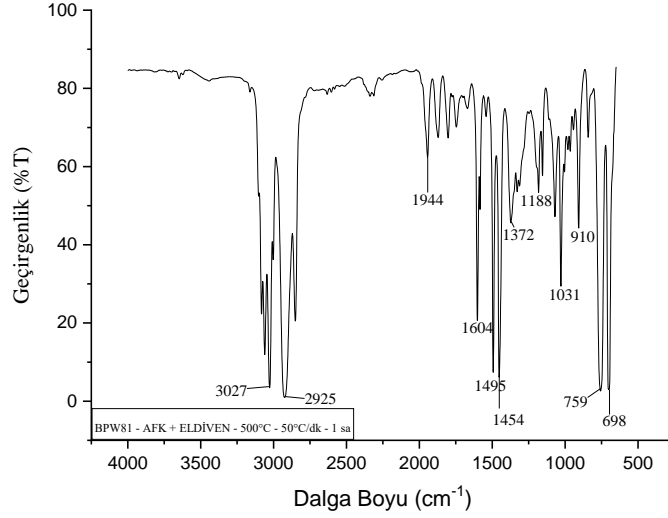
Şekil 4.20 : BPW59 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.

Antep fıstığı kabuğu yapısında %36 hemiselüloz, %31 selüloz, %33 lignin barındırmaktadır ve ıslak mendil yapısal olarak polietilen tereftalattır (Küçük, 2019). Şekil 4.21 incelendiğinde, karışımın karbonize katı (400°C - 30°C/dk - 1 saat) ürününde 3200-3600 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki pikler -OH pikleri olup yapıda bulunan su molekülleri kaynaklıdır. 1600-1700 cm⁻¹ aralığındaki pikler C=O pikleri, 1748 cm⁻¹'de aldehit C=O, 1938 cm⁻¹'de keskin pik izosiyanat grubu (-NCO) bileşiklere atfedilmiştir. 2353-2360 cm⁻¹ de orta genişlikte ve orta şiddetteki pik yine izosiyanat grubu (-NCO) bileşiklere atfedilir. 1026, 1070, 1090 cm⁻¹'de ester C=O gerilmesi, 1453 ve 1491 cm⁻¹ şiddetli pik aromatik C-H ile ilişkilendirilmektedir. 841 cm⁻¹'de PET ile ilişkili olan orta şiddette keskin pik CH₂ fonksiyonel grubuna aittir (Nandiyanto et al., 2019).



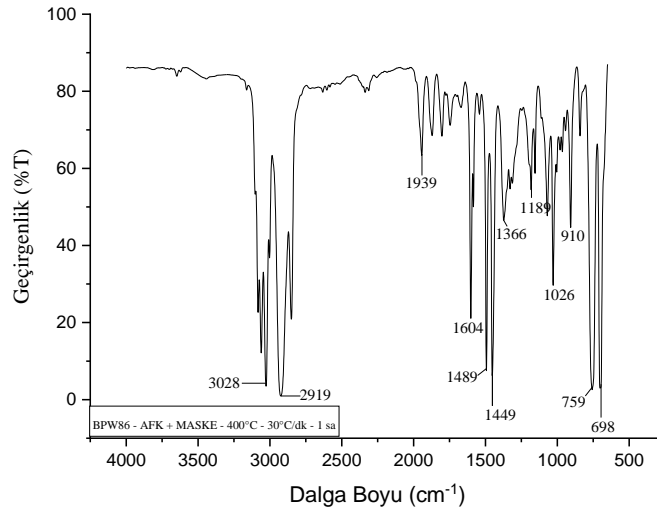
Şekil 4.21 : BPW68 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.

Şekil 4.22 incelendiğinde, AFK ile nitril eldiven ($500^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}/\text{dk} - 1$ saat) karbonize katı ürününde benzer şekilde 3652 cm^{-1} deki pik $3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen amit N-H titreşimi ile ilişkilendirilmiş ve $2800\text{-}3030$ aralığında 3 keskin ve şiddetli pik aromatik C-H, yaklaşık 2637 ve 2343 civarında zayıf keskin ve orta şiddette pik $\text{C}\equiv\text{N}$ ile ilişkilendirilebilir. 1740 cm^{-1} de karbonil grubu, $1740\text{-}1870\text{ cm}^{-1}$ civarındaki şiddetli keskin pikler $\text{C}=\text{O}$ ile ilişkilendirilir. $900\text{-}1372\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O ve C-N ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca 1372 cm^{-1} de soğurma piki $-\text{NO}_2$ grubu ile ilişkilendirilebilir. $1730\text{-}1756\text{ cm}^{-1}$ da hemiselülozdan $\text{C}=\text{O}$ piki bu pik asetil ve karboksilik asit gruplarından kaynaklanmaktadır. 1600 cm^{-1} ligninden aromatik iskelet titreşimi ve hemiselülozdan COO- titreşimi ile ilişkilendirilmiştir. 1454 cm^{-1} dalga boyunda selüloz ve hemiselülozdan O-H titreşimi ve ligninden metil (CH_3) grubundan C-H piki belirlenmiştir (Kong & Yu, 2007).



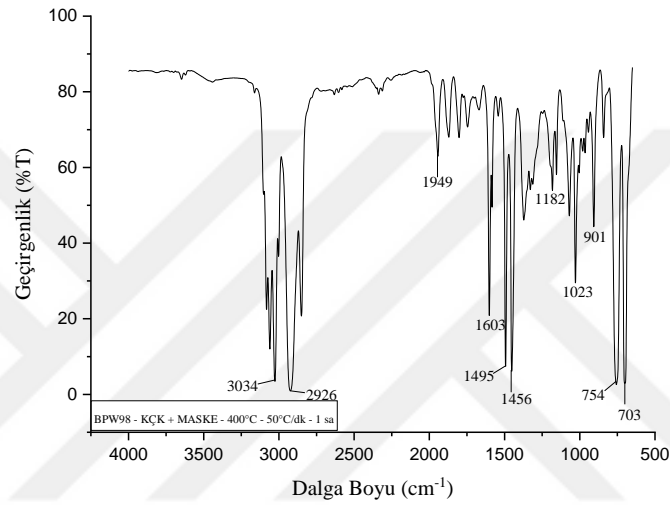
Şekil 4.22 : BPW81 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile eldiven karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.

Şekil 4.23 incelendiğinde, AFK ile maske beraber karbonizasyonunda (400°C - 30°C/dk - 1 saat) maske yapısal olarak polietilen ve polipropilen içermektedir. 3652 cm⁻¹ dalga boyundaki pik 3700-3500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülen amit N-H titreşimi ile ilişkilendirilmiş, 2800-3000 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki 3 keskin ve şiddetli pik aromatik C-H, yaklaşık 2629-2300 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki orta şiddette veya zayıf keskin pik C≡C veya C≡N ile ilişkilendirilebilir. 1640-1880 cm⁻¹ civarındaki şiddetli keskin pikler C=O ile ilişkilendirilir. 907-1380 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O ve C-N ile ilişkilendirilmektedir (Xu et al., 2013).



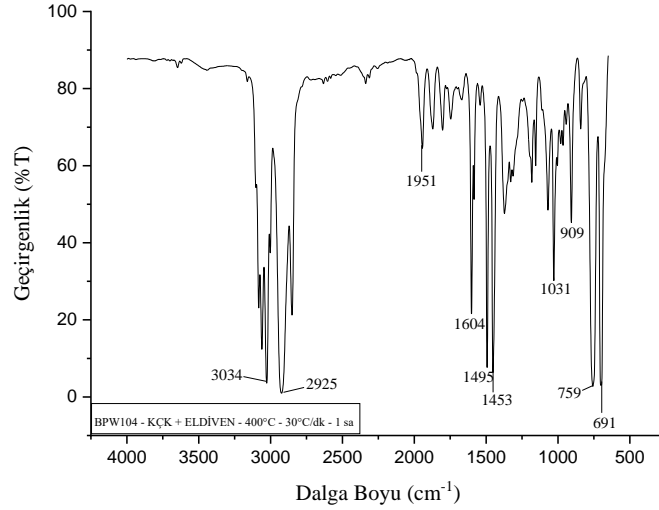
Şekil 4.23 : BPW86 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile maske karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.

Şekil 4.24 incelendiğinde, KÇK ile maske karbonize katı ürünü (400°C - 50°C/dk - 1 saat) yapı olarak lignin, hemiselüloz, selüloz beraberinde polietilen ve polipropilen içerir. Karbonizasyon sonrası FT-IR spekturumu incelendiğinde KÇK ile maske beraber karbonizasyonu 2800-3080 cm⁻¹ dalga boyu aralığında 3 keskin ve şiddetli pik aromatik C-H, yaklaşık 2633 ve 2340 civarında orta şiddette veya zayıf keskin pik C≡C veya C≡N ile ilişkilendirilebilir. 1740-1870 cm⁻¹ dalga boyu civarındaki şiddetli keskin pikler C=O ile ilişkilendirilir. 900-1300 aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O ve C-N ile ilişkilendirilmektedir (Xu et al., 2013).



Şekil 4.24 : BPW98 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karbonize katı ürününün FT-IR spekturumu.

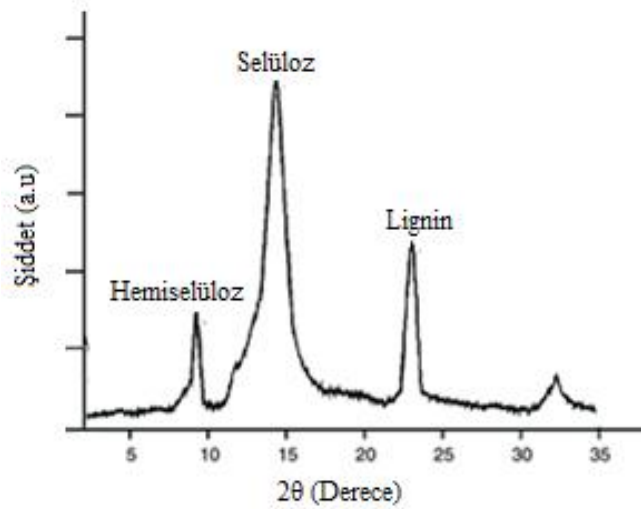
Şekil 4.25’de verilen karbonize katı ürünün (400°C - 30°C/dk - 1 saat) FT-IR spekturumu incelendiğinde, 3643 cm⁻¹ deki pik 3700-3500 cm⁻¹ aralığında görülen amit N-H titreşimi ile ilişkilendirilmiş ve 2800-3030 aralığında 3 keskin ve şiddetli pik aromatik C-H, yaklaşık 2633 ve 2340’da zayıf keskin ve küçük şiddette pik C≡N ile ilişkilendirilebilir. 1740 cm⁻¹’de karbonil grubu, 1740-1870 cm⁻¹ civarındaki şiddetli keskin pikler C=O ile ilişkilendirilir. 900-1380 cm⁻¹ aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O ve C-N ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca 1369 cm⁻¹ de soğurma piki -NO₂ grubu ile ilişkilendirilebilir. 1740-1804 cm⁻¹ dalga boyunda hemiselülozdan C=O piki bu pik asetil ve karboksilik asit gruplarından kaynaklanmaktadır. 1600 cm⁻¹ ligninden aromatik iskelet titreşimi ve hemiselülozdan COO- titreşimi ile ilişkilendirilmiştir. 1453 cm⁻¹ dalga boyunda selüloz ve hemiselülozdan O-H titreşimi ve ligninden metil (CH₃) grubundan C-H piki ilişkilendirilmiştir (Kubo & Kadla, 2005).



Şekil 4.25 : BPW104 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karbonize katı ürününün FT-IR spektrumu.

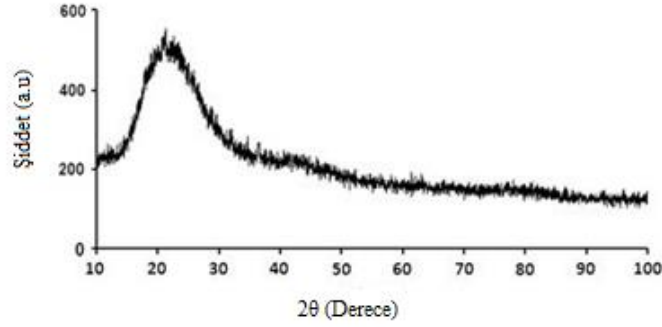
4.1.6 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin XRD analiz bulguları

Hammadde, karbonize biyokütle, karbonize atık polimer ve karbonize biyokütle-polimer karışımlarının katı ürünlerinin XRD grafikleri Şekil 4.26-41’de verilmiştir. XRD sonuçları düzenlenirken biyokütle-polimer karışımlarının karbonize ürün verilerinde katı ve sıvı verimi yüksek olan numune sonuçları dikkate alınarak sonuçlar verilmiştir. Şekil 4.26’da verilen ham selüloz, hemiselüloz ve ligninin XRD verilerinden her üç bileşenin büyük oranda kristalin birimlerden oluştuğu görülmektedir. Sadece ligninde diğer iki yapıya göre amorf birimlerinde mevcut olduğu görülmektedir (Küçük, 2019).



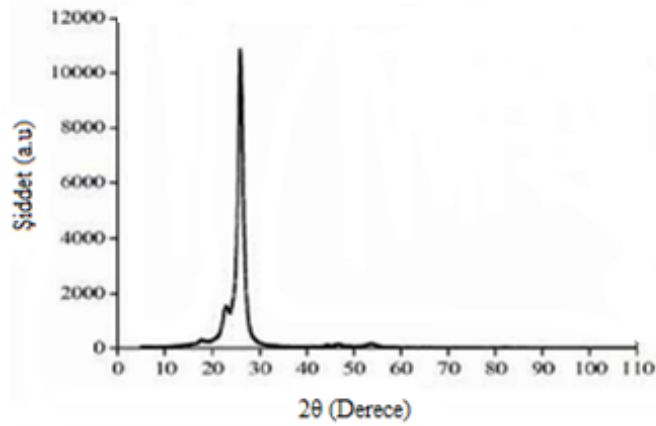
Şekil 4.26 : Ham hemiselüloz, selüloz ve lignin yapılarının XRD spektrum grafikleri (Küçük, 2019).

Şekil 4.27 incelendiğinde nitril bütadien kauçuk yapıdaki eldivene ait XRD verilerine göre, yaklaşık 23 2θ pik maksimumuna sahip geniş ve yayvan pik söz konusu polimerik yapının grafitik yapıda olduğunu göstermektedir. 43 2θ bölgesinde yayvan küçük pik aynı yapı içerisinde grafen birimlerinde mevcut olduğunu göstermektedir.



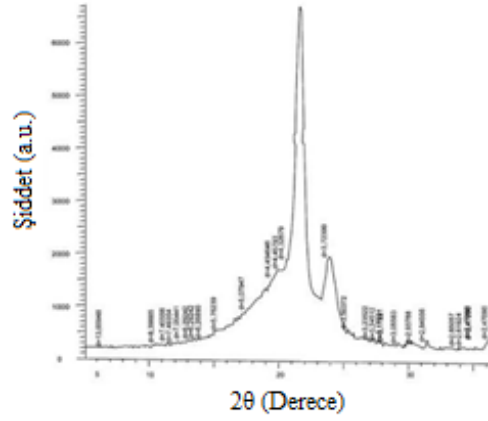
Şekil 4.27 : Nitril eldivenin XRD spektrum grafiği.

Şekil 4.28 incelendiğinde PET yapıdaki ıslak mendile ait XRD verisinin büyük oranda kristalin birimlerden oluştuğu buna ilaveten yapısal olarak kararlılık ve sonuç ürünün özellikleri açısından çok sert olmaması için amorf birimlerinde mevcut olduğunu göstermektedir.



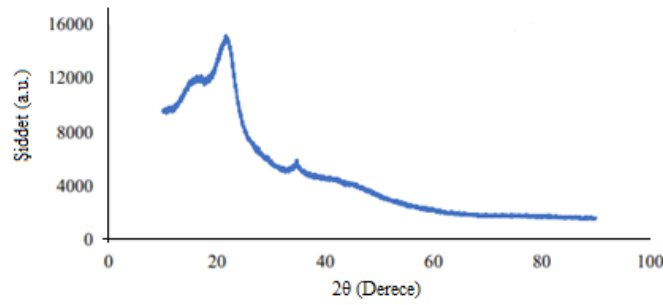
Şekil 4.28 : Islak mendilin XRD spektrum grafiği.

Şekil 4.29'da verilen PE yapıdaki maskeye ait XRD verileri incelendiğinde polietilenin hem kristalin hem de amorf birimlere sahip olduğu görülmektedir. Maske bileşeni olarak PP veya PET kullanılmış olsa da bu tür polimerlerin genel olarak hem kristalin hem de amorf birimlere sahip oldukları bilinmektedir (Givirovskaia et al., 2022).



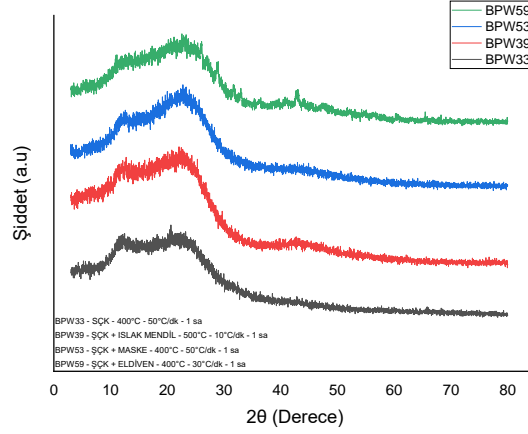
Şekil 4.29 : Maskenin XRD spektrum grafiği.

Şekil 4.30’da verilen ham şeftali çekirdeği kabuğunun XRD grafiği incelendiğinde, 15 2 θ , 22 2 θ ve 33 2 θ değerlerinde selülozik birimlere ait karakteristik piklere karşılık geldiği ve lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi yapıların varlığından dolayı şeftali çekirdeğinin amorf bir yapıya sahiptir.



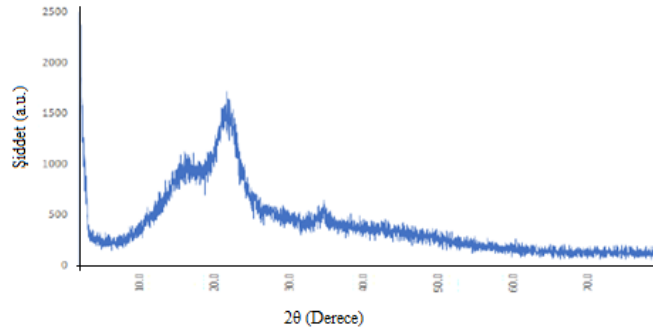
Şekil 4.30 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu XRD spektrum grafiği.

Şekil 4.31’de şeftali çekirdeği kabuğunun 400 ve 500°C sıcaklıklarda 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarında atık polimerler ile karbonizasyonu sonucu oluşan katı karbonize ürünlerinin XRD grafiği incelendiğinde, yapıların amorf olduğu görülmektedir. Orijinal selülozik birimlere ait amorf birimler karbonizasyondan sonrada görülmektedir. Bu durum selülozik birimler arasındaki bağ yapıların bozulmadığını göstermektedir. En belirgin makromoleküler birim oldukça amorf yapı gösteren 22 2 θ civarındaki yapıdır. Bu makromoleküler birim selülozik yapının karbonizasyonda orijinal makromoleküler birimlerin grafit yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Buna ilaveten 43 2 θ civarındaki küçük yavan pik grafit birimlerinde ortamda mevcut olduğunu göstermektedir. ŞÇK ile atık polimerik malzemelere ait XRD izleri incelendiğinde karbonize ürün ŞÇK’nun XRD izleri ile büyük oranda benzerdir (Gündüz et al., 2022).



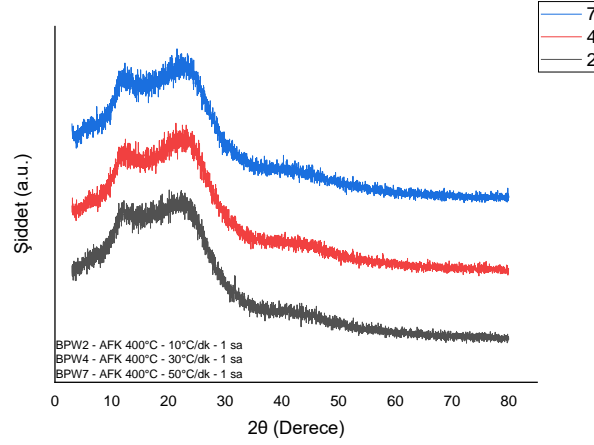
Şekil 4.31 : Şeftali çekirdeği kabuğunun 400 ve 500°C sıcaklıklarda 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarında atık polimerler ile karbonizasyonu sonucu oluşan katı karbonize ürünlerinin XRD grafiği.

Şekil 4.32’de verilen Antep fıstığı kabuğuna ait XRD grafiği incelendiğinde, Antep fıstığı kabuğuna ait XRD izlerinin diğer iki biyokütle ile benzer olduğu görülmektedir. Diğer iki biyokütleye göre pik yüksekliklerinin düşük olması Antep fıstığı kabuğunun selülozik yapısının diğer iki biyokütleye göre daha az yoğun yapısal birimlere sahip olmasıyla açıklanabilir. Üç ayrı amorf pik selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarına aittir. Hem kristalin hem de amorf bölgeler mevcut olup yapı büyük oranda amorfudur (Boukir et al., 2019).



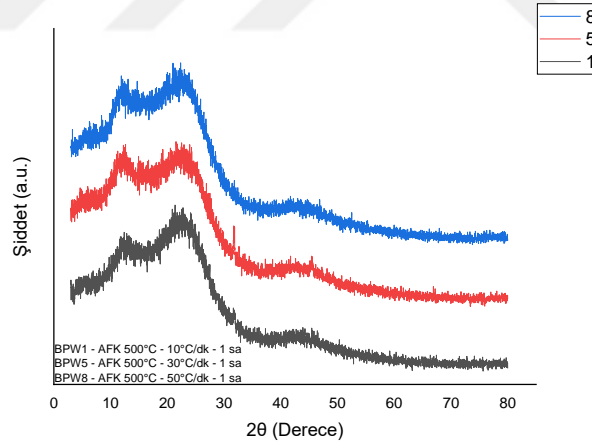
Şekil 4.32 : Antep fıstığı kabuğunun XRD spektrum grafiği.

Şekil 4.33’de verilen karbonize AFK’ya ait 400°C sıcaklık ve 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki grafikte, genel olarak makromoleküler yapının korunduğu ve benzer olduğu görülmektedir. Bu durum ısıtma hızının yapı düzenlenmesinde fazla etkili olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.33 : Antep fıstığı kabuğunun 400°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.

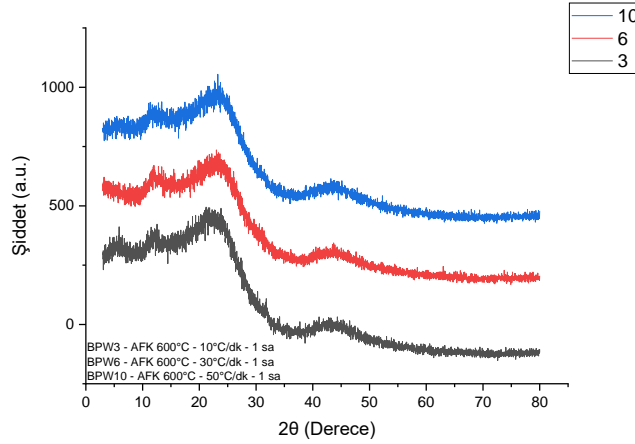
Şekil 4.34’de verilen karbonize AFK’ya ait 500°C sıcaklık ve 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki grafikte, 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında karbonizasyonda 400°C için benzer durum söz konusudur. Karbonize katı verimleri dikkate alındığında büyük oranda sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum XRD izlerinde yapının benzer olmasının temel nedenidir (Akinci et al., 2007).



Şekil 4.34 : Antep fıstığı kabuğunun 500°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.

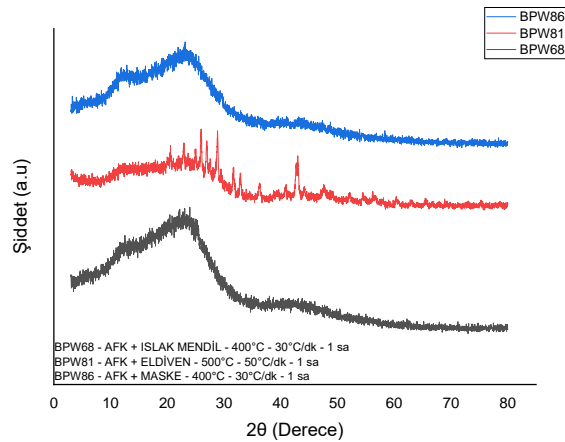
Şekil 4.35’de verilen karbonize AFK’ya ait 600°C sıcaklık ve 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki grafikte 400 ve 550°C sıcaklıklar için verilen sonuçlar için tamamen benzerlik söz konusudur. Farklı sıcaklıklarda farklı ısıtma hızlarında yapısal düzenlenme karbonize katı açısından fazla etkili olmamaktadır. Isıtma hızlarında bu etki genelde sıvı ve gaz verimlerinde etkili olmaktadır. Kondense edilebilir birimler sıcaklık artışı ve ısıtma hızı ile

daha küçük yapısal birimlere dönüşerek gaz faza geçmekte ve bu şekilde kondense edilebilir piroliz sıvı verimi düşerken piroliz gaz verimi artmaktadır.



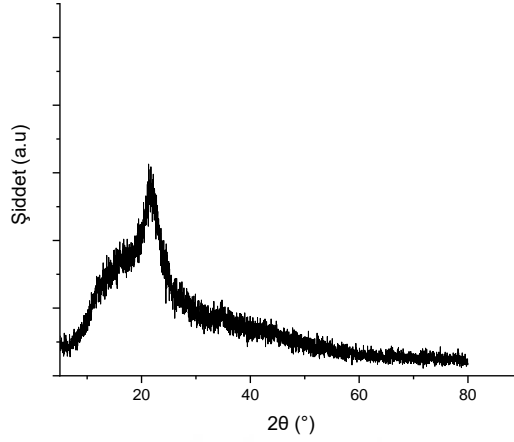
Şekil 4.35 : Antep fıstığı kabuğunun 600°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.

Şekil 4.36’da verilen grafikler incelendiğinde ham AFK-ıslak mendil, eldiven ve maske karışımlarının farklı sıcaklık ve farklı ısıtma hızlarında karbonize katı XRD sonuçlarından eldiven dışındaki iki örneğin XRD izleri büyük oranda benzerdir. Tek başına bu üç polimer karbonize edildiğinde ıslak mendil ve eldiven sırasıyla %4,25 ve %5,40 karbonize katı oluştururken maske %100 piroliz olmaktadır. Dolayısıyla AFK-maske karbonize katısına ait XRD izleri karbonize katı AFK ile tamamen benzerdir. Diğer iki karbonize katıya ait XRD izlerinde AFK-eldiven karışımı için kristalin inorganik yapılar söz konusudur. Eldivenin kül içeriği düşünüldüğünde bu beklenen bir sonuçtur.



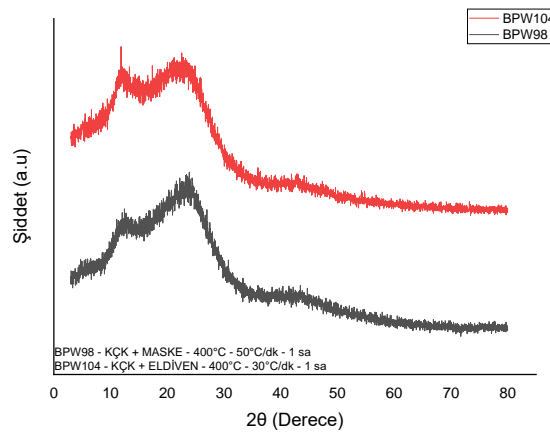
Şekil 4.36 : Antep fıstığı kabuğunun ıslak mendil, eldiven ve maske ile 400 ve 500°C sıcaklıkta karbonizasyonundan elde edilen katı ürünlerinin XRD grafiği.

Şekil 4.37’de verilen ham KÇK’ya ait XRD grafiği incelendiğinde, lignin oranının yüksek olmasına bağlı olarak amorf yapı yanında kristalin yapılarda fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.37 : Ham kayısı çekirdeği kabuğunun XRD grafiği.

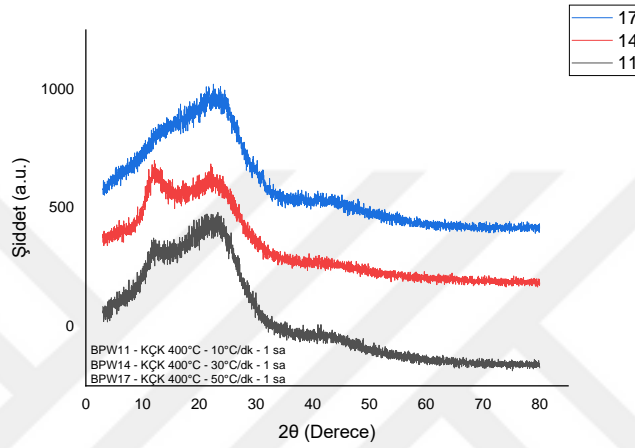
Şekil 4.38’de verilen kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin karbonize katı ürününe ait XRD grafiğinde, ham kayısı çekirdeği-polimer karışımının karbonizasyonu sonucu makromoleküler yapı ham kayısı çekirdeğinin aynı sıcaklıkta karbonizasyonuna ait XRD izleri ile benzer yapı göstermektedir. 400°C karbonizasyon için düşük sıcaklık olmasına rağmen polimerik yapı tamamen bozulmaya uğrarken biyokütle yapısal düzenlenmesini tamamlamamıştır. Literatürde biyokütlelerin karbonizasyonu için optimum sıcaklık 500°C olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.38 : Kayısı çekirdeği kabuğunun maske ve eldiven ile 400°C sıcaklıkta karbonizasyonundan elde edilen katı ürünlerinin XRD grafiği.

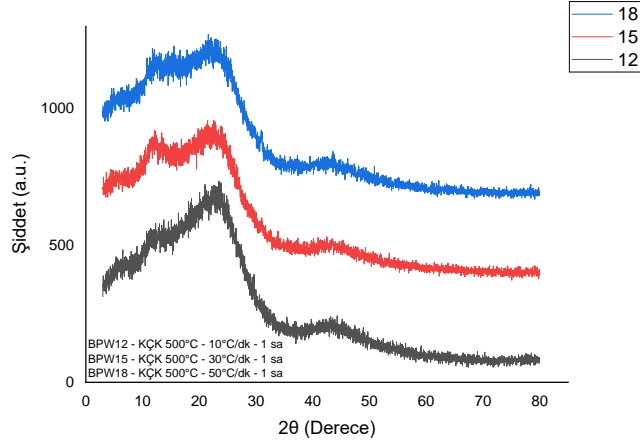
Şekil 4.39’da verilen karbonize KÇK’ya ait 400°C sıcaklık ve 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki grafikte, incelendiğinde BPW 17 örneğinde yüksek ısıtma hızında 13 2θ

civarındaki amorf pikin diğer örneklere göre büyük oranda azaldığı görülmektedir. Bu durum yüksek ısıtma hızında makromoleküler yapıda yapısal düzenlenme için yeterince süre olmaması ile açıklanabilir. Nitekim katı verimi kısmen azalmaktadır. Buna karşılık sıvı verimi daha fazla azalırken gaz verimi artmaktadır. Yapısal olarak katıyı oluşturan birimler yüksek ısıtma hızında çok hızlı bozunmaya uğradığında yapının sınır bölgelerinde bir miktarda olsa daha fazla kopma söz konusu iken hızlı ısıtma hızı bu birimleri daha küçük birimlere ayırarak gaz fazına geçmesine sebep olmaktadır.



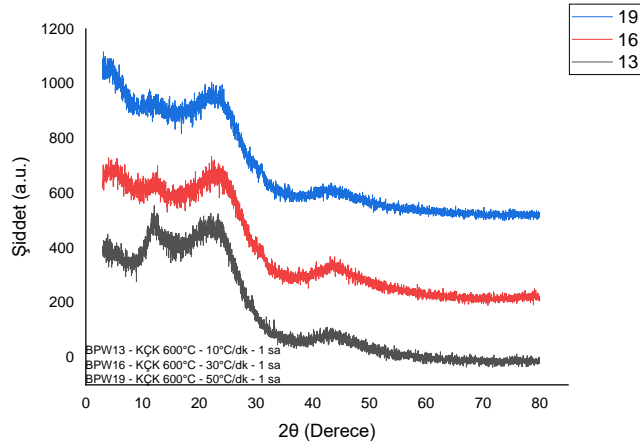
Şekil 4.39 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.

Şekil 4.40'da verilen karbonize KÇK'ya ait 500°C sıcaklık ve 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki grafikte, 500°C sıcaklıkta farklı ısıtma hızlarında benzer yapı söz konusudur. Karbonizasyon için optimumun sıcaklığın 500°C olduğu düşünüldüğünde yapısal kararlılık açısından makromoleküler yapının düzenlenmesinin tamamlandığı ifade edilebilir. 13, 23 ve 43 2θ pik maksimumlarına ait yayvan ve geniş amorf pikler büyük oranda benzerdir.



Şekil 4.40 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 500°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.

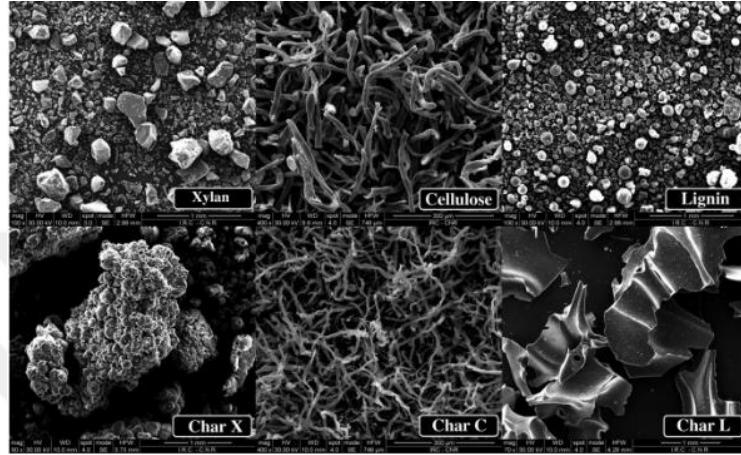
Şekil 4.41’de verilen karbonize KÇK’ya ait 600°C sıcaklık ve 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki grafikte, 13, 23 ve 43 2θ pik maksimumlarına ait yayvan ve geniş amorf pikler büyük oranda benzer olup pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile grafitik yapıyı oluşturan birimler arasındaki bağların bozunarak grafen birimlere dönüşmesi söz konusu olabilir. Nitekim 43 2θ bölgesindeki pik şiddetinin artması bu görüşü desteklemektedir. Daha yüksek sıcaklıklardaki karbonizasyonlarda 23 2θ pik maksimumu büyük oranda azalırken 43 2θ piki daha yayvanlaşmaktadır.



Şekil 4.41 : Kayısı çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklık, 10,30,50°C/dk ısıtma hızlarındaki karbonize katı ürününün XRD grafiği.

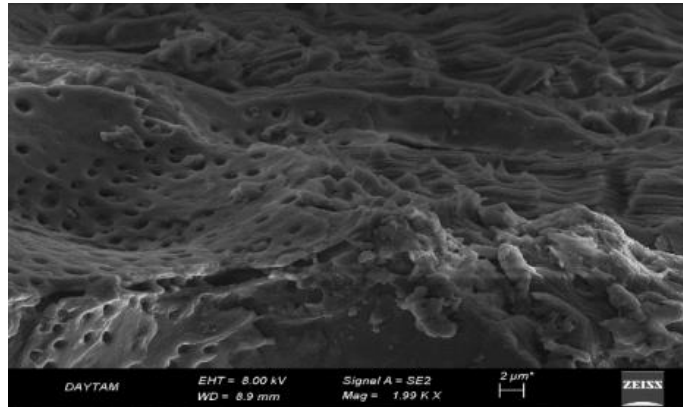
4.1.7 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin SEM analiz bulguları

Hammaddeler, biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.42-66'da verilmiştir. Şekil 4.42'de verilen hammaddelerin SEM görüntülerinde sırasıyla; değişik geometrilere sahip makro ve mikro yapılar, fiber yapılar ve düzgün oval şekilli makro ve mikro yapılar görülmektedir.



Şekil 4.42 : Ham hemiselüloz, selüloz ve lignin yapılarının SEM görüntüleri (Giudicianni et al., 2013).

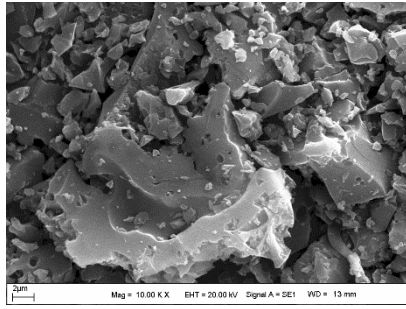
Şekil 4.43'da verilen ham şeftali çekirdeği kabuğuna ait SEM görüntüsü değerlendirildiğinde, heterojen bir karakterde olan yüzeyin kısmen küresel gözeneklere, kısmen de silindirik ve kompakt oluşumlara sahip olduğu belirtilebilir.



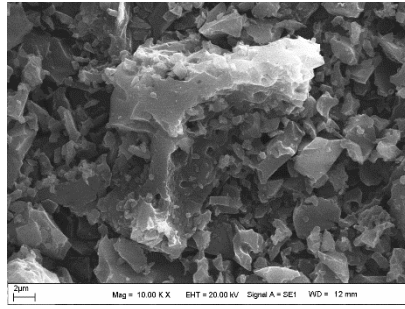
Şekil 4.43 : Ham şeftali çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.44'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, ŞÇK'nın 400°C sıcaklığında ısıtma hızı arttıkça gözenekli yapının arttığını görmekteyiz. Çünkü ısıtma hızı uçucu maddelerin salınımına müsaade etmiştir. Düşük ısıtma hızlarında yapı aniden ısıtıldığı için bir anda katılaşmaya gitmiştir. Yapılan ısıtma işlemi ve sıcaklık artışı ile makromoleküller

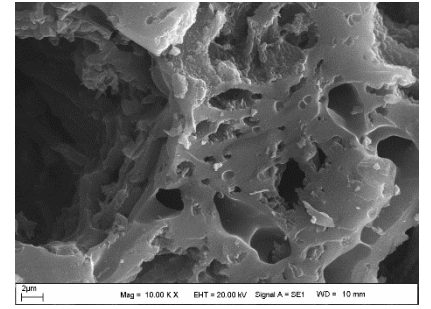
yapıdaki küçük molekülü gruplar yapıdan uzaklaşmıştır. Bu durum gözenekliliğe neden olmaktadır.



BPW27 - SÇK - 400°C - 10°C/dk - 1
saat



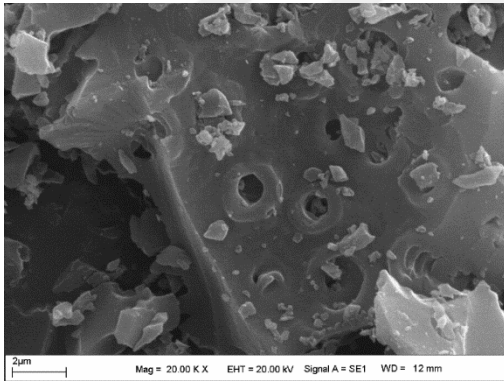
BPW30 - SÇK - 400°C - 30°C/dk - 1
saat



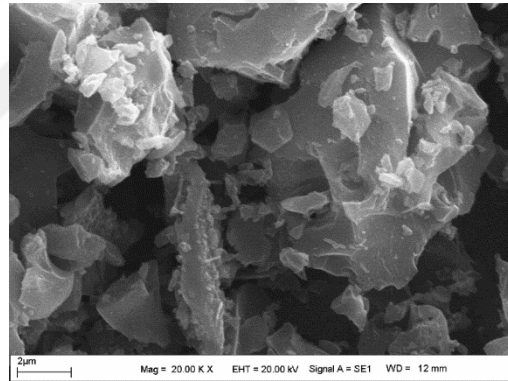
BPW33 - SÇK - 400°C - 50°C/dk - 1
saat

Şekil 4.44 : 400°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize şeftali çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.

Şekil 4.45’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, ısıtma hızı arttığında yapıdaki bozunmanın arttığı bunun sonucu daha küçük birimlere dönüştüğü görülmektedir.



BPW28 - SÇK - 500°C - 10°C/dk - 1 sa

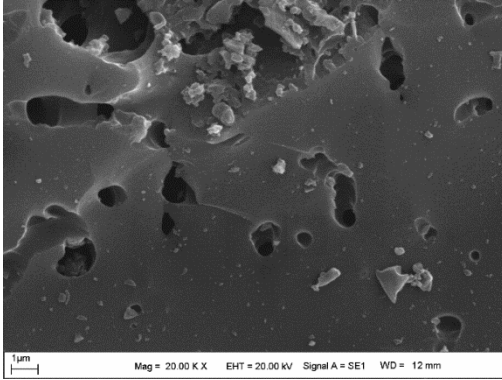


BPW31 - SÇK - 500°C - 30°C/dk - 1 sa

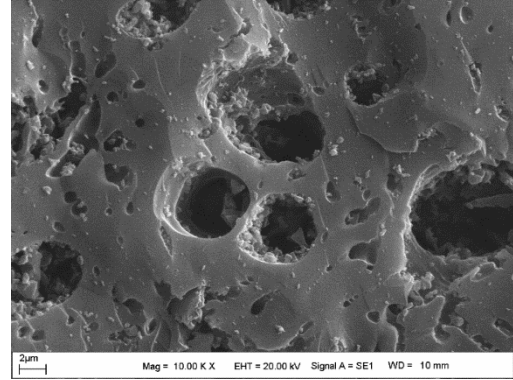
Şekil 4.45 : 500°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize şeftali çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.

Şekil 4.46’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, şeftali çekirdeği kabuğuna ait 600°C sıcaklık 10°C/dk ısıtma hızı ile muamele edilen yüzeyde heterojen bir yapı söz konusudur. Yüzeyin kısmen gözeneklere, kısmen de silindirik ve kompakt oluşumlara sahip olduğu gözlemlenmektedir. Ham şeftali çekirdeği kabuğu heterojen bir karakterde ve yüzeyin kısmen küresel gözeneklere, kısmen de silindirik ve kompakt oluşumlara sahiptir. 600°C sıcaklık 30°C/dk ısıtma hızı ile muamele edilen karbonizasyon sonrası gözenekliliğin artması yapıda fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak yapısal düzenlenmenin

olduğunu göstermektedir. Burada 600°C’de sıcaklığın artırılması sonucu yapı düzenlenmeye yönelmiş ve gözenekliliği artmıştır.



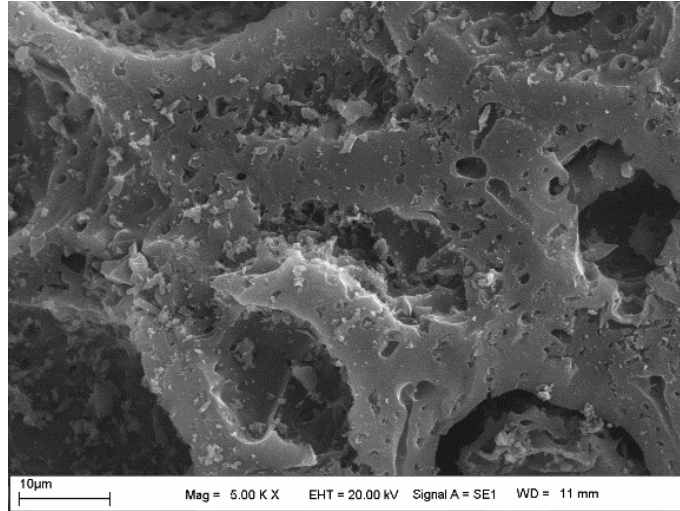
BPW29 - SÇK - 600°C - 10°C/dk - 1 sa



BPW32 - SÇK - 600°C - 30°C/dk - 1 sa

Şekil 4.46 : 600°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize şeftali çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.

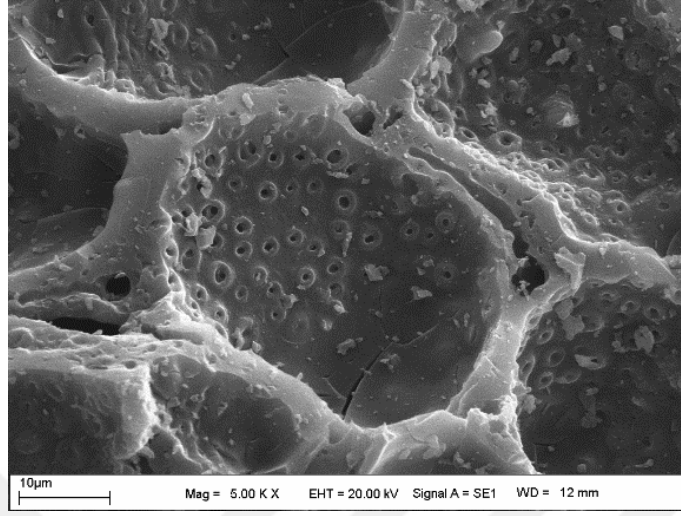
Şekil 4.47’de verilen ŞÇK ile ıslak mendil karışımının 500°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, karışıma ait yüzeyde gözenekli yapının arttığını görmekteyiz. Yüzeydeki karbonizasyon sonrası gözenekliliğin artması yapıda fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak yapısal düzenlenmenin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.47 : BPW39 kodlu ŞÇK ile ıslak mendilin 500°C sıcaklık 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

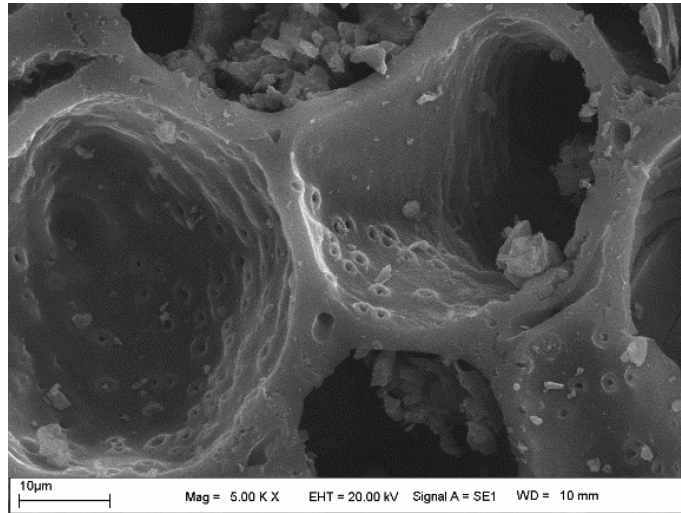
Şekil 4.48’de verilen ŞÇK ile maskenin karışımının 400°C sıcaklıkta ve 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, karışıma ait yüzeyde gözenekli yapının oluştuğunu görmekteyiz. Yüzeydeki karbonizasyon sonrası

gözenekliliğin artması yapıda fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak yapısal düzenlenmenin olduğunun açıkça kanıtıdır.



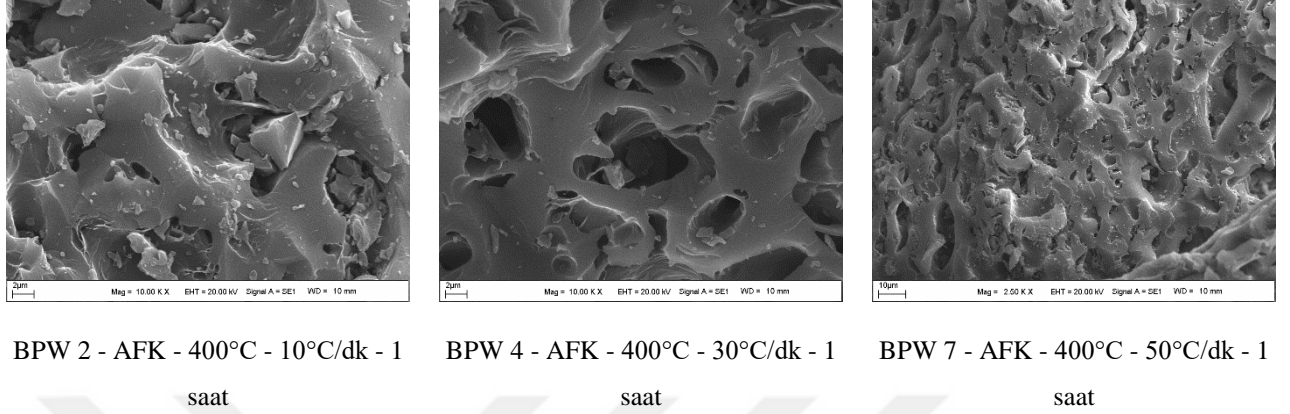
Şekil 4.48 : BPW 53 kodlu ŞÇK ile maskenin 400°C sıcaklık 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.49’da verilen ŞÇK ile eldiven karışımının 400°C sıcaklıkta ve 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde gözenekli yapının tamamen oluştuğunu görmekteyiz. Yüzeydeki karbonizasyon sonrası gözenekliliğin artması yapıda fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak yapısal düzenlenmenin olduğunun açıkça kanıtıdır.



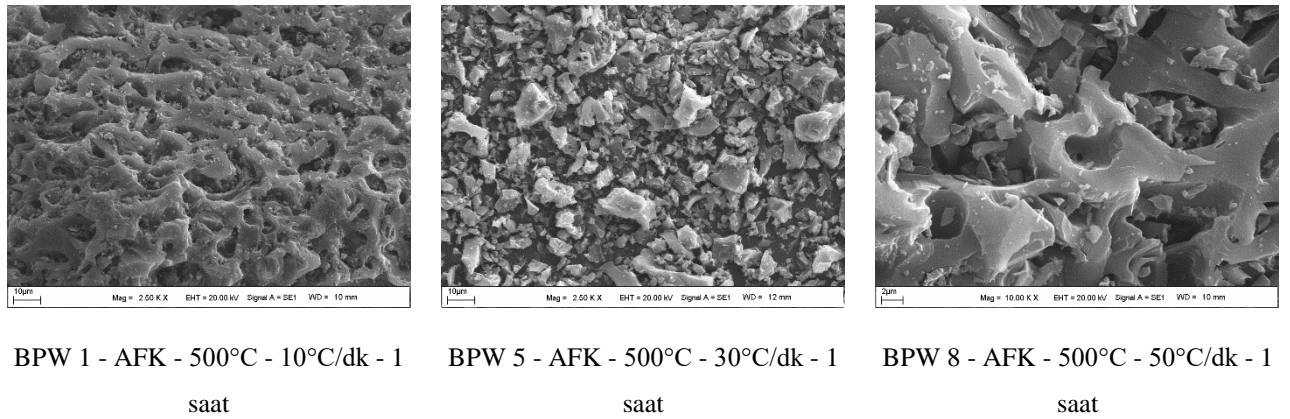
Şekil 4.49 : BPW 59 kodlu ŞÇK ile eldivenin 400°C sıcaklık 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.50'de verilen 400°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait görüntülerde, yüzeydeki selülozik fiber yapıların bozunduğunu görmekteyiz (Huang & Zhao, 2016).



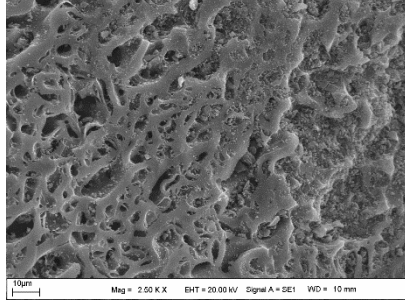
Şekil 4.50 : 400°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait SEM görüntüsü.

Şekil 4.51'de verilen 500°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait görüntülerde, sıcaklığın ve ısıtma hızının artması ile yüzeydeki selülozik fiber yapıların bozunduğunu ve daha küçük moleküllere ayrıştığını görmekteyiz.

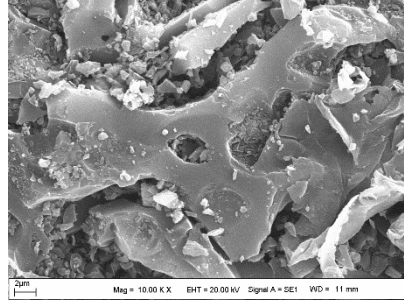


Şekil 4.51 : 500°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait SEM görüntüsü.

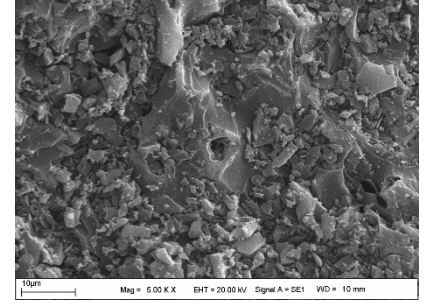
Şekil 4.52'de verilen 600°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuğuna ait görüntülerde, sıcaklığın ve ısıtma hızının artması ile yüzeydeki selülozik fiber yapıların tamamen bozunduğunu, daha küçük moleküllere ayrıştığını ve kısmen gözenek yapıların oluştuğunu görmekteyiz.



BPW 3 - AFK - 600°C - 10°C/dk - 1
saat



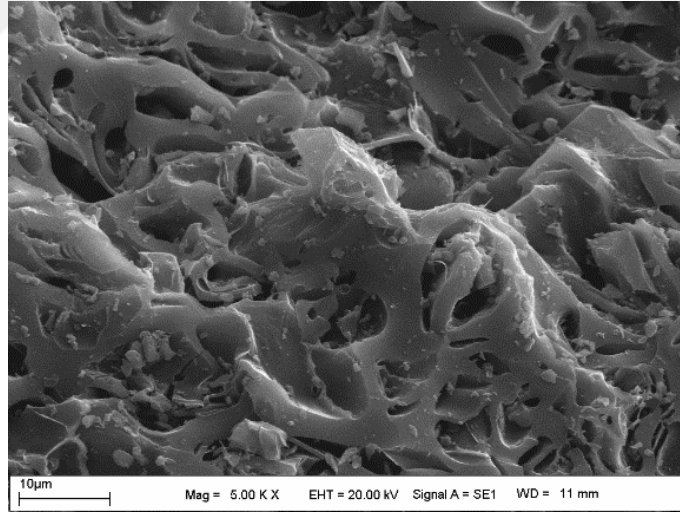
BPW 6 - AFK - 600°C - 30°C/dk - 1
saat



BPW 10 - AFK - 600°C - 50°C/dk -
1 saat

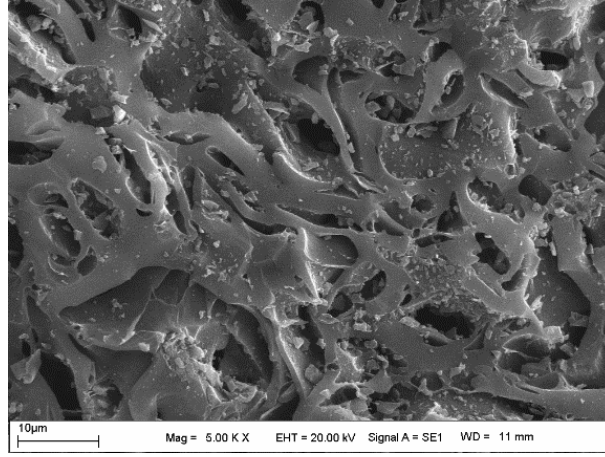
Şekil 4.52 : 600°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize Antep fıstığı kabuklarına ait SEM görüntüsü.

Şekil 4.53’de verilen AFK ile ıslak mendil karışımının 400°C sıcaklıkta ve 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, karışma ait yüzeydeki fiber yapıların bozunduğunu görmekteyiz. Yüzeydeki karbonizasyon sonrası parçalanmaların artması yapıda fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak yapısal düzenlenmenin olduğunu açıkça kanıttır.



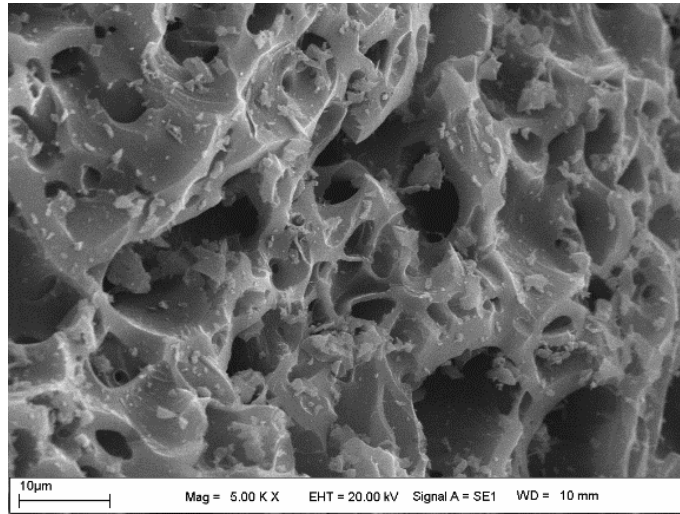
Şekil 4.53 : BPW68 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendilin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.54’de verilen AFK ile eldiven karışımının 500°C sıcaklıkta ve 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, karışma ait yüzeydeki selülozik fiber yapıların bozunduğunu görmekteyiz. Yüzeydeki karbonizasyon sonrası parçalanmaların artması yapıda fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak yapısal düzenlenmenin olduğunu açıkça kanıttır.



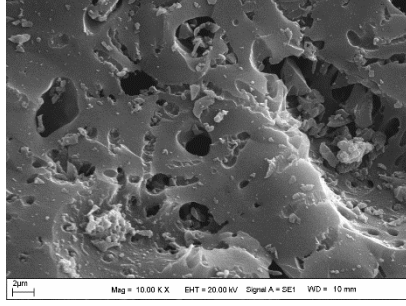
Şekil 4.54 : BPW81 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile eldivenin 500°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.55’de verilen AFK ile maske karışımının 400°C sıcaklıkta ve 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, karışma ait yüzeydeki selülozik fiber yapıların bozunduğunu görmekteyiz. Yüzeydeki karbonizasyon sonrası parçalanmaların artması yapıda fonksiyonel grupların ayrılmasına bağlı olarak yapısal düzenlenmenin olduğunu açıkça kanıttır. Kısmen gözeneklilik oluşmaya başlamıştır (Huang & Zhao, 2016).

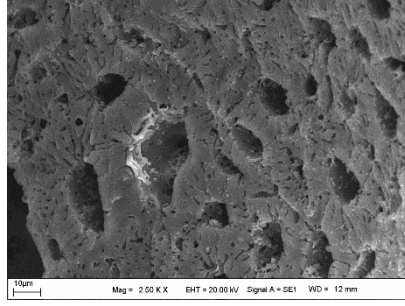


Şekil 4.55 : BPW86 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

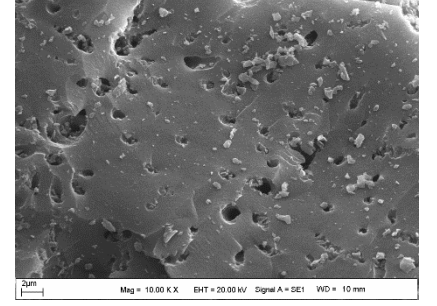
Şekil 4.56’da verilen kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında elde edilen katı karbonize ürünlerinin SEM görüntüsü incelendiğinde, yapının gözenekliliğinin arttığı açıkça görülmektedir.



BPW 11 - KÇK - 400°C - 10°C/dk -
1 saat



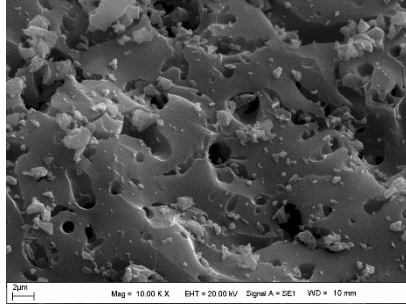
BPW 14 - KÇK - 400°C - 30°C/dk -
1 saat



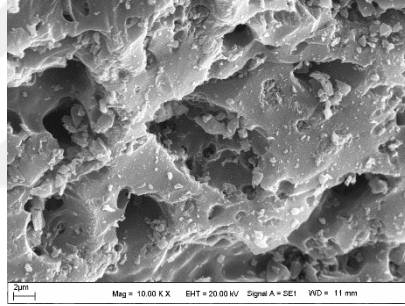
BPW 17 - KÇK - 400°C - 50°C/dk -
1 saat

Şekil 4.56 : 400°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize kayısı çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.

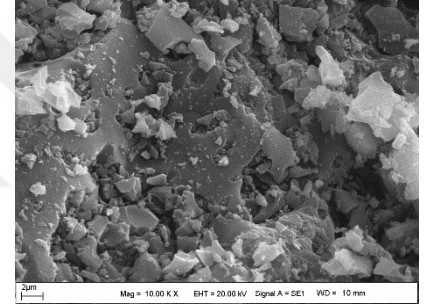
Şekil 4.57’de verilen kayısı çekirdeği kabuğunun 500°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında elde edilen katı karbonize ürünlerinin SEM görüntüsü incelendiğinde, yapının gözenekliliğinin arttığı açıkça görülmektedir.



BPW 12 - KÇK - 500°C - 10°C/dk -
1 saat



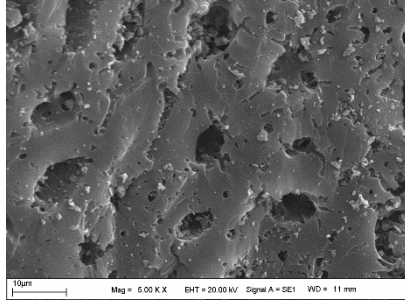
BPW 15 - KÇK - 500°C - 30°C/dk -
1 saat



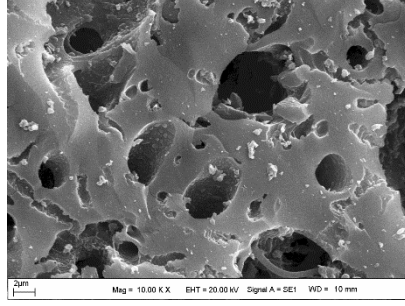
BPW 18 - KÇK - 500°C - 50°C/dk -
1 saat

Şekil 4.57 : 500°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize kayısı çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.

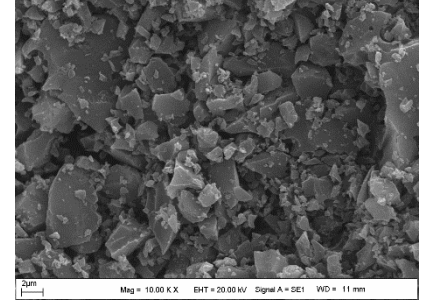
Şekil 4.58’de verilen kayısı çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklıkta ve 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızlarında elde edilen katı karbonize ürünlerinin SEM görüntüsü incelendiğinde, yapının gözenekliliğinin arttığı açıkça görülmektedir.



BPW 13 - KÇK - 600°C - 10°C/dk -
1 saat



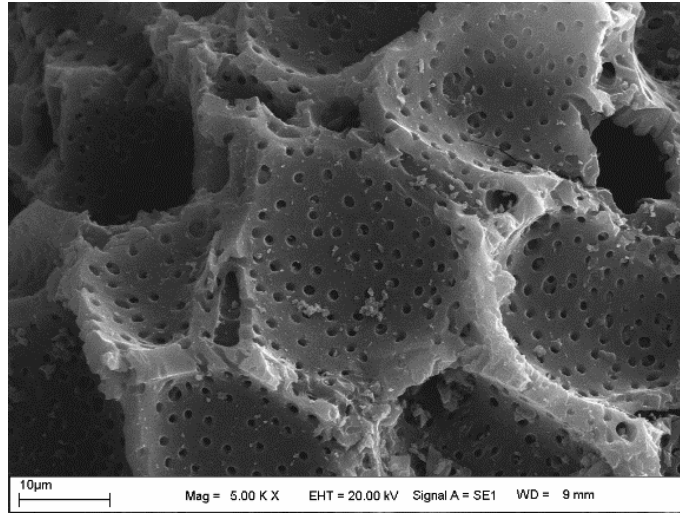
BPW 16 - KÇK - 600°C - 30°C/dk -
1 saat



BPW 19 - KÇK - 600°C - 50°C/dk -
1 saat

Şekil 4.58 : 600°C sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında karbonize kayısı çekirdeği kabuklarına ait SEM görüntüsü.

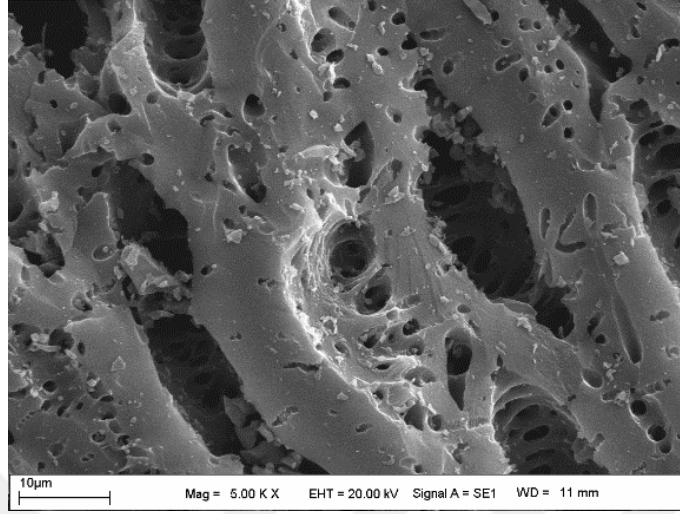
Şekil 4.59’da verilen KÇK ile maske karışımının 400°C sıcaklıkta ve 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, 400°C sıcaklığında ısıtma hızı arttıkça gözenekli yapının arttığını görmekteyiz. Çünkü ısıtma hızı uçucu maddelerin uçmasına müsaade etmiştir. Yapılan ısıl işlem ve sıcaklık artışı ile makromoleküler yapıdaki küçük molekülü gruplar yapıdan uzaklaşmıştır. Bu durum gözenekliliğe neden olmaktadır.



Şekil 4.59 : BPW98 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

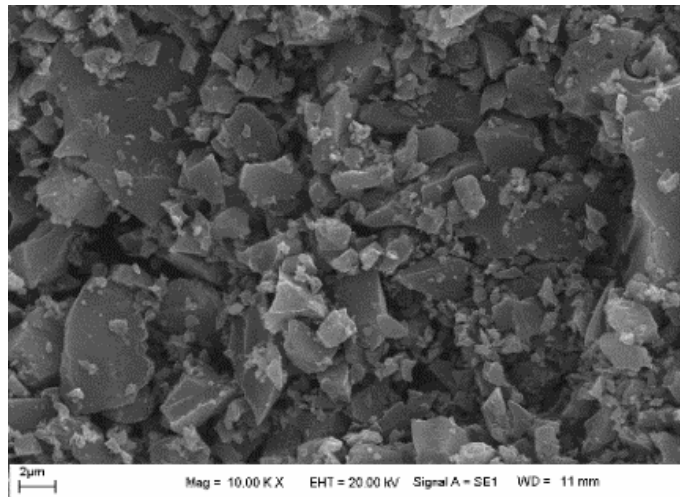
Şekil 4.60’da verilen KÇK ile eldiven karışımının 400°C sıcaklıkta ve 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, hem grafen benzeri yapılar hem de gözenekli yapılar açık olarak görülmektedir. Tüm hammaddeler aynı

selülozik birimlerden oluşmasına rağmen oranları farklı olup bu durum kabukların yapısı üzerine oldukça etkili olmaktadır.



Şekil 4.60 : BPW104 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldivenin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

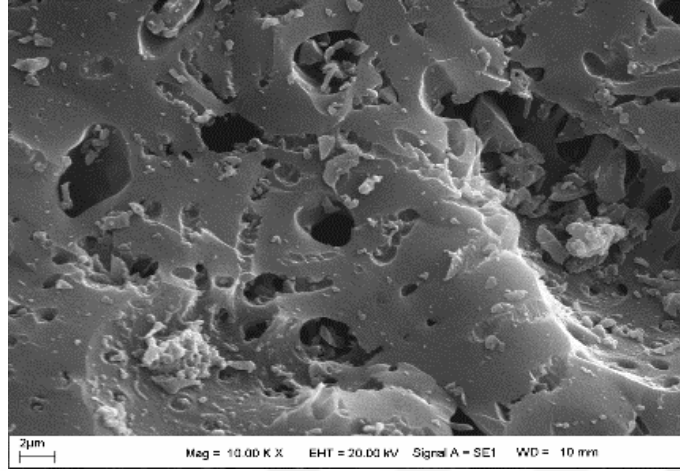
Şekil 4.61’de verilen 600°C sıcaklıkta ve 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize kayısı çekirdeği kabuğu ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, sıcaklığın ve ısıtma hızının artması ile yüzeydeki fiber yapıların tamamen bozunduğunu, daha küçük moleküllere ayrıştığını ve makro-mikro yapıların oluştuğunu görmekteyiz.



Şekil 4.61 : BPW 19 kodlu kayısı çekirdeği kabuğunun 600°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

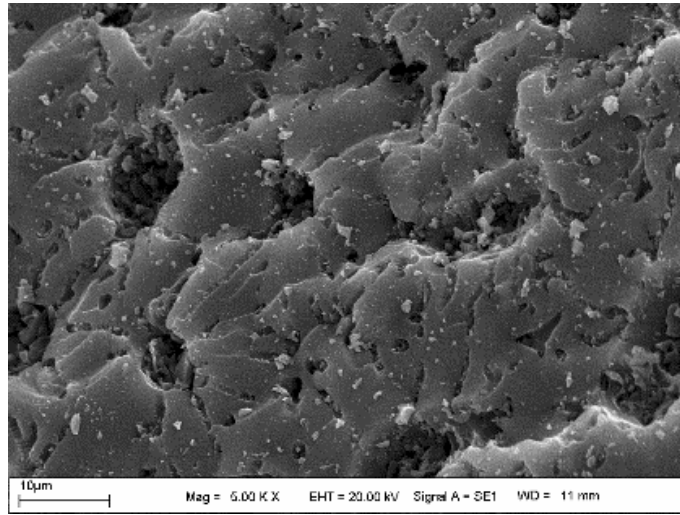
Şekil 4.62’de verilen 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize kayısı çekirdeği kabuğu ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, sıcaklığın ve

ısıtma hızının etkisi ile yüzeydeki selülozik fiber yapıların tamamen bozunduğunu ve gözenekli yapıların oluştuğunu görmekteyiz.



Şekil 4.62 : BPW 11 kodlu kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

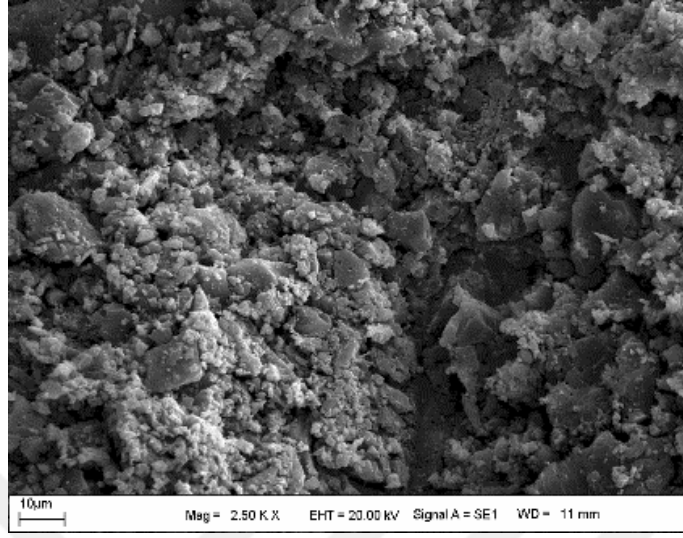
Şekil 4.63'de verilen 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin beraber karbonizasyonundan elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi ile yüzeydeki çökmeleri ve gözenekli yapıların oluştuğunu görmekteyiz.



Şekil 4.63 : BPW 92 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

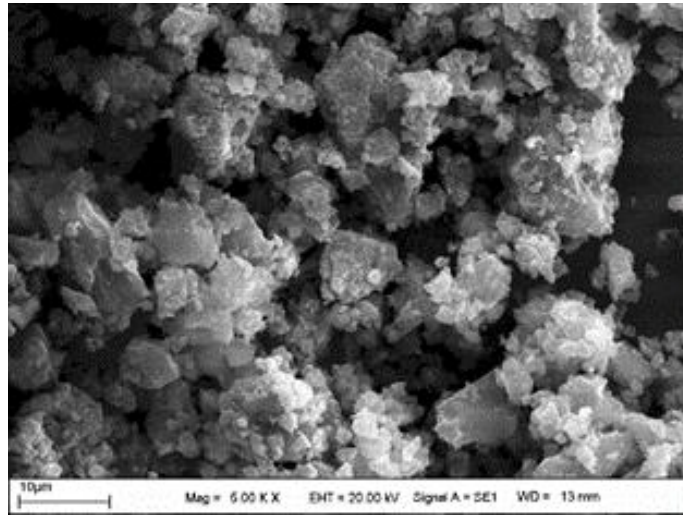
Şekil 4.64'de verilen 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında kayısı çekirdeği kabuğu ile eldivenin beraber karbonizasyonundan elde edilen katı karbonize ürünün SEM

görüntüsü incelendiğinde, sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi ile yüzeydeki gözenekli yapıların oluşmaya başladığını ve yapının değiştiğini görmekteyiz.



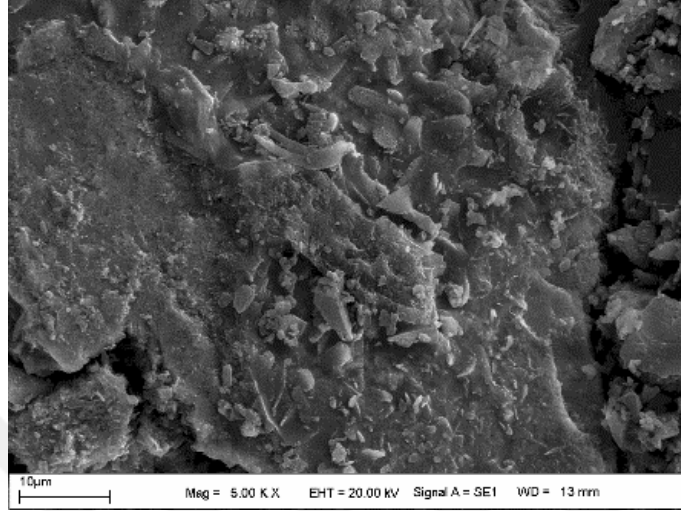
Şekil 4.64 : BPW 101 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldivenin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.65’de verilen 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında eldivenin karbonizasyonundan elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü incelendiğinde, sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi ile yüzeydeki gözenekli yapıların oluşmaya başladığını ve yapının değiştiğini görmekteyiz.



Şekil 4.65 : BPW 22 kodlu eldivenin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.66'da verilen 400°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında ıslak mendilin karbonizasyonundan elde edilen katı karbonize ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde, gözenekli yapılar açıkça görülmektedir.



Şekil 4.66 : BPW 25 kodlu ıslak mendilin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen katı karbonize ürününün SEM görüntüsü.

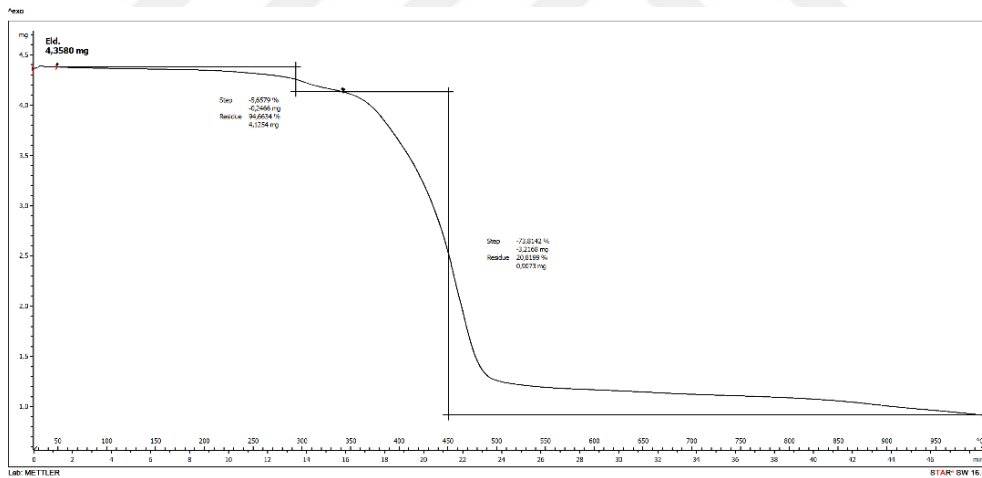
Genel olarak yapılan ısıtma işlemi ve sıcaklık artışları ile makromoleküler yapıdaki küçük moleküllü gruplar yapıdan ayrılmışlardır. Gözeneklilik biyokütle üzerine uygulanan sıcaklık ile farklı boyutlarda gözlemlenmiştir. Ayrıca biyokütlelerde bulunan lignoselülozik yapı içerisinde yer alan ve ısıtma işlemi sonucu bozularak yapıda gözenekler oluşmasına sebep olan hemiselüloz, selüloz ve lignin yapıları mevcuttur. Polimerik atık olan eldivene ait SEM görüntüsü incelendiğinde homojen bir yapı görülmektedir.

Tüm SEM görüntüleri değerlendirildiğinde biyokütle yapılarının farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında karbonizasyonlarında küçük birimlerin yapıdan ayrılmasına bağlı olarak hücre yapılarının mezo gözenek şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir. Ham üç biyokütle karbonize örneklerinin yüzey morfolojisinin farklı olduğu ve homojen bir morfolojiye sahip olduğu ifade edilebilir. Ham biyokütle ile eldivene-maske-ıslak mendil karışımlarının karbonizasyonuna ait yapılar incelendiğinde biyokütlenin karbonizasyonuna ait genel yapı gözlemlenirken polimerik yapının karbonize ve kül içeriğine ait yapısal birimlerin heterojen bir şekilde yapıda yer aldığı görülmektedir.

4.1.8 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize katı ürünlerinin TGA-DSC analizleri

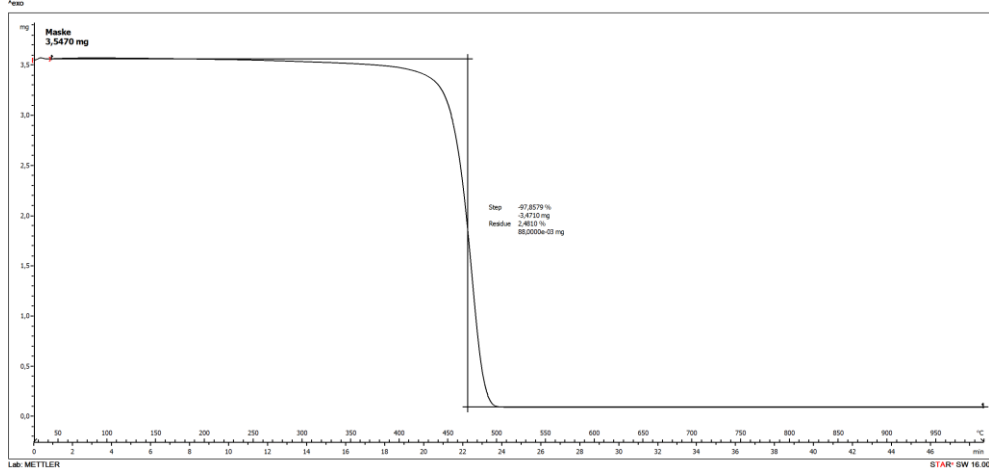
Hammadde ve termal karbonize katı ve sıvı ürünlerden bazıları verim değerlerine göre seçilmiştir. Seçilen ürünler TGA-DSC analizleri yapılarak yorumlanmıştır. Deneyler, 25°C'den 1000°C'ye ısıtılarak 40 mL/dk azot akış hızı ile 20°K/dk ısıtma hızında çalışılarak uygulanmıştır. Karbonizasyon deneylerinden sonra, elde edilen TGA-DSC verileri ile bozunma sıcaklıkları, karışımların ısıl davranışları ve soğurulan veya salıverilen enerji miktarı belirlenmiştir. Karışımların bozunması ile elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.67-85'de verilmiştir. Karışımların ısıl davranışları ve soğurulan veya salıverilen enerji miktarı ile elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.86-104'de verilmiştir.

Şekil 4.67'de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, işlem görmeden analiz edilen eldiven örneğinin bozunması iki bölgede olmuştur. Eldivenin ilk ağırlık kaybı 25-300°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı 300-450°C sıcaklık aralığında organik makromolekül yapıların bozunması sonucu meydana gelmiştir.



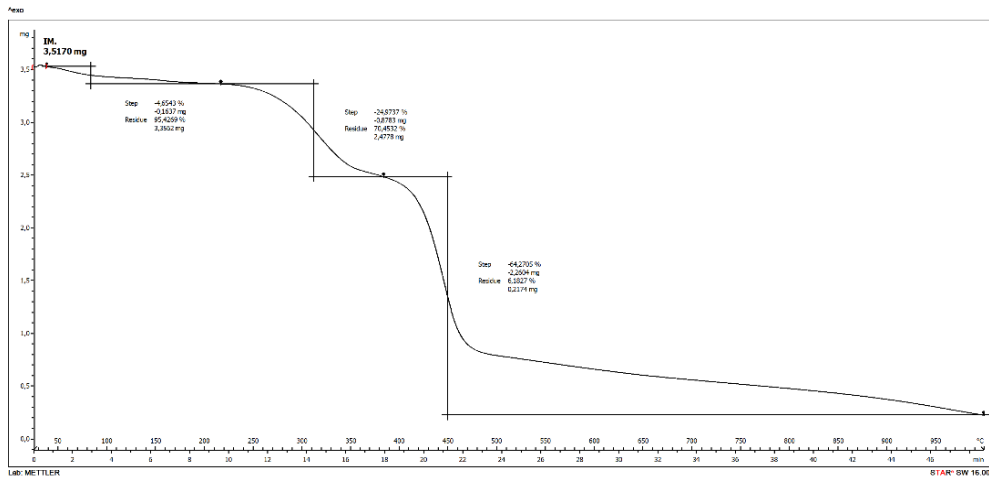
Şekil 4.67 : Ham eldiven (nitril) TGA analiz grafiği.

Şekil 4.68'de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, genellikle atık polipropilen yüz maskeleri 170 °C'de erimeye başlar. 400 °C'den sonra polimer zinciri kademeli olarak kırılarak karbondioksit, karbon monoksit, düşük moleküler ağırlıklı alkanlar ve diğer gazlar üretilir. Şekil 4.72'de işlem görmeden analiz edilen maske örneğine ait termogram incelendiğinde, 400°C'den daha yüksek bir sıcaklıkta oksitlenmeye ve ayrışmaya başladığını ve bunun 500°C'de neredeyse hiç katı kalıntı olmadığını gösterdi. Maske örneğinin 25-470°C sıcaklıkları arasında %97 ağırlık kaybına uğradığı belirlenmiştir.



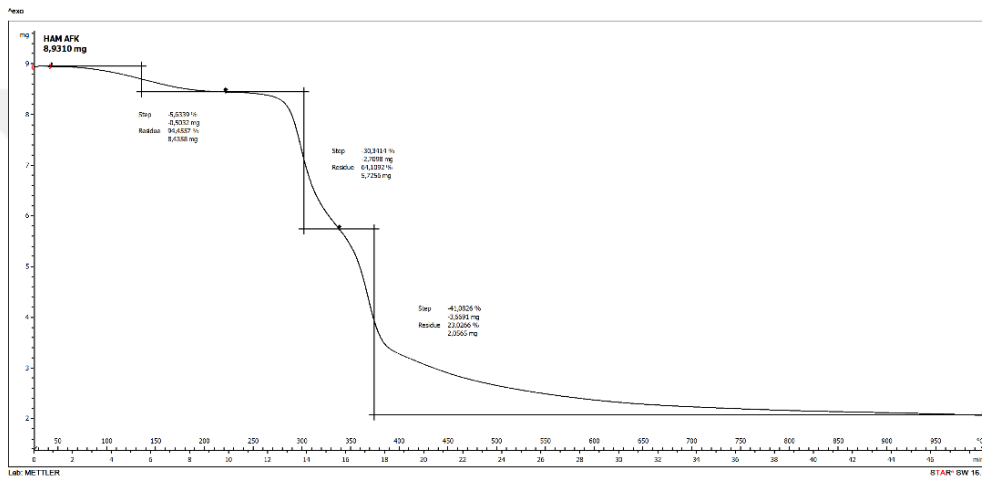
Şekil 4.68 : Ham maske TGA analiz grafiği.

Şekil 4.69'da verilen termogravimetric eğriler incelendiğinde, ham ıslak mendile ait termogramda işlem görmeden analiz edilen ıslak mendil örneğinin bozunması üç bölgede olmuştur. Islak mendile ait ilk ağırlık kaybı 25-100°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı 100-300°C sıcaklık aralığında organik makromolekül yapıların bozunması sonucu, üçüncü ağırlık kaybı 300-450°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Birinci bölgede ağırlık kaybı %4.65, ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %25, üçüncü bölgede ağırlık kaybı %64 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.73 incelendiğinde, en fazla ağırlık kaybının üçüncü bölgede olduğu belirlenmiştir. Buradan anlaşıldığı gibi, ıslak mendilin üçüncü reaksiyon bölgesinin sonundaki sıcaklık değeri ise son yanma sıcaklığı olarak adlandırılabilir.



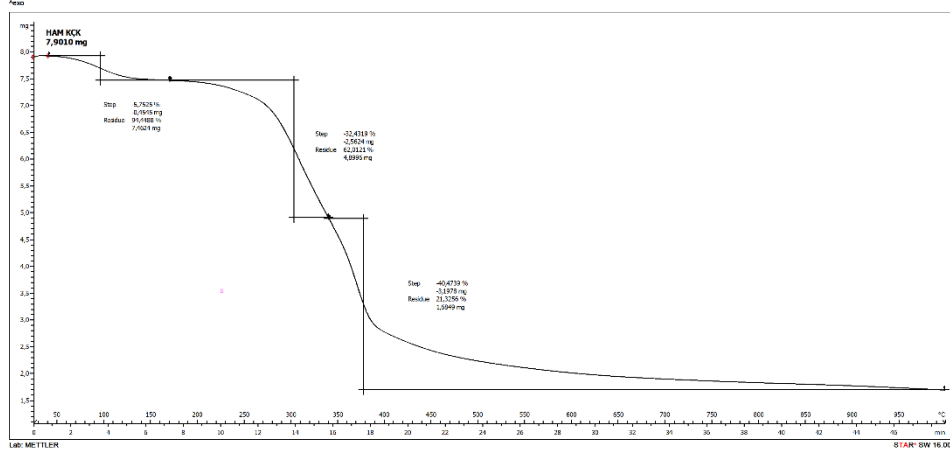
Şekil 4.69 : Ham ıslak mendil TGA analiz grafiği.

Şekil 4.70’de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, işlem görmeden analiz edilen Antep fıstığı kabuğu örneğinin bozunması üç bölgede olmuştur. Antep fıstığı kabuğuna ait ilk ağırlık kaybı 25-150°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı 150-300°C sıcaklık aralığında uçucu bileşiklerin uzaklaşmasından, üçüncü ağırlık kaybı biyokütlenin en karmaşık yapısı olan ligninin 300-380°C sıcaklık aralığında bozunmasından meydana gelmiştir. Birinci bölgede ağırlık kaybı %5.63, ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %30.34, üçüncü bölgede ağırlık kaybı %41.1 olarak belirlenmiştir. Antep fıstığı kabuğuna ait grafik incelendiğinde, en fazla ağırlık kaybının üçüncü bölgede olduğu belirlenmiştir.



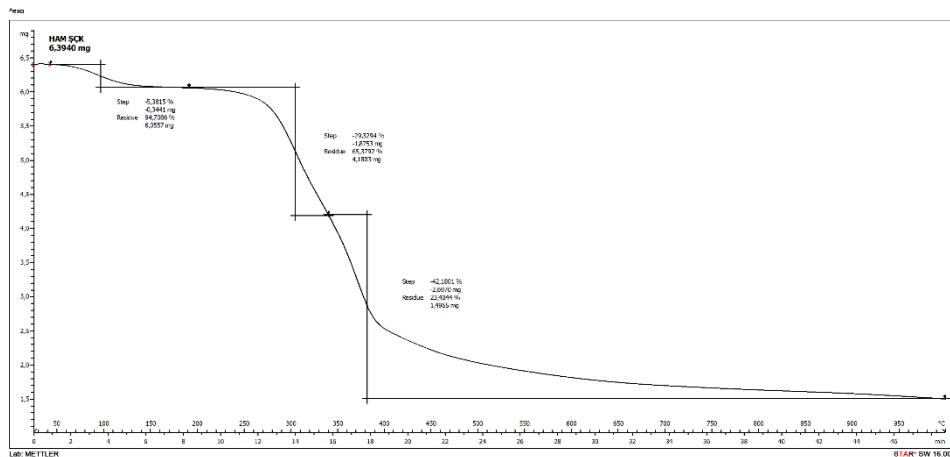
Şekil 4.70 : Ham Antep fıstığı kabuğu TGA analiz grafiği.

Şekil 4.71’de işlem görmeden analiz edilen kayısı çekirdeği kabuğu örneğine ait termogramda bozunma üç bölgede olmuştur. Antep fıstığı kabuğuna ait ilk ağırlık kaybı 25-120°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı 120-310°C sıcaklık aralığında uçucu bileşiklerin uzaklaşmasından, üçüncü ağırlık kaybı biyokütlenin en karmaşık yapısı olan ligninin 310-380°C sıcaklık aralığında bozunmasından meydana gelmiştir. Birinci bölgede ağırlık kaybı %5.63, ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %30.34, üçüncü bölgede ağırlık kaybı %41.1 olarak belirlenmiştir. Antep fıstığı kabuğuna ait grafik incelendiğinde, en fazla ağırlık kaybının üçüncü bölgede olduğu belirlenmiştir (Stenseng et al., 2001).



Şekil 4.71 : Ham kayısı çekirdeği kabuğu TGA analiz grafiği.

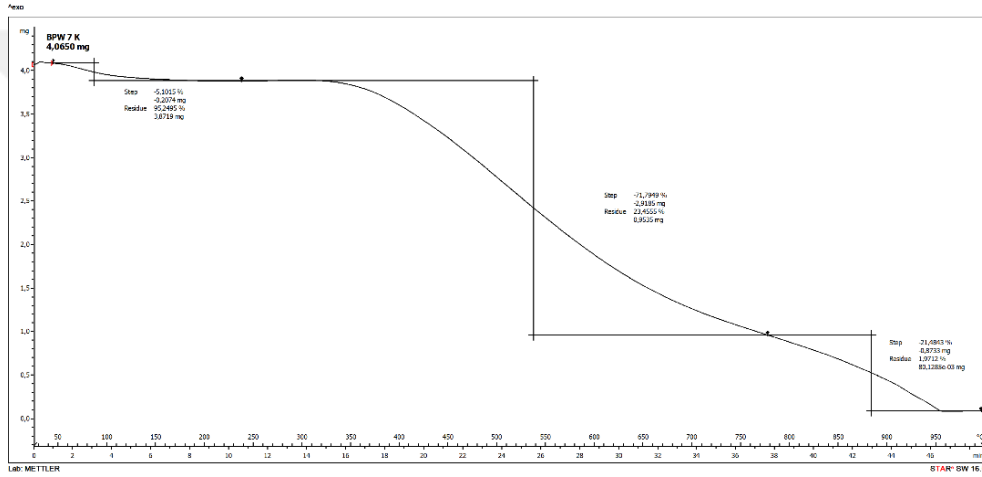
Şekil 4.72’de işlem görmeden analiz edilen şeftali çekirdeği kabuğu örneğinin bozunması üç bölgede olmuştur. Şeftali çekirdeği kabuğuna ait ilk ağırlık kaybı 25-100°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı 100-310°C sıcaklık aralığında uçucu bileşiklerin uzaklaşmasından, üçüncü ağırlık kaybı biyokütlenin en karmaşık yapısı olan ligninin 310-380°C sıcaklık aralığında bozunmasından meydana gelmiştir. Birinci bölgede ağırlık kaybı %5.38, ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %29.32, üçüncü bölgede ağırlık kaybı %42.18 olarak belirlenmiştir. Şeftali çekirdeği kabuğuna ait grafik incelendiğinde, en fazla ağırlık kaybının üçüncü bölgede olduğu belirlenmiştir. Son kısımda ağırlık kaybı giderek sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Bunun nedeni ısıl işlemden sonra yapıdan geriye kül ve char kalmış olmasıdır (Fisher et al., 2002).



Şekil 4.72 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu TGA analiz grafiği.

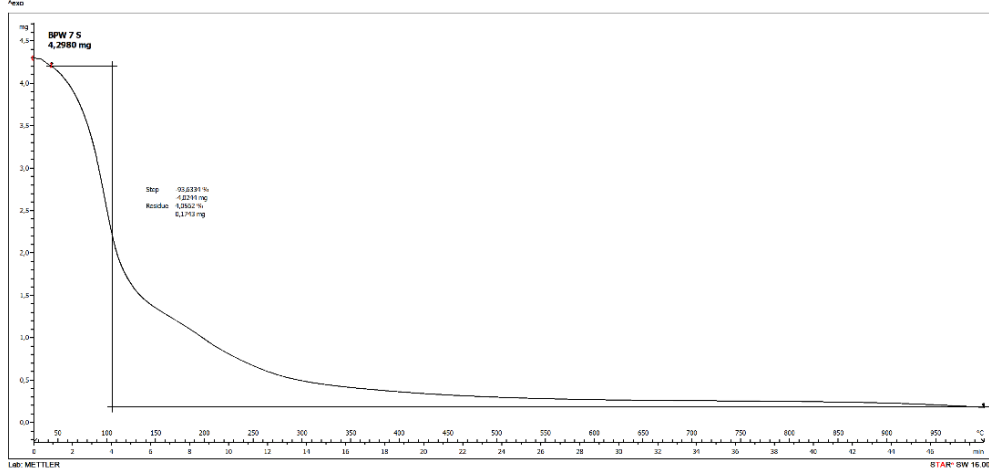
Şekil 4.73’de analiz edilen BPW 7 kodlu katı ürün olan Antep fıstığı kabuğu (AFK) örneğinin 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile karbonize olan

örneğin bozunması üç bölgede olmuştur. BPW 7'ye ait ilk ağırlık kaybı 100-540°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı 540-890°C sıcaklık aralığında uçucu bileşiklerin uzaklaşmasından, üçüncü ağırlık kaybı biyokütlenin en karmaşık yapısı olan ligninin 890-1000°C sıcaklık aralığında bozunmasından meydana gelmiştir. Birinci bölgede ağırlık kaybı %5.10, ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %71.79, üçüncü bölgede ağırlık kaybı %21.48 olarak belirlenmiştir. BPW 7'ye ait grafik incelendiğinde, en fazla ağırlık kaybının ikinci bölgede olduğu belirlenmiştir. En yüksek sıcaklık ve ağırlık kaybı karbonizasyon reaksiyonlarının olduğu ve aktif karbonizasyon bölgesi olarak belirlenen ikinci ağırlık kaybı bölgesidir (Watkins et al., 2015).



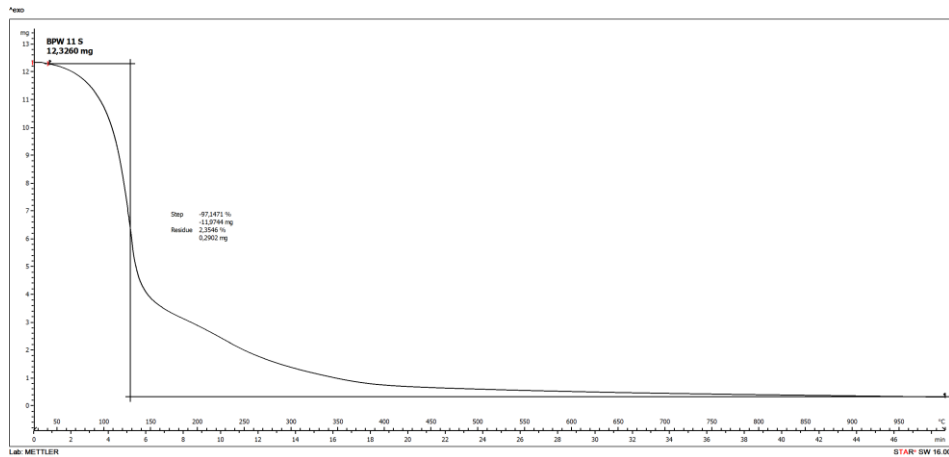
Şekil 4.73 : BPW 7 katı ürün TGA analiz grafiği.

Şekil 4.74'de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, BPW 7 kodlu sıvı ürün olan Antep fıstığı kabuğu (AFK) örneğinin 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile karbonize olan örneğin bozunması tek bölgede olmuştur. BPW 7'ye ait ağırlık kaybı 60-110°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında serbest suyun uzaklaşması, kararlı olmayan bileşiklerin bozunması, artan sıcaklıkla beraber ısıya dayanıklı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %93,63 olarak belirlenmiştir (İbrahim et al., 2011).



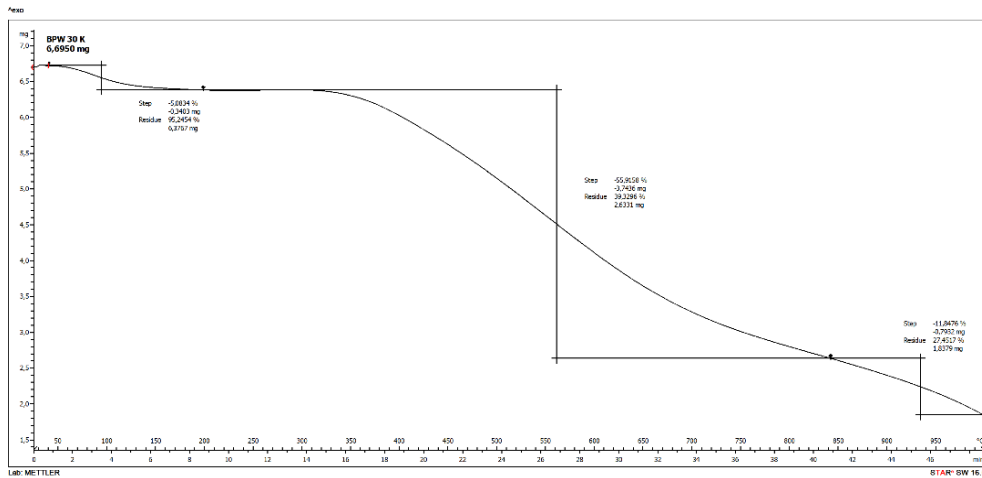
Şekil 4.74 : BPW 7 sıvı ürün TGA analiz grafiği.

Şekil 4.75’de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, BPW 11 kodlu sıvı ürün olan kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) örneğinin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile karbonize olan örneğin bozunması tek bölgede olmuştur. BPW 7’ye ait ağırlık kaybı 60-110°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında serbest suyun uzaklaşması, kararlı olmayan bileşiklerin bozunması, artan sıcaklıkla beraber ısıya dayanıklı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %93,63 olarak belirlenmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğu lignoselülozik yapıdaki biyokütlelerden biridir. Bu biyokütlenin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarıdır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin farklı sıcaklık aralıklarında aktif bozunma gösterirler. Hemiselüloz ısıya en duyarlı bileşendir. Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu yüzden daha yüksek sıcaklıklarda bozunur. Biyokütlelerin yapısındaki farklı selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğinden dolayı termal bozunma eğrileri birbirinden farklılık göstermektedir.



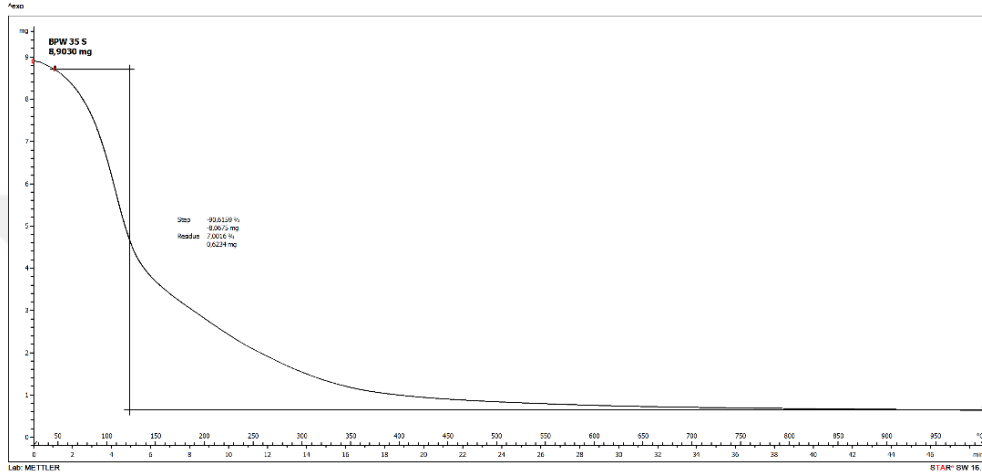
Şekil 4.75 : BPW 11 sıvı ürün TGA analiz grafiği.

Şekil 4.76’da verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, analiz edilen BPW 30 kodlu katı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) örneğinin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile karbonize olan örneğin bozunması üç bölgede olmuştur. Bu eğriler göz önüne alındığında, termal bozunma süreci üç aşamada incelenebilir: nemin uzaklaşması, aktif karbonizasyon ve pasif karbonizasyon. Termogramda görüldüğü üzere ilk ağırlık kaybı 100-510°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı 510-940°C sıcaklık aralığında aktif piroliz bölgesinde gerçekleşmiştir. Kütle kaybının en fazla olduğu bu yerde artan sıcaklıkla beraber ısıya dayanıklı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması gerçekleşmiştir. Burada şeftali çekirdeği kabuğunun yapısını oluşturan temel bileşenlerden daha düşük molekül ağırlığına sahip selüloz ve hemiselülozun bozunması gerçekleşmiştir. Üçüncü ağırlık kaybı biyokütlenin en karmaşık yapısı olan ligninin 940-1000°C sıcaklık aralığında bozunmasından meydana gelmiştir. Ligninin daha yüksek molekül ağırlığı ve yapıda bulunan daha karmaşık yapıların bozunması bu bölgede meydana gelmiştir. Pasif karbonizasyon bölgesinde meydana gelen kütle kaybının nedeni, yalnızca bozunma işlemi aktif karbonizasyon bölgesinde başlasa da bozunma hızının yavaş olması nedeniyle açıklanan ligninden değil, şeftali çekirdeği kabuğu atıklarının yapısındaki potasyum, magnezyum ve kalsiyumun bozunmasındandır. Birinci bölgede ağırlık kaybı %5.08, ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %55.92, üçüncü bölgede ağırlık kaybı %11.85 olarak belirlenmiştir. BPW 30’ye ait grafik incelendiğinde, en fazla ağırlık kaybının ikinci bölgede olduğu belirlenmiştir. En yüksek sıcaklık ve ağırlık kaybı karbonizasyon reaksiyonlarının olduğu ve aktif karbonizasyon bölgesi olarak belirlenen ikinci ağırlık kaybı bölgesidir.



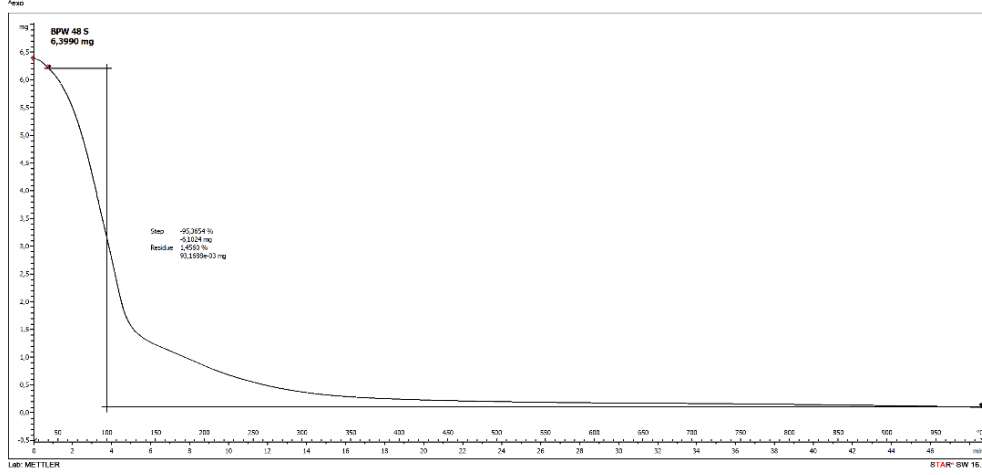
Şekil 4.76 : BPW 30 katı ürün TGA analiz grafiği.

Şekil 4.77’de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, BPW 35 kodlu sıvı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) örneğinin 600°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile karbonize olan örneğin bozunması tek bölgede olmuştur. BPW 35’e ait ağırlık kaybı 60-130°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında serbest suyun uzaklaşması, kararlı olmayan bileşiklerin bozunması, artan sıcaklıkla beraber ısıya dayanıklı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %90,62 olarak belirlenmiştir (Kristanto et al., 2021).



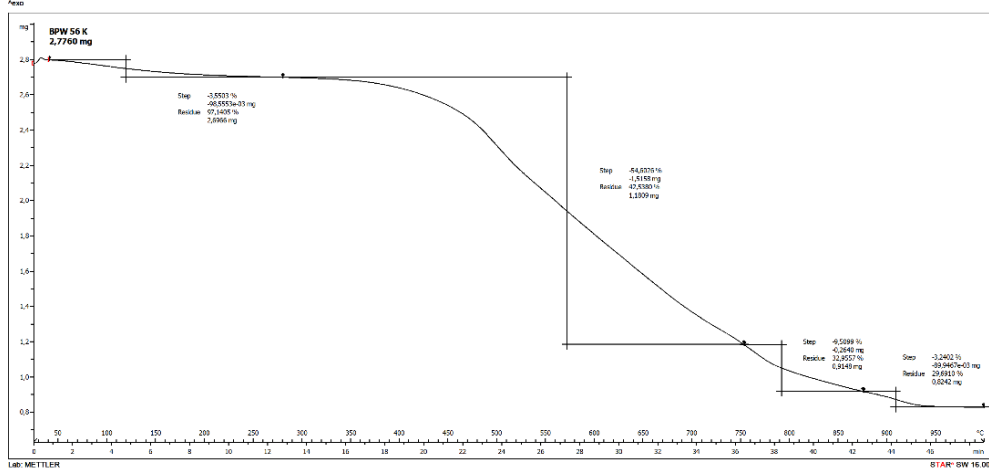
Şekil 4.77 : BPW 35 sıvı ürün TGA analiz grafiği.

Şekil 4.78’de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, BPW 48 kodlu sıvı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) ile maske örneğinin birlikte karbonizasyonu 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile yapılmıştır. Karbonize olan sıvı örneğin bozunması tek bölgede olmuştur. Şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) ile maskeye ait karbonize sıvı ürünün termogramında ağırlık kaybı 50-100°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Burada karışımın yapısındaki serbest suyun uzaklaşması ve kararlı olmayan bileşiklerin bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %93,37 olarak belirlenmiştir. Karışımların bozunmasındaki ağırlık kaybı, karışım içerisindeki biyokütlenin nem içeriğine aittir. Kullanılan atık polimerin yapısındaki nem yok denecek kadar azdır.



Şekil 4.78 : BPW 48 sıvı ürün TGA analiz grafiği.

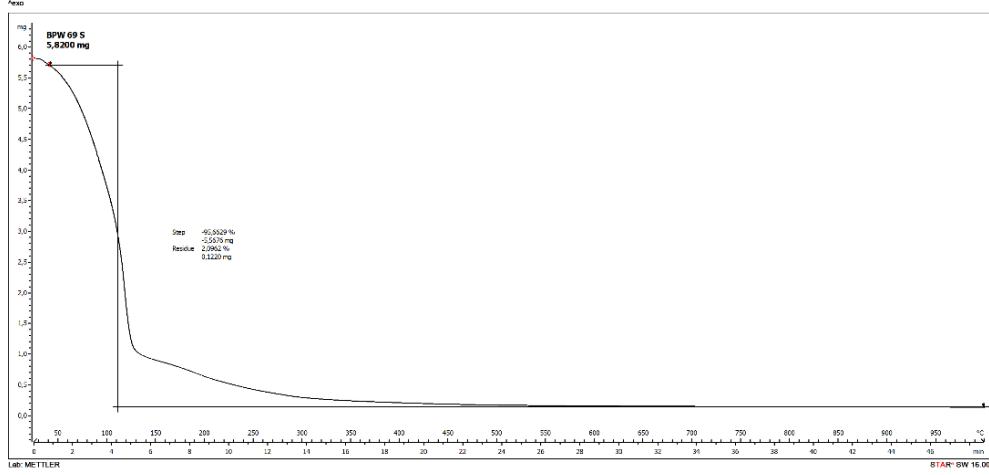
Şekil 4.79’da verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde BPW 56 kodlu katı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) ile eldiven örneğinin birlikte karbonizasyonu 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile yapılmıştır. Karbonize olan katı örneğin bozunması dört bölgede olmuştur. Şeftali çekirdeği kabuğu (ŞÇK) ile eldivene ait karbonize katı ürünün termogramında birinci ağırlık kaybı 120-570°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu ağırlık kaybı şeftali çekirdeği kabuğunda bulunan adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır. Bu bölgede ağırlık kaybı %3.55 olarak belirlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı 570-800°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Burada karışımın yapısında artan sıcaklıkla beraber ısıya dayanıklı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ve şeftali çekirdeği kabuğunun yapısını oluşturan temel bileşenlerden daha düşük molekül ağırlığına sahip selüloz ve hemiselülozun bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %54.60 olarak belirlenmiştir. Üçüncü ağırlık kaybı 800-910°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Üçüncü bölgede ağırlık kaybı %9.51 olarak belirlenmiştir. Dördüncü ağırlık kaybı biyokütlenin en karmaşık yapısı olan ligninin 910-1000°C sıcaklık aralığında bozunmasından meydana gelmiştir. Ligninin daha yüksek molekül ağırlığı ve yapısında bulunan daha karmaşık yapıların bozunması bu bölgede meydana gelmiştir. Dördüncü bölgede ağırlık kaybı %3.24 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.79 : BPW 56 katı ürün TGA analiz grafiği.

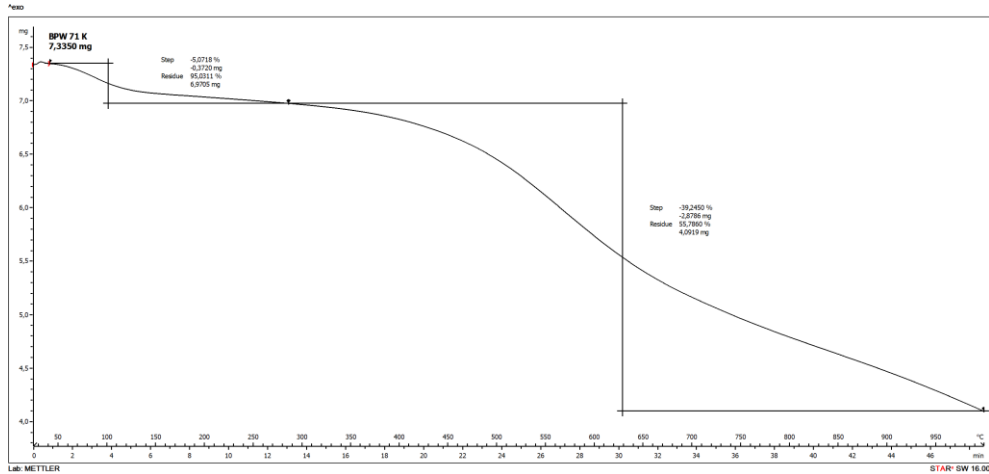
Biyokütle-Polimer karışımlarının bozunması sırasında, birinci ağırlık kaybı bölgesi genellikle biyokütlenin nem içeriğine dayalıdır. Bu aşamada, kullanılan polimer atığının nem oranı çok düşüktür. İkinci ağırlık kaybı bölgesinde, biyokütlerin yapısındaki uçucu maddeler bozunurken, polimer de bozunmaya başlar. Üçüncü ağırlık kaybı bölgesinde, biyokütlerin yapısındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin bozunur. Biyokütlerin bozunması sonucunda geriye kalan katı ürün, polimer atıklarının bozunması sonucu geriye kalan katı üründen daha fazladır. Bu, polimer atıkların daha çok bozunmasına ve gaz ürünlerine dönüşmesine bağlıdır. Biyokütle-Polimer karışımlarının bozunması, sadece polimerlerle karşılaştırıldığında daha fazla basamak içerir çünkü polimerler tek bir aşamada bozulurken, karışımlar birden çok aşamada bozunur (Fisher et al., 2002; Kristanto et al., 2021).

Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımı birlikte 500°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızı, 1 saat süresince karbonize edilmiştir. Şekil 4.80’de verilen termogravimetrik eğriler incelendiğinde, BPW 69 kodlu bu karışıma ait karbonize olan sıvı örneğin bozunması tek bölgede olmuştur. Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendile ait karbonize sıvı ürünün termogramında ağırlık kaybı 50-110°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Burada karışımın yapısındaki adsorplanan suyun uzaklaşması ve kararlı olmayan bileşiklerin bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %95.66 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.80 : BPW 69 sıvı ürün TGA analiz grafiği.

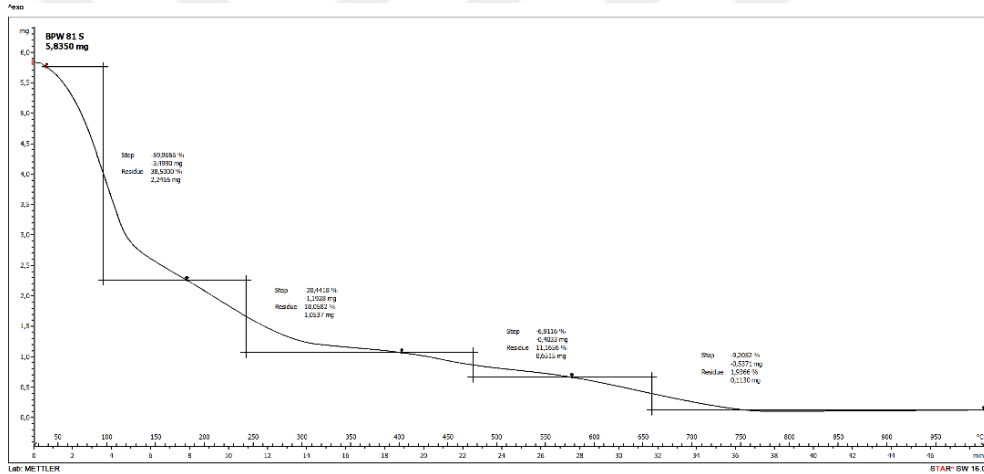
Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımı birlikte 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat süresince karbonize edilmiştir. Şekil 4.81’de verilen BPW 71 kodlu bu karışıma ait termogramda karbonize olan katı örneğin bozunması iki bölgede olmuştur. Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendile ait karbonize katı ürünün termogramında birinci ağırlık kaybı bölgesi 100-630°C sıcaklık aralığındadır. Burada karışımın yapısındaki adsorplanan suyun uzaklaşması, selüloz ve hemiselüloz yapılarının bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %5.07 olarak belirlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı bölgesi 630-1000°C sıcaklık aralığındadır. Burada karışımın yapısında var olan lignin yapılarının bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %39.24 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.81 : BPW 71 katı ürün TGA analiz grafiği.

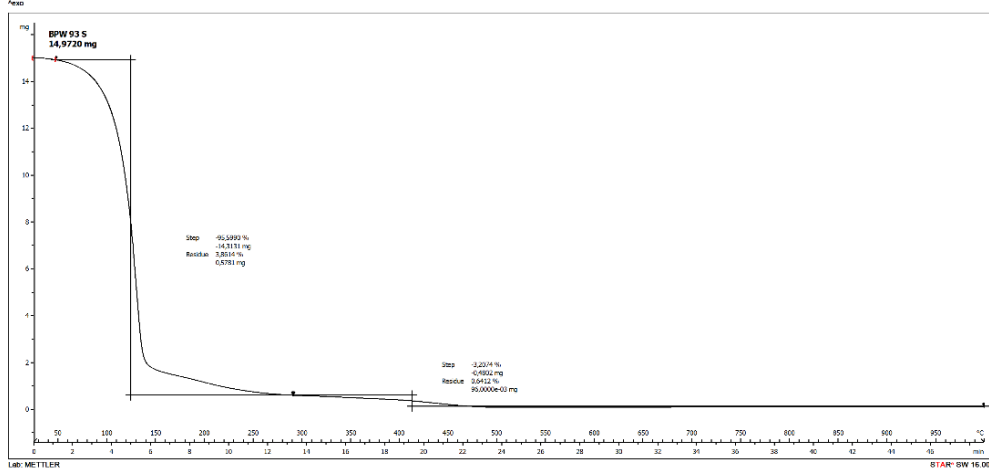
Şekil 4.82’de verilen termogramda BPW 81 kodlu sıvı ürün olan Antep fıstığı kabuğu ile eldiven örneğinin birlikte karbonizasyonu 500°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile yapılmıştır. Karbonize olan sıvı örneğin bozunması dört bölgede

olmuştur. Antep fıstığı kabuğu ile eldivene ait karbonize sıvı ürünün termogramında birinci ağırlık kaybı 90-240°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu ağırlık kaybı biyokütlede bulunan adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır. Bu bölgede ağırlık kaybı %59.97 olarak belirlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı 240-470°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Burada karışımın yapısını oluşturan temel bileşenlerden daha düşük molekül ağırlığına sahip selüloz ve hemiselülozun bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %20.44 olarak belirlenmiştir. Üçüncü ağırlık kaybı 470-660°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Üçüncü bölgede ağırlık kaybı %6.91 olarak belirlenmiştir. Burada biyokütlenin en karmaşık yapısı olan ligninin bozunması gerçekleşmiştir. Ligninin daha yüksek molekül ağırlığı ve yapısında bulunan daha karmaşık yapıların bozunması bu bölgede meydana gelmiştir. Dördüncü ağırlık kaybı 660-1000°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Dördüncü bölgede ağırlık kaybı %9.20 olarak belirlenmiştir (Ibrahim et al., 2011).



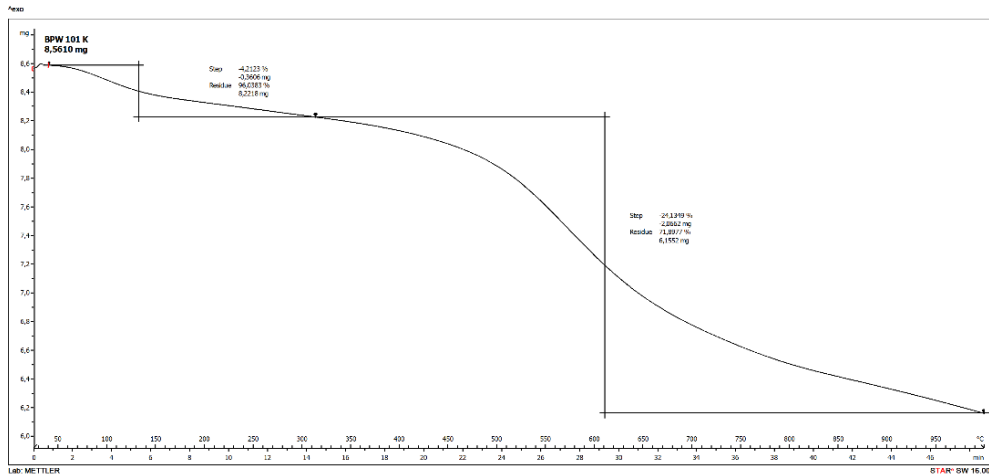
Şekil 4.82 : BPW 81 sıvı ürün TGA analiz grafiği.

Kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karışımını birlikte 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat süresince karbonize edilmiştir. Şekil 4.83’de verilen BPW 93 kodlu bu karışıma ait termogramda karbonize olan sıvı örneğin bozunması iki bölgede olmuştur. Kayısı çekirdeği kabuğu ile maskeye ait karbonize sıvı ürünün termogramında birinci ağırlık kaybı bölgesi 120-420°C sıcaklık aralığındadır. Burada karışımın yapısındaki adsorplanan suyun uzaklaşması, biyokütlede var olan selüloz ve hemiselüloz yapılarının bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %95.60 olarak belirlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı bölgesi 420-1000°C sıcaklık aralığındadır. Burada karışımın yapısında var olan lignin yapılarının bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %3.21 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.83 : BPW 93 sıvı ürün TGA analiz grafiği.

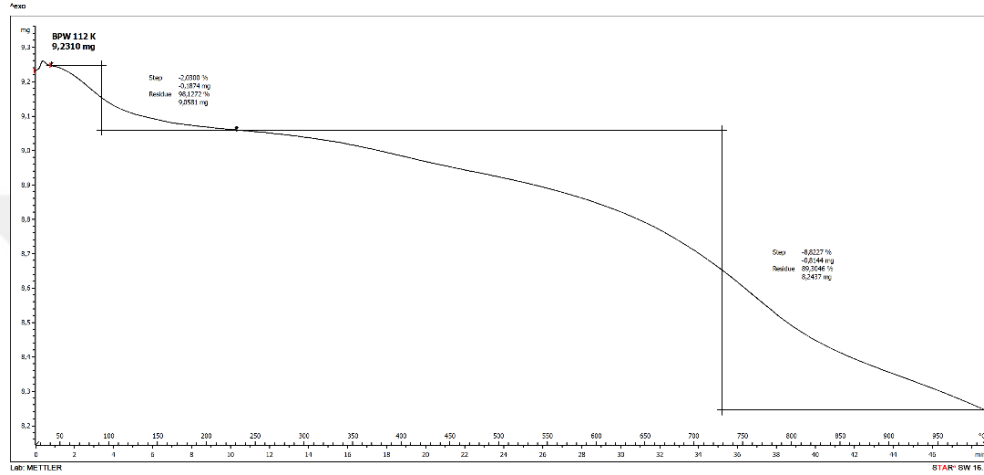
Kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımı birlikte 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat süresince karbonize edilmiştir. Şekil 4.84’de verilen BPW 101 kodlu bu karışıma ait termogramda karbonize olan katı örneğin bozunması iki bölgede olmuştur. Kayısı çekirdeği kabuğu ile eldivene ait karbonize katı ürünün termogramında birinci ağırlık kaybı bölgesi 140-620°C sıcaklık aralığındadır. Burada karışımın yapısındaki adsorplanan suyun uzaklaşması, biyokütlede var olan selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarının bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %4.21 olarak belirlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı bölgesi 620-1000°C sıcaklık aralığındadır. Burada karışımın yapısında var olan lignin yapılarının bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %24.13 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.84 : BPW 101 katı ürün TGA analiz grafiği.

Kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımı birlikte 600°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat süresince karbonize edilmiştir. Şekil 4.85’de verilen BPW 112 kodlu bu

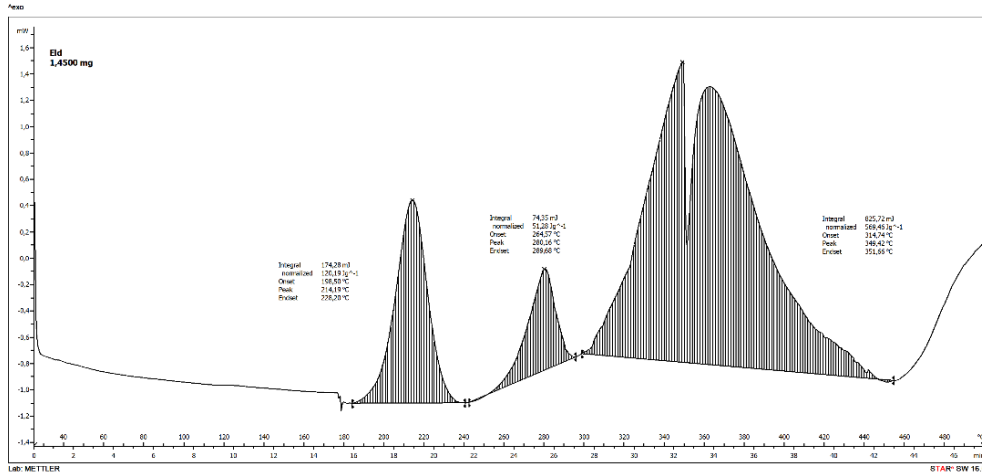
karışıma ait termogramda karbonize olan katı örneğin bozunması iki bölgede olmuştur. Kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendile ait karbonize katı ürünün termogramında birinci ağırlık kaybı bölgesi 90-730°C sıcaklık aralığındadır. Burada karışımın yapısındaki adsorplanan suyun uzaklaşması, biyokütlede var olan selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarının bozunması meydana gelmiştir. Bu bölgede ağırlık kaybı %2.03 olarak belirlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı bölgesi 730-1000°C sıcaklık aralığındadır. Bu bölgede ağırlık kaybı %8.82 olarak belirlenmiştir (Åbele et al., 2023; Du et al., 2023).



Şekil 4.85 : BPW 112 katı ürün TGA analiz grafiği.

DSC deneyleri 25°C'den 500°C'ye ısıtılarak, 40 mL/dk azot (N₂) akış hızı ile, 10°K/dk ısıtma hızında çalışılarak uygulanmıştır. Hammadde ve karışımların ısıl davranışları ve soğurulan veya salıverilen enerji miktarı ile elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.86-104'de verilmiştir. DSC analizleri ile örneklerin oksitleyici ortamdaki ısıl davranışlarındaki ekzotermik ve endotermik bölgeler belirlenmiştir. DSC profilinde aşağı yön, ürünün ısıl davranışındaki endotermik, yani ısı alan reaksiyon bölgelerine, yukarı yön ise ekzotermik, yani ısı veren reaksiyon bölgelerine karşılık gelmektedir. DSC profilinde gözlenen ekzotermik bölgeler, bu bölgelerde gözlenen pikler ve bu piklerin şiddeti örneğin termal etkinliğinin belirlenmesi bakımından önemli unsurlardır. DSC analizi sonucunda elde edilen grafiklerde, üç temel bölge vardır: onset, peak ve endset. Onset bölgesi, madde ısıtılırken veya soğutulurken, ilk olarak belirgin bir ısıl değişimin olduğu noktadır. Bu nokta, maddenin faz geçişi, kristal yapı değişimi, reaksiyon başlangıcı gibi fenomenler için önemlidir. Peak bölgesi, madde ısıtılırken veya soğutulurken, en yüksek ısıl değişimin olduğu noktadır. Bu nokta, maddenin faz geçişi, kristal yapı değişimi, reaksiyon sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar gibi fenomenler için önemlidir. Endset bölgesi, madde ısıtılırken veya soğutulurken, ısıl değişimin sonlandığı noktadır. Bu nokta, maddenin faz

geçiş, kristal yapı değişimi, reaksiyonun sonlandığı nokta gibi fenomenler için önemlidir. Bu üç bölge, DSC analizi sonucunda elde edilen grafiklerde belirgin şekilde görülmüştür ve maddenin ısı özelliklerini tanımlamak için kullanılmıştır. DSC (Differential Scanning Calorimetry) analizi, bir madde veya materyalin ısı özelliklerini ölçmek için kullanılan bir analitik tekniktir. Nitril eldivenler için DSC analizi, eldivenlerin ısıya veya yangına karşı direncini veya dayanıklılığını ölçmek için kullanılabilir. Şekil 4.86’da verilen işlem görmeden analiz edilen eldiven örneğinin ısısal oksidasyonunun gerçekleştiği üç bölge vardır. Bu reaksiyon bölgelerine karşılık gelen, değişen genişlik ve pik şiddetine ulaşan ekzotermik reaksiyon bölgeleri belirgin şekilde gözlemlenmiştir. DSC profili incelendiğinde, birinci bölgede 180-240°C sıcaklık aralığında, geniş ve şiddetli bir ekzotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 214°C pik sıcaklığında 174,28 mJ (milijoule) enerji çıkışı gözlemlenmiştir. İkinci bölgede 240-300°C sıcaklık aralığında, geniş fakat birinci bölgeye kıyasla şiddeti küçük bir ekzotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 280°C pik sıcaklığında 74,35 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir. Üçüncü bölgede 300-460°C sıcaklık aralığında, geniş ve şiddetli ekzotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Bu reaksiyon bölgesi iki pik noktası şeklinde salınım yapmıştır. Burada yaklaşık 349°C pik sıcaklığında 825,72 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



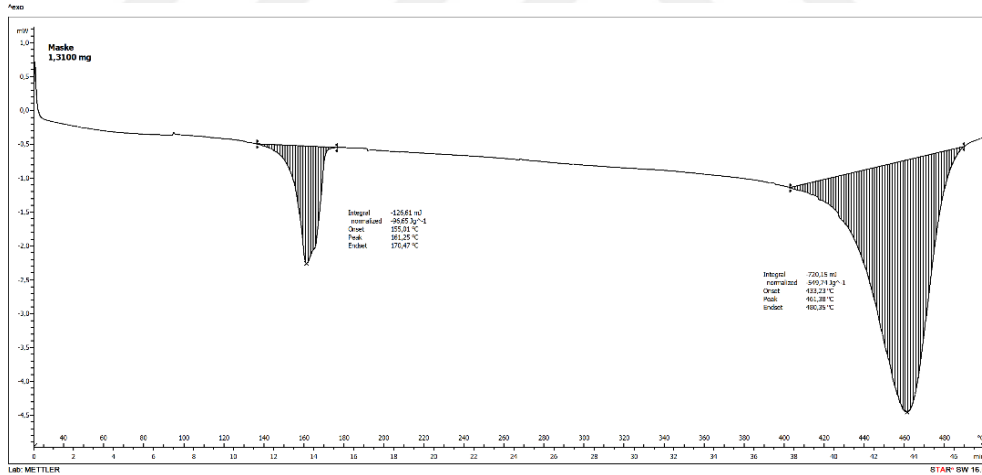
Şekil 4.86 : Ham eldiven (nitril) DSC analiz grafiği.

Şekil 4.86’da verilen işlem görmeden analiz edilen eldiven örneğinin onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.42’de verilmiştir.

Çizelge 4.42 : Eldivene ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: Ham Eldiven	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	198,50	214,19	228,20
İkinci Reaksiyon Bölgesi	264,57	280,16	289,68
Üçüncü Reaksiyon Bölgesi	314,74	349,42	351,66

Şekil 4.87’de verilen işlem görmeden analiz edilen maske örneğinin termogramında iki bölge vardır. Bu reaksiyon bölgelerine karşılık gelen, değişen genişlik ve pik şiddetine ulaşan endotermik reaksiyon bölgeleri belirgin şekilde gözlemlenmiştir. DSC profili incelendiğinde, birinci bölgede 130-175°C sıcaklık aralığında, geniş ve şiddetli bir endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 161°C pik sıcaklığında 126,61 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir. İkinci bölgede 405-485°C sıcaklık aralığında, geniş ve önceki bölgeden daha şiddeti büyük bir endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 461°C pik sıcaklığında 720,15 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



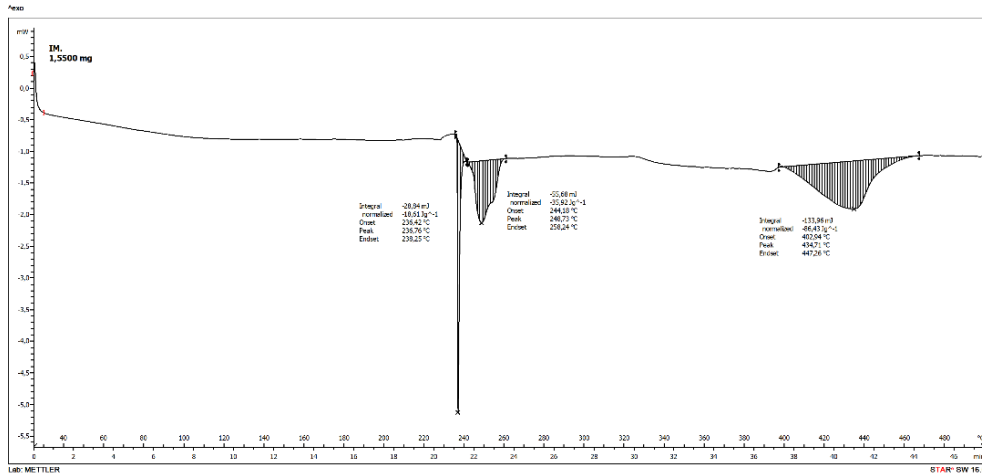
Şekil 4.87 : Ham maske DSC analiz grafiği.

Şekil 4.87’de verilen işlem görmeden analiz edilen ham maske örneğinin onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.43’de verilmiştir.

Çizelge 4.43 : Maskeye ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: Ham Maske	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	155,01	161,25	170,47
İkinci Reaksiyon Bölgesi	433,23	461,38	480,35

Şekil 4.88’de verilen işlem görmeden analiz edilen ıslak mendil örneğinin termogramında üç bölge vardır. Bu reaksiyon bölgelerine karşılık gelen, değişen genişlik ve pik şiddetine ulaşan endotermik reaksiyon bölgeleri belirgin şekilde gözlemlenmiştir. DSC profili incelendiğinde, birinci bölgede 230-240°C sıcaklık aralığında, dar ve çok keskin şiddetli bir endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 236°C pik sıcaklığında 28,84 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir. İkinci bölgede 240-260°C sıcaklık aralığında, geniş bir endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 248°C pik sıcaklığında 55,68 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir. Üçüncü bölgede 400-465°C sıcaklık aralığında, geniş ve şiddetli ekzotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 434°C pik sıcaklığında 133,96 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



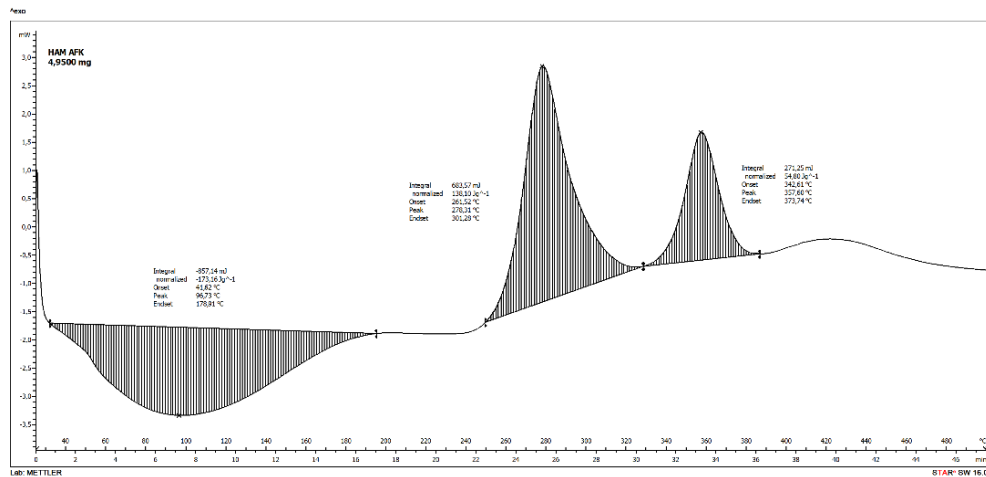
Şekil 4.88 : Ham ıslak mendil DSC analiz grafiği.

Şekil 4.88’de verilen işlem görmeden analiz edilen ham ıslak mendil örneğinin onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.44’de verilmiştir.

Çizelge 4.44 : Islak mendile ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: Islak mendil	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	236,42	236,76	238,25
İkinci Reaksiyon Bölgesi	244,18	248,73	258,24
Üçüncü Reaksiyon Bölgesi	402,94	434,71	447,26

Şekil 4.89’da verilen işlem görmeden analiz edilen Antep fıstığı kabuğu örneğinin ısısal oksidasyonunun gerçekleştiği üç bölge vardır. Bu reaksiyon bölgelerine karşılık gelen, değişen genişlik ve pik şiddetine ulaşan endotermik ve ekzotermik reaksiyon bölgeleri belirgin şekilde gözlemlenmiştir. DSC profili incelendiğinde, birinci bölgede 35-200°C sıcaklık aralığında, geniş ve yayvan bir endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 96°C pik sıcaklığında 857,14 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir. İkinci bölgede 255-330°C sıcaklık aralığında, geniş ve şiddetli bir ekzotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 278°C pik sıcaklığında 683,57 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir. Üçüncü bölgede 330-390°C sıcaklık aralığında, geniş ve şiddetli ekzotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 357°C pik sıcaklığında 271,25 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



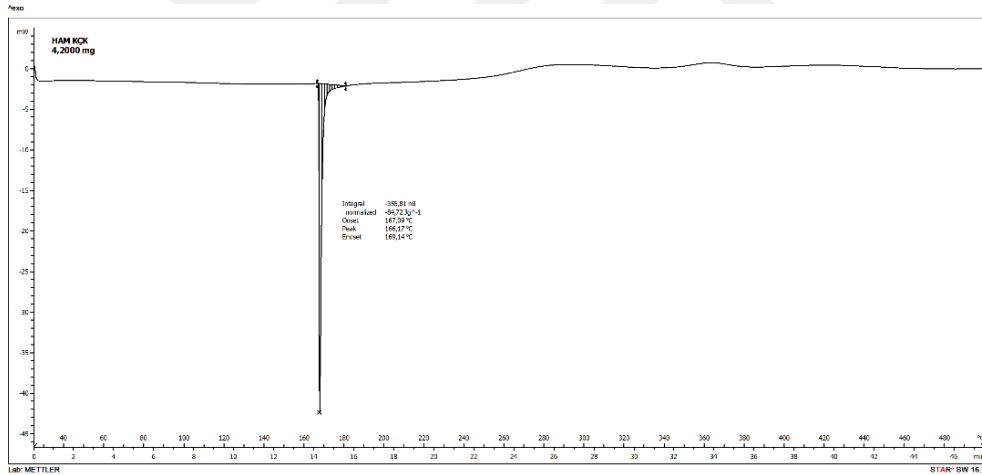
Şekil 4.89 : Ham Antep fıstığı kabuğu DSC analiz grafiği.

Şekil 4.89’da verilen işlem görmeden analiz edilen Antep fıstığı kabuğuna ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.45’de verilmiştir.

Çizelge 4.45 : Antep fıstığı kabuğu ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: Antep fıstığı kabuğu	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	41,62	96,73	178,91
İkinci Reaksiyon Bölgesi	261,52	278,31	301,28
Üçüncü Reaksiyon Bölgesi	342,61	357,60	373,74

Şekil 4.90’da verilen işlem görmeden analiz edilen kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin ısısal oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, birinci bölgede 165-190°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 166°C pik sıcaklığında 355,81 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



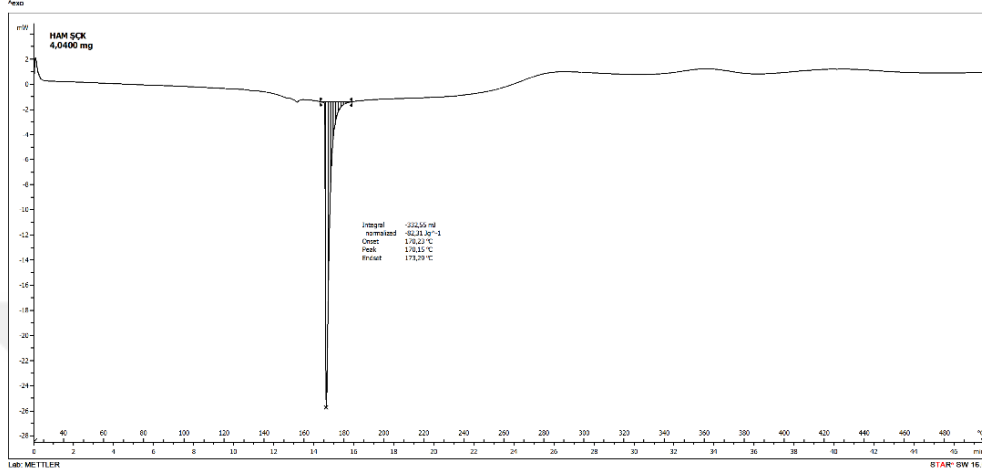
Şekil 4.90 : Ham kayısı çekirdeği kabuğu DSC analiz grafiği.

Şekil 4.90’da verilen işlem görmeden analiz edilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.46’da verilmiştir.

Çizelge 4.46 : Kayısı çekirdeği kabuğu ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: Kayısı çekirdeği kabuğu	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	167,09	166,17	169,14

Şekil 4.91’de verilen işlem görmeden analiz edilen şeftali çekirdeği kabuğu örneğinin ısısal oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, birinci bölgede 165-180°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 170°C pik sıcaklığında 332,55 mJ (milijoule) enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



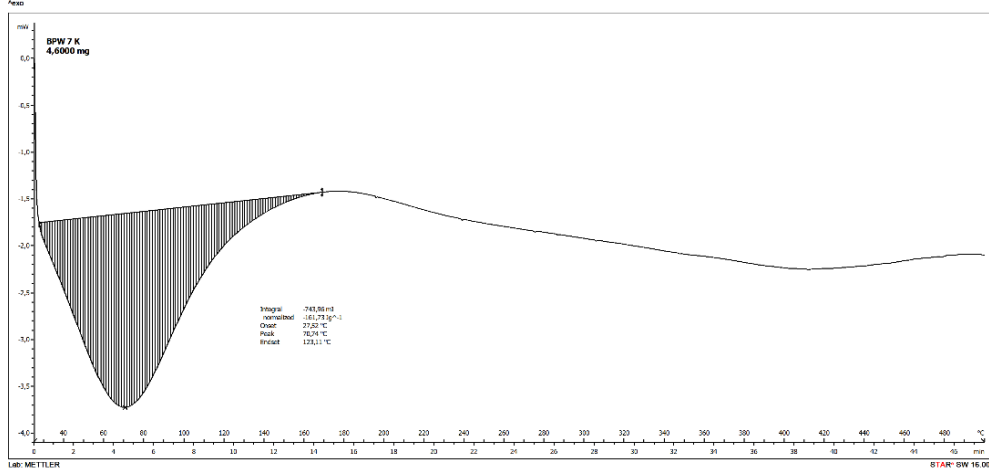
Şekil 4.91 : Ham şeftali çekirdeği kabuğu DSC analiz grafiği.

Şekil 4.91’de verilen işlem görmeden analiz edilen şeftali çekirdeği kabuğuna ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.47’de verilmiştir.

Çizelge 4.47 : Şeftali çekirdeği kabuğuna ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: Şeftali çekirdeği kabuğu	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	170,23	170,15	173,29

Şekil 4.92’de analiz edilen BPW 7 kodlu katı ürün olan Antep fıstığı kabuğu (AFK) örneğinin 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısısal oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgede 30-175°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 70°C pik sıcaklığında 743,96 mJ (milijoule) enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



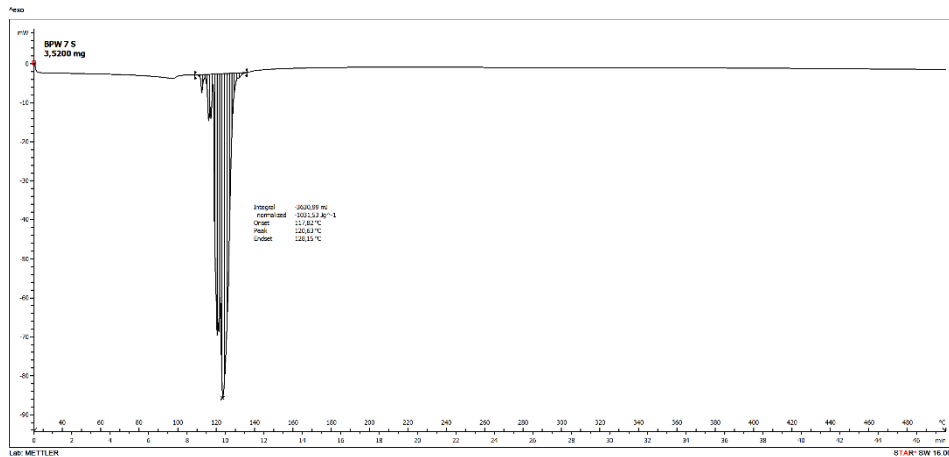
Şekil 4.92 : BPW 7 katı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.92’de analiz edilen BPW 7 kodlu katı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.48’de verilmiştir.

Çizelge 4.48 : BPW 7 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 7	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	27,52	70,74	123,11

Şekil 4.93’de analiz edilen BPW 7 kodlu sıvı ürün olan Antep fıstığı kabuğu (AFK) örneğinin 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısıl oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgede 110-140°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 120°C pik sıcaklığında 3630,99 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



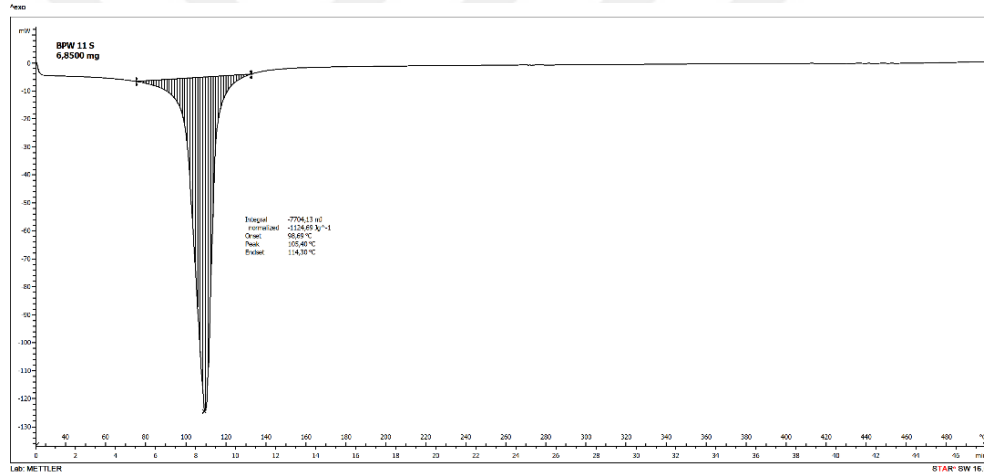
Şekil 4.93 : BPW 7 sıvı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.93’de analiz edilen BPW 7 kodlu sıvı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.49’da verilmiştir.

Çizelge 4.49 : BPW 7 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 7	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	27,52	70,74	123,11

Şekil 4.94’de analiz edilen BPW 11 kodlu sıvı ürün olan kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısıl oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgede 80-140°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 105°C pik sıcaklığında 7704,13 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.94 : BPW 11 sıvı ürün DSC analiz grafiği.

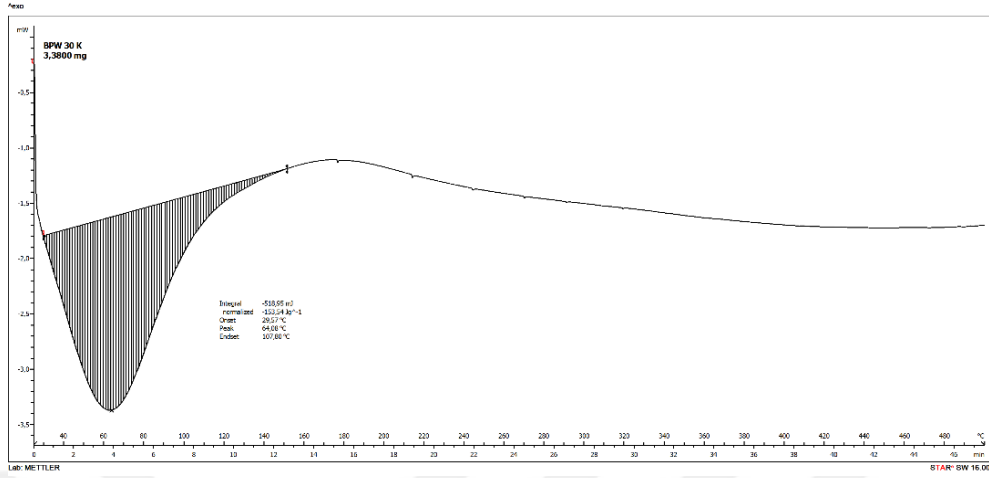
Şekil 4.94’de analiz edilen BPW 11 kodlu sıvı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.50’de verilmiştir.

Çizelge 4.50 : BPW 11 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 11	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	98,69	105,40	114,30

Şekil 4.95’de analiz edilen BPW 30 kodlu katı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu örneğinin 400°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısıl oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde,

bu bölgede 30-160°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 64°C pik sıcaklığında 518,95 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



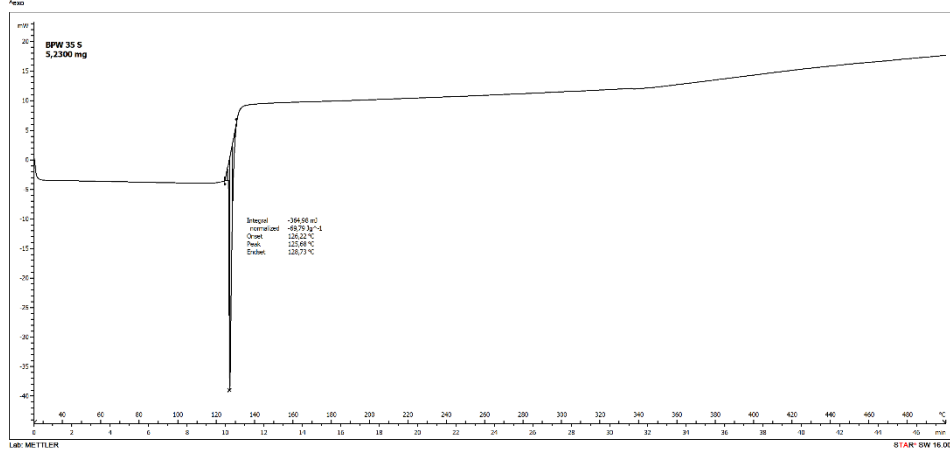
Şekil 4.95 : BPW 30 katı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.95’de analiz edilen BPW 30 kodlu katı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.51’de verilmiştir.

Çizelge 4.51 : BPW 30 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 30	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	29,57	64,08	107,80

Şekil 4.96’da analiz edilen BPW 35 kodlu sıvı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu örneğinin 600°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısıl oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 125-140°C sıcaklık aralığında keskin ve şiddetli pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 125°C pik sıcaklığında 364,98 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



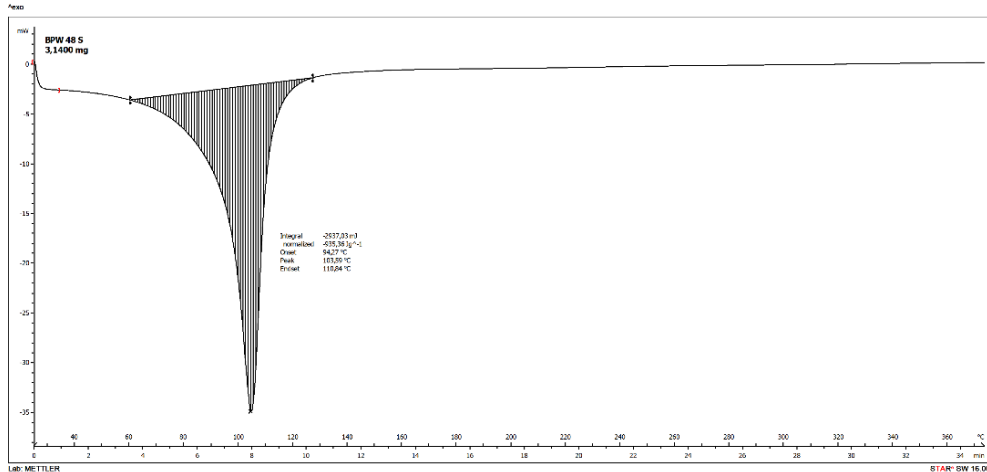
Şekil 4.96 : BPW 35 sıvı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.96’da analiz edilen BPW 35 kodlu sıvı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.52’de verilmiştir.

Çizelge 4.52 : BPW 35 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 35	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	126,22	125,68	128,73

Şekil 4.97’de analiz edilen BPW 48 kodlu sıvı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımı örneğinin 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısısız oksidasyonunun gerçekleştiği tek bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 65-135°C sıcaklık aralığında keskin ve şiddetli pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 103°C pik sıcaklığında 2937,03 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



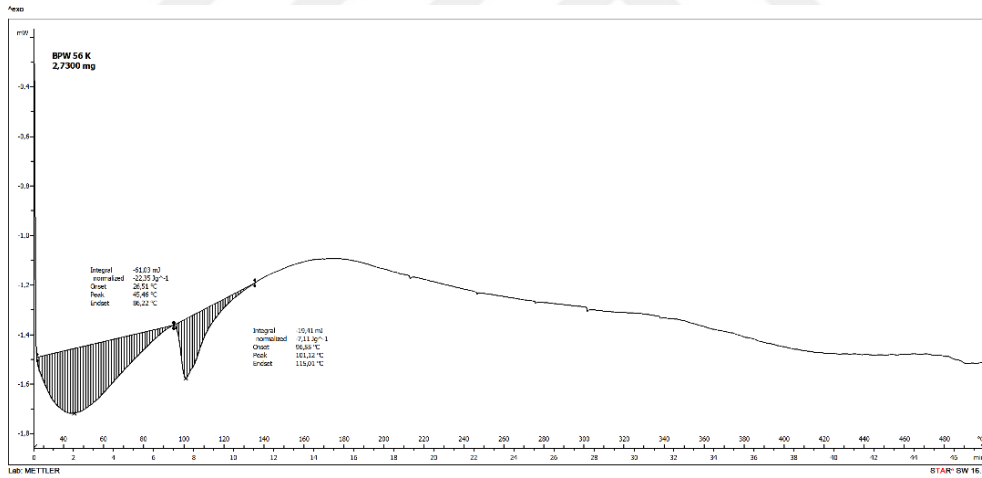
Şekil 4.97 : BPW 48 sıvı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.97’de analiz edilen BPW 48 kodlu sıvı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.53’de verilmiştir.

Çizelge 4.53 : BPW 48 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 48	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	94,27	103,59	110,84

Şekil 4.98’de analiz edilen BPW 56 kodlu katı ürün olan şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımı örneğinin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısısız oksidasyonunun gerçekleştiği iki bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, ilk bölgedeki 25-95°C sıcaklık aralığında yayvan pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 45°C pik sıcaklığında 61,03 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir. İkinci bölgedeki 95-140°C sıcaklık aralığında kısmen yayvan pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 101°C pik sıcaklığında 19,41 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



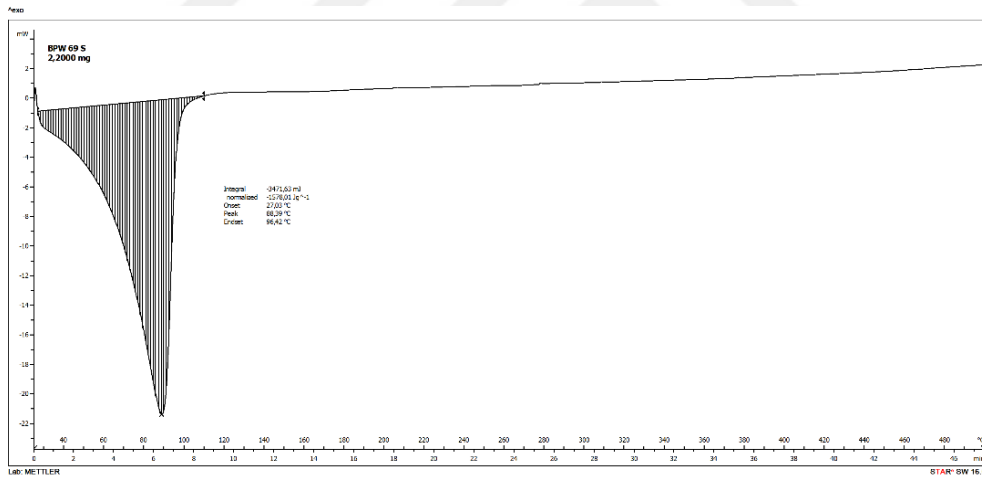
Şekil 4.98 : BPW 56 katı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.98’de analiz edilen BPW 56 kodlu katı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.54’de verilmiştir.

Çizelge 4.54 : BPW 56 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 56	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	26,51	45,46	86,22
İkinci Reaksiyon Bölgesi	96,55	101,12	115,01

Şekil 4.99’da analiz edilen BPW 69 kodlu sıvı ürün olan Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımı örneğinin 500°C sıcaklık, 30°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısısal oksidasyonunun gerçekleştiği bir bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 25-120°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 88°C pik sıcaklığında 3471,63 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



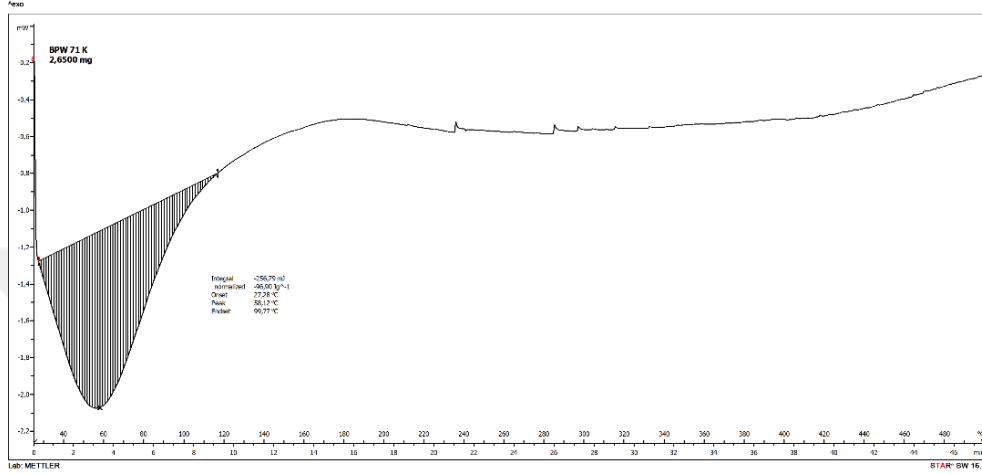
Şekil 4.99 : BPW 69 sıvı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.99’da analiz edilen BPW 69 kodlu sıvı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.55’de verilmiştir.

Çizelge 4.55 : BPW 69 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 69	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	27,03	88,39	96,42

Şekil 4.100’de analiz edilen BPW 71 kodlu katı ürün olan Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımı örneğinin 400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısısız oksidasyonunun gerçekleştiği bir bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 25-120°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 58°C pik sıcaklığında 256,79 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



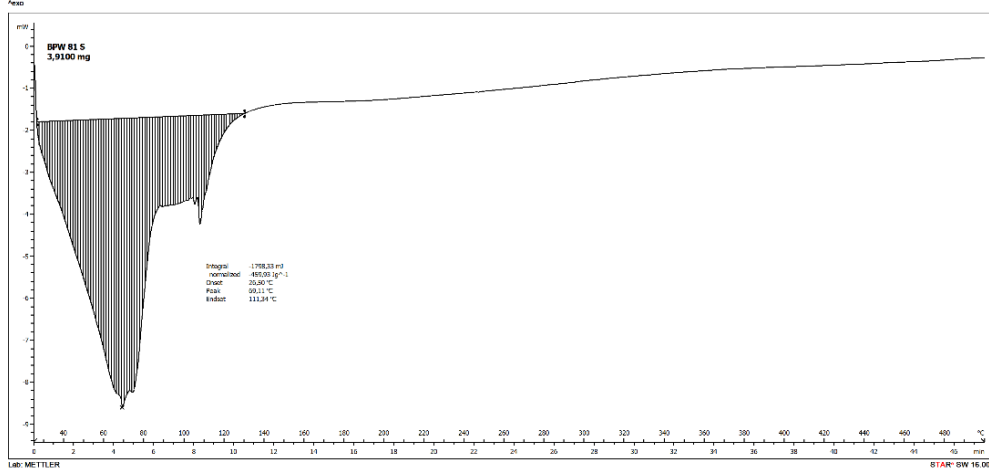
Şekil 4.100 : BPW 71 katı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.100’de analiz edilen BPW 71 kodlu katı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.56’da verilmiştir.

Çizelge 4.56 : BPW 71 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 71	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	27,28	58,12	99,77

Şekil 4.101’de analiz edilen BPW 81 kodlu sıvı ürün olan Antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımı örneğinin 500°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısısız oksidasyonunun gerçekleştiği bir bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 25-130°C sıcaklık aralığında hem yayvan hem de keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 69°C pik sıcaklığında 1798,33 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



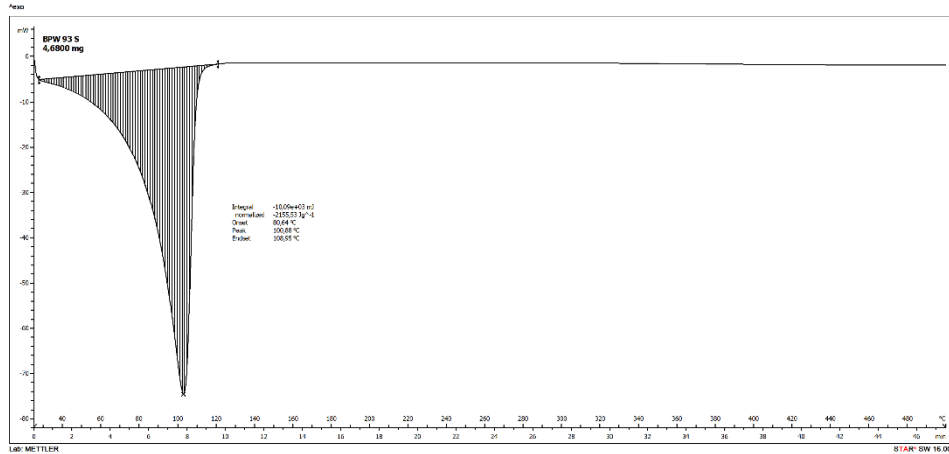
Şekil 4.101 : BPW 81 sıvı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.101’de analiz edilen BPW 81 kodlu sıvı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.57’de verilmiştir.

Çizelge 4.57 : BPW 81 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 81	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	26,50	69,11	111,34

Şekil 4.102’de analiz edilen BPW 93 kodlu sıvı ürün olan kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karışımı örneğinin 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısıl oksidasyonunun gerçekleştiği bir bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 25-125°C sıcaklık aralığında keskin pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 100°C pik sıcaklığında 10,09e+03 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



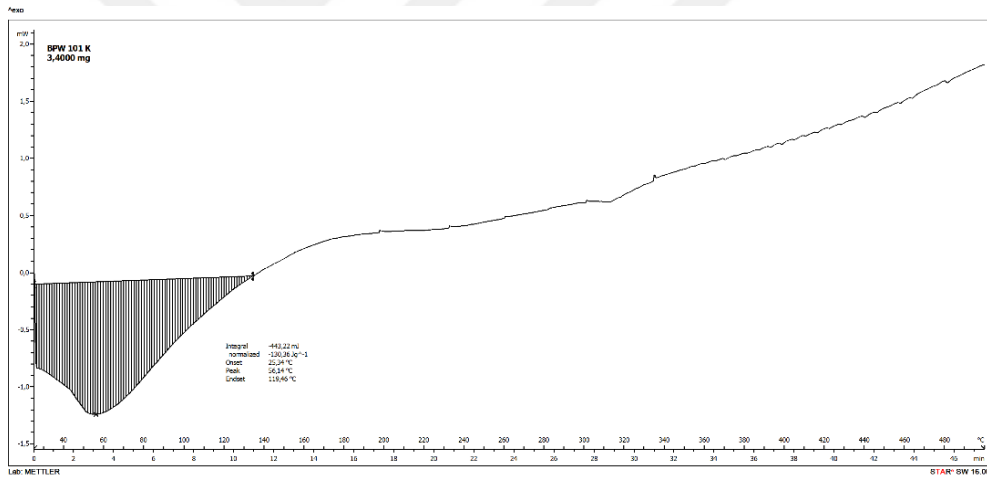
Şekil 4.102 : BPW 93 sıvı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.102’de analiz edilen BPW 93 kodlu sıvı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.58’de verilmiştir.

Çizelge 4.58 : BPW 93 kodlu sıvı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 93	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	80,64	100,88	108,95

Şekil 4.103’de analiz edilen BPW 101 kodlu katı ürün olan kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımı örneğinin 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ile elde edilen ürününün ısıl oksidasyonunun gerçekleştiği bir bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 25-140°C sıcaklık aralığında geniş ve yayvan pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 56°C pik sıcaklığında 443,22 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.103 : BPW 101 katı ürün DSC analiz grafiği.

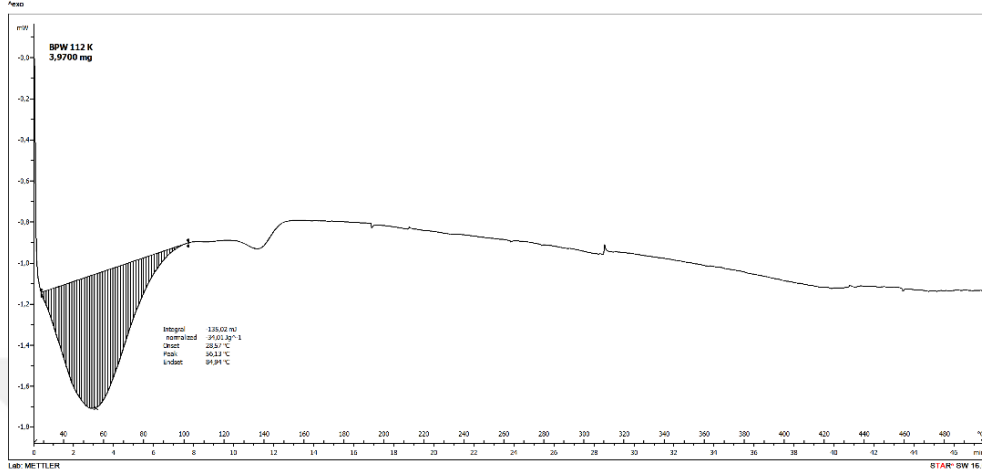
Şekil 4.103’de analiz edilen BPW 101 kodlu katı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.59’da verilmiştir.

Çizelge 4.59 : BPW 101 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 101	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	25,34	56,14	119,46

Şekil 4.104’de analiz edilen BPW 112 kodlu katı ürün olan kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımı örneğinin 600°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon

süresi ile elde edilen ürününün ısısal oksidasyonunun gerçekleştiği bir bölge vardır. DSC profili incelendiğinde, bu bölgedeki 30-105°C sıcaklık aralığında geniş ve yayvan pik ile endotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada yaklaşık 56°C pik sıcaklığında 135,02 mJ enerji çıkışı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.104 : BPW 112 katı ürün DSC analiz grafiği.

Şekil 4.104'de analiz edilen BPW 112 kodlu katı örneğe ait onset, peak, endset değerleri Çizelge 4.60'da verilmiştir.

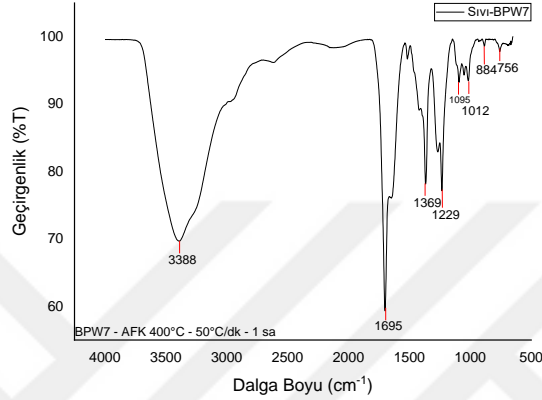
Çizelge 4.60 : BPW 112 kodlu katı örneğe ait DSC analiz sonuçları.

Örnek: BPW 112	Onset (°C)	Peak (°C)	Endset (°C)
Birinci Reaksiyon Bölgesi	28,57	56,13	84,94

4.1.9 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize sıvı ürünlerinin FT-IR analiz bulguları

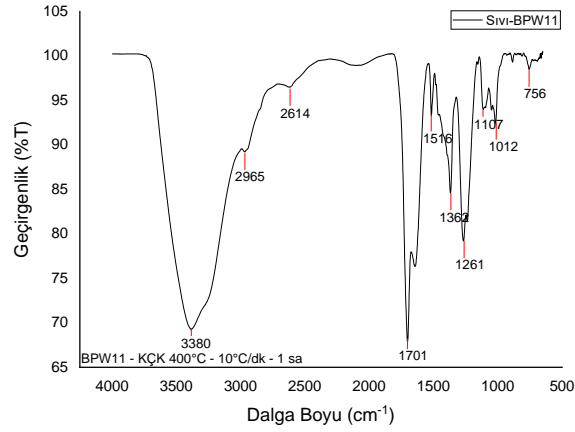
Sıvı verimi yüksek olan BPW 7, 11, 35, 38, 69, 81 örnekleri seçilerek karakterize edilmiştir. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.105-110'da verilmiştir. Şekil 4.105'de verilen Antep fıstığı kabuğuna ait karbonize sıvı ürün FT-IR spektrumunda, 3388 cm⁻¹'de bulunan pik hidroksil piki olup O-H gerilimi ile ilişkilidir. Bu pik hammadde üzerindeki nem miktarından kaynaklanabileceği gibi, alkol ve fenollerden meydana gelen O-H gerilimleri 3550-3200 cm⁻¹ aralığında pik verdiği için, Antep fıstığı kabuğundaki selülozik yapıya ait hidroksil gruplarına aittir. Bunun yanında 1370 cm⁻¹'de gözlenen pik metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesi ile oluşan pikler olup, metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder. 1700 cm⁻¹ civarında gözlenen dalga boyunda bulunan gözlenen pik karbonil

gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını gösterir. 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki bölge genel olarak C-O geriliminden meydana gelmekte olup ester, anhidrit, alkol, fenol gruplarından kaynaklanıyor olabilir. FT-IR spektrumunda ortaya çıkan pikler doğrultusunda Antep fıstığı kabuğunun içerdiği, oksijen içeriğine sahip olan eter, alkol, ester, karbonil ve fenol gibi grupların bulunduğu söylenebilir. 884 cm^{-1} civarındaki pik aromatik C-H gerilmesine aittir.



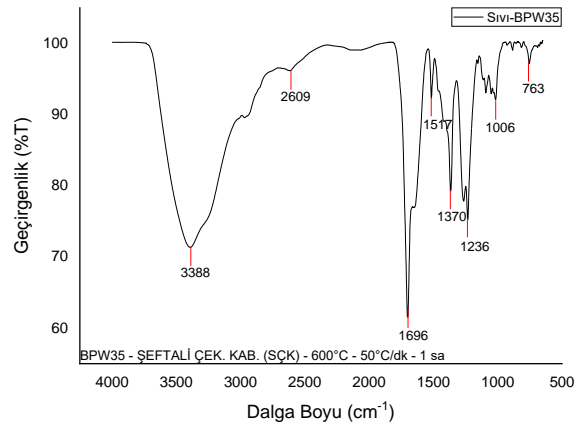
Şekil 4.105 : BPW 7 kodlu (400°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) Antep fıstığı kabuğuna ait karbonize sıvı örneğin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.106'da verilen kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3380 cm^{-1} 'deki geniş bant selülozik yapıdaki -OH gerilmelerine aittir. 2965 cm^{-1} civarındaki pik alifatik -C-H gerilmelerine aittir. 1701 cm^{-1} 'de karboksil grubundaki karbonil pikidir. 1516 cm^{-1} 'deki aromatik C=C, 1362 cm^{-1} 'deki selüloz ve hemiselüloza ait C-H pikidir. 1261 cm^{-1} 'deki pik lignin kaynaklı C-O titreşimi sonucu oluşmuştur. 1107 ve 1012 cm^{-1} 'deki selüloz ve hemiselülozdan C₂-O₂H titreşimi ve ligninden C-O piki görülmektedir.



Şekil 4.106 : BPW 11 kodlu (400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) kayısı çekirdeği kabuğuna ait karbonize sıvı örneğin FT-IR spektrumu.

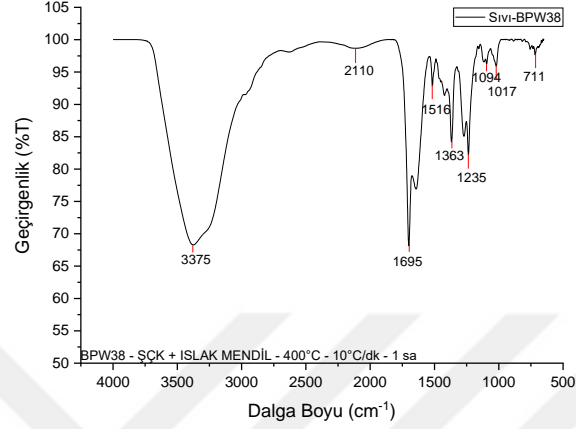
Şekil 4.107’de verilen şeftali çekirdeği kabuğuna ait karbonize sıvı örneğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3380 cm⁻¹’deki geniş bant selülozik yapıdaki –OH gerilmelerine aittir. 2609 cm⁻¹’de C-H lignoselülozik bileşenlerin gerilmesi, 1696 cm⁻¹’de C=O ligninin konjuge karbonildeki titreşim gerilmesi, 1517 cm⁻¹’de C=C ligninin aromatik halkadaki titreşim gerilmesi, 1370 cm⁻¹’de metil ve fenol alkolündeki alifatik C-H gerilmesi, 1236 cm⁻¹’de lignin ve xylan yapıdaki C-O gerilmesi, 1006 cm⁻¹’de C-O, C=C, C-C-O titreşim gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.107 : BPW 35 kodlu (600°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) şeftali çekirdeği kabuğuna ait karbonize sıvı örneğin FT-IR spektrumu.

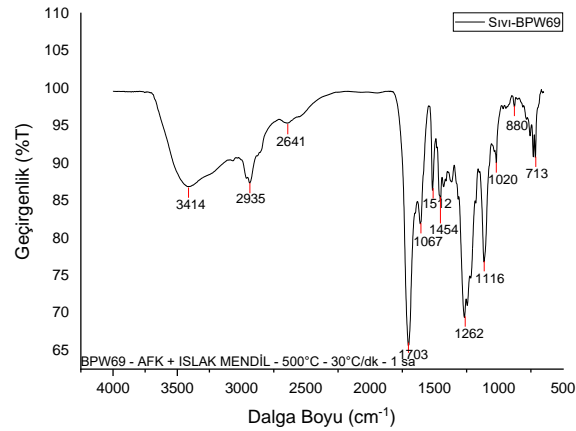
Şekil 4.108’de verilen şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendilin beraber karbonizasyonunda, 3375 cm⁻¹ dalga boyundaki pik iç yüzey hidroksil gruplarının germe

titreşimlerine atfedilebilir. 2100 cm^{-1} 'de alkil gruplarından $\text{C}\equiv\text{C}$ piki, 1695 cm^{-1} 'de ve 1516 cm^{-1} ligninden aromatik $\text{C}=\text{C}$ iskelet titreşimi, 1363 cm^{-1} 'de selüloz ve hemiselülozdan C-H, 1235 cm^{-1} 'de C-O, 1094 cm^{-1} 'de ve 1017 cm^{-1} 'de karboksilik veya ester grubundaki C-O bağına atfedilebilir.



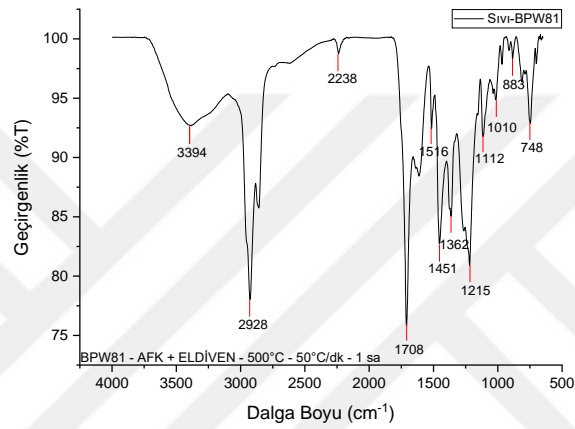
Şekil 4.108 : BPW 38 kodlu (400°C sıcaklık, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendilin karbonize sıvı örneğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.109'da verilen Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendilin karbonize sıvı örneğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3414 cm^{-1} 'de selülozun OH bağındaki H'nin titreşim gerilimi, 2935 cm^{-1} 'de C-H lignoselülozik bileşenlerin gerilmesi, 1703 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$ hemiselülozun gerilmesi, $1512\text{-}1454\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla $\text{C}=\text{C}$ ligninin aromatik halkadaki titreşim gerilmesi ve ligninin alifatik bölümü ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.109 : BPW69 kodlu (500°C sıcaklık, $30^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendilin karbonize sıvı örneğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.110’da verilen Antep fıstığı kabuğu ile eldivenin karbonize sıvı örneğine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3394 cm^{-1} ’deki pik –OH hidroksil piki ile ilişkilendirilmiştir ve 2928’deki keskin ve şiddetli pik aromatik C-H, yaklaşık 2238 civarında zayıf keskin ve orta şiddette pik nitril $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşimi ile ilişkilendirilebilir. 1708 cm^{-1} de karbonil grubu, 1516 cm^{-1} civarındaki şiddetli keskin pikler aromatik $\text{C}=\text{C}$ ile ilişkilendirilmiştir. 1451-1215 cm^{-1} aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O, C-C ve C=O ile ilişkilendirilmektedir. 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki orta şiddetteki pikler C-O ve C-N ile ilişkilendirilmiştir.

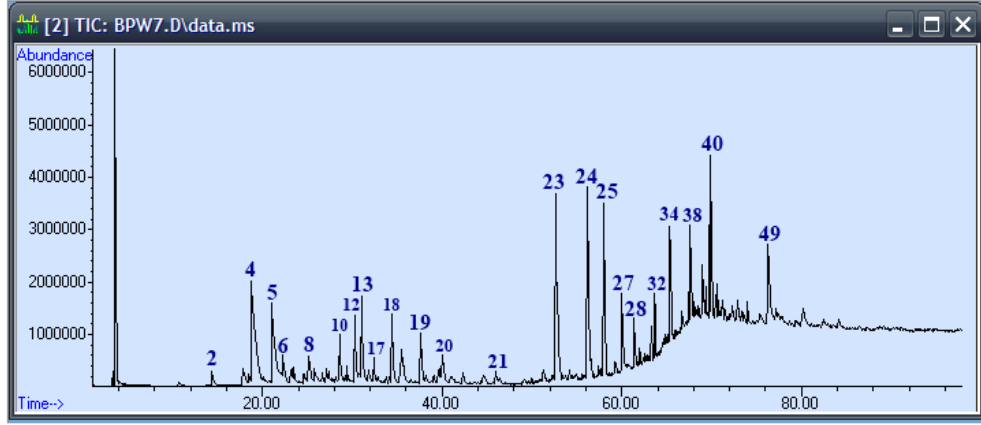


Şekil 4.110 : BPW81 kodlu (500°C sıcaklık, 50°C/dk ısıtma hızı, 1 saat reaksiyon) Antep fıstığı kabuğu ile eldivenin karbonize sıvı örneğinin FT-IR spektrumu.

4.1.10 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının karbonize sıvı ürünlerinin GC-MS analiz bulguları

Sıvı verimi yüksek olan BPW 7, 11, 35, 38, 69, 81 örnekleri seçilerek karakterize edilmiştir. Sıvı verimi yüksek olan bu karbonize ürünlere ait grafikler Şekil 4.111-116’da, bileşenler ve benzerlik oranları Çizelge 4.61-4.66’da verilmiştir. Çizelge 4.61-66’da verilen karbonizasyon işleminde farklı sıcaklık ve ısıtma hızları için en yüksek piroliz sıvısı örneklerine ait GC-MS sonuçları incelendiğinde hem biyokütlenin hem de polimerik malzemelerin bozunma ürünlerine ait bileşenler tespit edilmiştir.

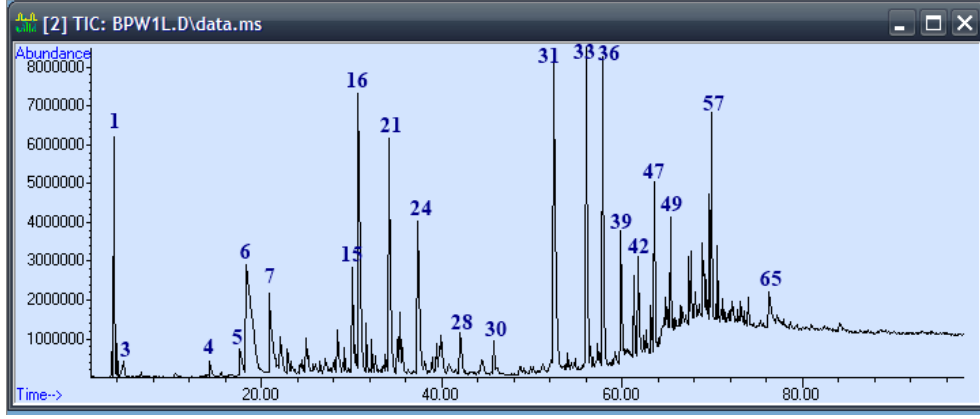
Genel olarak en fazla ortak bileşenler; furfural, furfural alkol, fenolik bileşikler, kresol türevleri, glkol türevleri, ksilen türevleri, bazı benzen türevleri, vanilin, eugenol türevleri, siklopentandion türevi yanında bazı örneklerde 2-furancarboxaldehide, 5-methyl bileşiği yeni nesil PET üretiminde hammadde olarak furfural ile birlikte önemlidir (Makrygiannis et al., 2023).



Şekil 4.111 : BPW 7 (AFK 400°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.

Çizelge 4.61 : BPW 7 (AFK 400°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

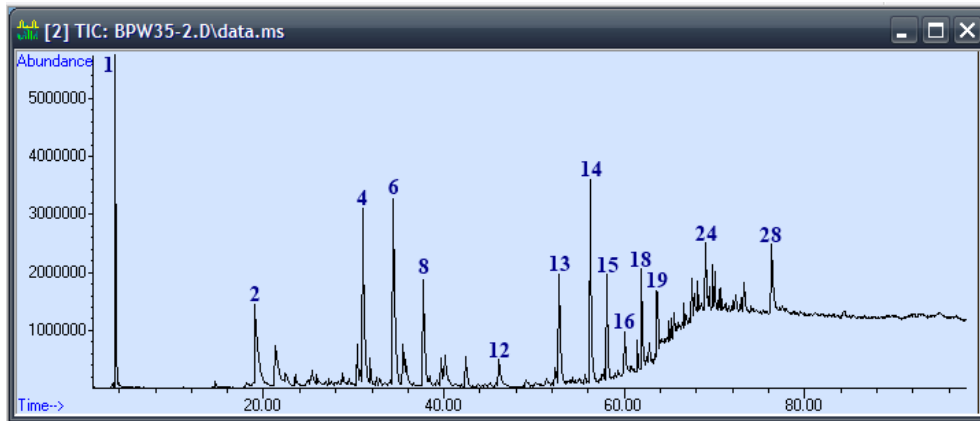
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
5	Furfural	86
8	1,3-Cyclohexadien-1-Yl Methyl Ether-1-Methoxycyclohexa-1,3-Diene-	83, 81
9	2-Furancarboxaldehyde, 5-Methyl- 5-Methylfuran-2-Carbaldehyde	
11	2-Furanmethanol, 2-Furylmethanol	81
12	3,4-Dimethyl-1,2-Cyclopentadione	90
13	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methyl-Guaiacol	95
15	2-Cyclopenten-1-One, 3-Ethyl-2-Hydroxy	94
16	Phenol, 2-Methoxy-4-Methyl-	96
17	Phenol, Sodium Phenoxide	95
18	O-Cresol, P-Cresol, M-Cresol	81
19	Phenol, 4-Ethyl-2-Methoxy-	96, 86, 76
20	P-Cresol	91
21	Eugenol, Isoeugenol	92
22	2,3-Anhydro-D-Mannosan	96
23	2,6-Dimethoxyphenol	83
25	3-Furancarboxylic Acid, 5-Ethyl-2; 4-Dimethyl-, Methyl Ester	96
27	2,6-Dimethyl-4-Propylphenol	83
28	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	90
29	Vanillin	98
31	3-Hydroxy-4-Methoxycinnamic Acid	95
32	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	90
34	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)	93
35	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	93
42	1H-Tetrazole, 1-Ethyl-5-Phenyl	91
44	Ethylene Oxide Heptamer	90
45	Ethylene Oxide Heptamer	83
46	Octaethylene Glycol	89
47	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	86



Şekil 4.112 : BPW 11 (KÇK 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafığı.

Çizelge 4.62 : BPW 11 (KÇK 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

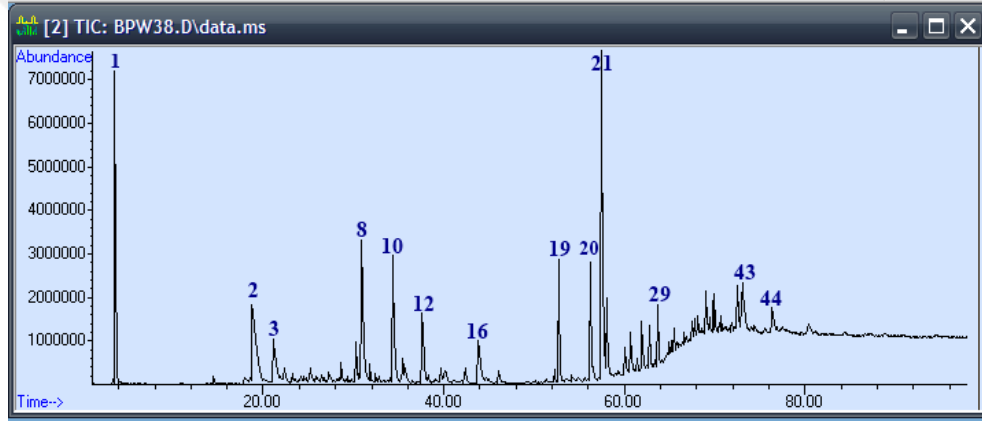
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
2	Propanoic Acid; Methyl Ester	80
7	Furfural	86
15	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methyl-	95
16	Guaiacol	95
21	Phenol, 2-Methoxy-4-Methyl-	95
24	4-Hydroxy-2,4,5-Trimethyl-2,5-Cycl Ohexadien-1-One	91
28	Phenol, 2-Methoxy-4-Propyl-	91
30	Eugenol	96
31	2,6-Dimethoxyphenol	96
36	Benzoic Acid ; Benzoate ; Sodium Benzoate	91
39	2,6-Dimethyl-4-Propylphenol	90
42	Vanillin	92
49	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)	93
57	2,4,6-Trihydroxy-3-Methylphenyl	80
58	Ethylene Oxide Heptamer	90
61	Isobutyric Acid, Pentadecyl Ester	90
62	1H-Tetrazole, 1-Ethyl-5-Phenyl-	95



Şekil 4.113 : BPW 35 (ŞÇK 600°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafığı.

Çizelge 4.63 : BPW 35 (ŞÇK 600°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
3	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methyl-	97
4	Guaiacol	95
5	Phenol, 4-Methoxy-3-Methyl-	93
6	Phenol, 2-Methoxy-4-Methyl-	95
7	Phenol	90
8	Phenol, 4-Ethyl-2-Methoxy-	90
9	P-Cresol; M-Cresol; O-Cresol	97; 94; 83
10	P-Cresol; M-Cresol; Alpha-Methylbenzylalcohol	92; 55; 42
11	Phenol, 2-Methoxy-4-Propyl-	91
12	Eugenol; Isoeugenol	96; 95
13	2,6-Dimethoxyphenol	96
15	Benzene, 1,2,5-Trimethoxy-3-Methyl	83
16	(3s)-2-Chloro-1-Phenyl-1-Penten-3-Ol	86
17	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	98
18	Vanillin	97
23	1H-Tetrazole, 1-Ethyl-5-Phenyl-	96



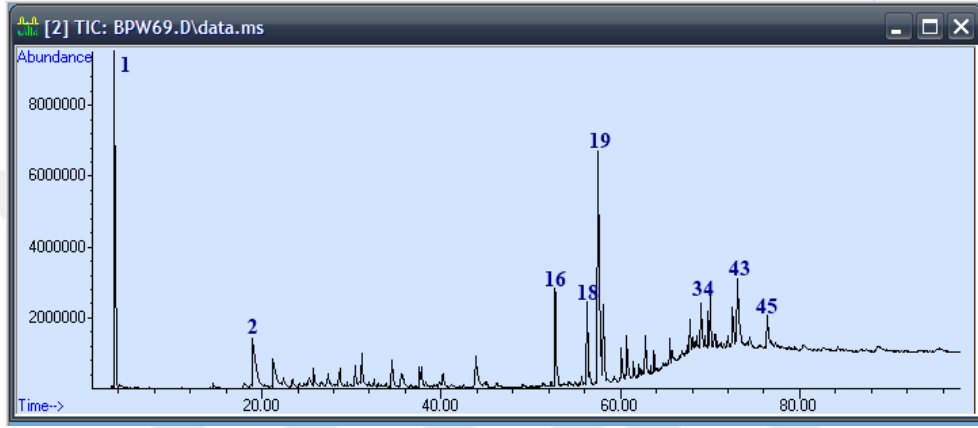
Şekil 4.114 : BPW 38 (ŞÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.

Çizelge 4.64 : BPW 38 (ŞÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
3	Furfural	86
5	2-FURANCARBOXALDEHYDE, 5-METHYL-	87
7	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	95
8	Guaiacol	95
9	Phenol, 4-methoxy-3-methyl-	91
10	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	95
11	Phenol	90
12	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	90
13	p-Cresol; m-Cresol; o-Cresol	97; 94; 90
14	m-Cresol; p-Cresol; o-Cresol	95; 94; 47
15	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	91
16	Ethanol, 2-phenoxy-	95
17	Eugenol; Isoeugenol	96; 95
18	Isoeugenol; Eugenol	97; 83
19	2,6-Dimethoxyphenol	96
21	Benzenecarboxylic acid	91
22	BENZENE, 1,2,5-TRIMETHOXY-3-METHYL	83

Çizelge 4.64 (Devam) : BPW 38 (ŞÇK + Islak Mendil - 400°C - 10°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	%Benzerlik Oranı
23	2-CHLORO-1-PHENYL-1-PENTEN-3-OL	90
24	Benzoic acid, 4-methyl-	95
25	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	98
26	Vanilin	97
27	4-Ethylbenzoic acid	96
38	ETHYLENE OXIDE HEPTAMER	90
42	1,3-BENZENEDICARBOXYLIC ACID	83
44	2H-PYRAN-2,5(6H)-DIONE, 3-METHOXY-	92



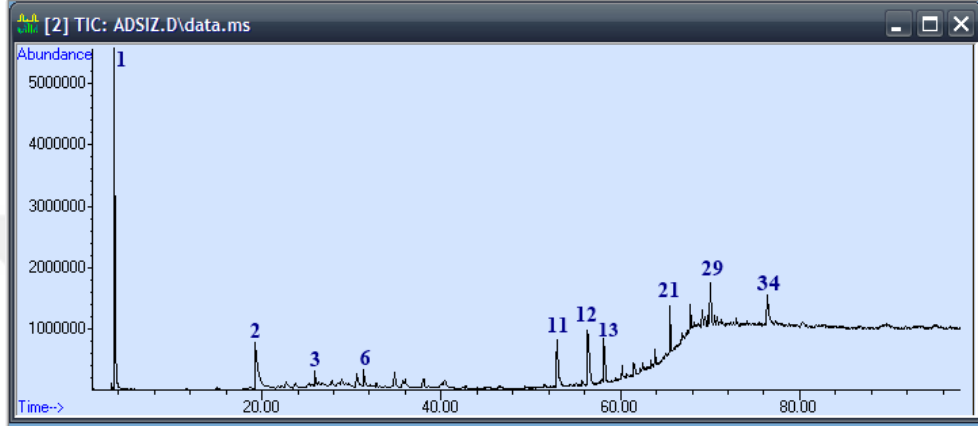
Şekil 4.115 : BPW 69 (AFK + Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.

Çizelge 4.65 : BPW 69 (AFK + Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	%Benzerlik Oranı
5	Furfuryl alcohol	91
6	1-PHENYLETHANONE	83
8	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	95
9	Guaiacol	94
10	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	95
11	PHENOL, SODIUM PHENOXIDE	87
12	Biphenyl	91
13	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	90
14	p-Cresol; m-Cresol	91; 64
15	Ethanol, 2-phenoxy-	95
16	2,6-Dimethoxyphenol	96
19	Benzenecarboxylic acid	91
20	BENZENE	90
21	2-CHLORO-1-PHENYL-1-PENTEN-3-OL	83
22	Benzoic acid, 4-methyl	95
23	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	98
24	Vanillin	93
25	4-Ethylbenzoic acid	96
29	ENDO-7-HYDROXY-8,8-DIMETHYLBICYCLO	83
31	4-Vinylbenzoic acid	94
33	ETHYLENE OXIDE HEPTAMER	81

Çizelge 4.65 (Devam) : BPW 69 (AFK + Islak Mendil - 500°C - 30°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	%Benzerlik Oranı
35	ETHYLENE OXIDE HEPTAMER	90
36	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy	93
37	-[2-[1,4-Naphthoquinonyl]]-.alpha.-amino-p-toluenesulfonamide	91
38	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	83
42	1,3-BENZENEDICARBOXYLIC ACID	83



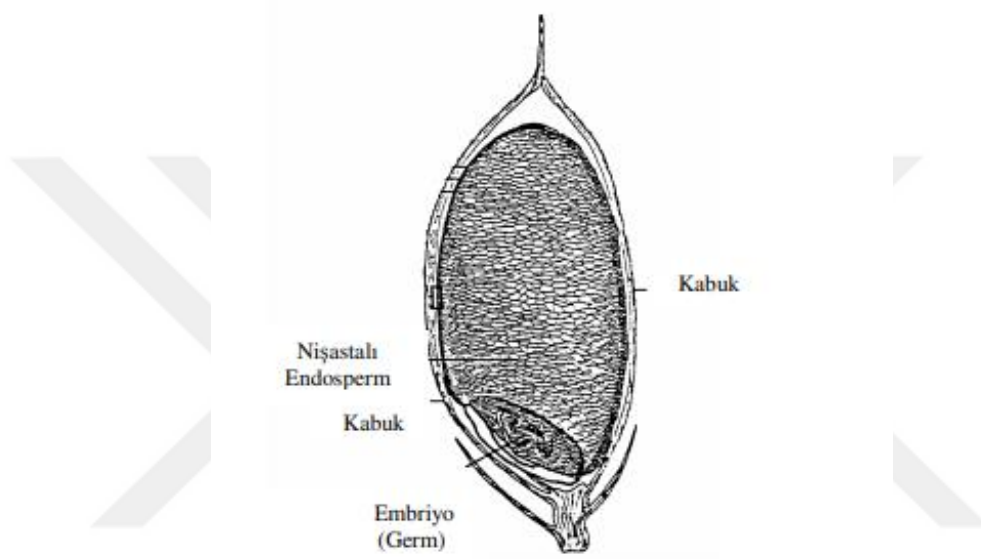
Şekil 4.116 : BPW 81 (AFK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait GC-MS Grafiği.

Çizelge 4.66 : BPW 81 (AFK + Eldiven - 500°C - 50°C/dk - 1 sa) sıvı örneğine ait bileşenlerin pikleri ve benzerlik oranları bulguları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	%Benzerlik Oranı
3	Furfuryl Alcohol	90
4	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methyl-	95
5	Guaiacol	93
6	Phenol, 2-Methoxy-4-Methyl-	96
7	Phenol	87
8	O-Cresol; M-Cresol	96; 94
9	Phenol, 4-Ethyl-2-Methoxy-	90
10	M-Cresol; P-Cresol	95; 93
11	2,6-Dimethoxyphenol	96
12	2H-Pyran-2-One, 3-Acetyl-4-Hydroxy-6-Methyl	80
13	Benzene, 1,2,5-Trimethoxy-3-Methyl	90
16	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)	96
18	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]Undecan-10-One	83
19	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)	89
21	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]Undecan-10-One	83
22	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)	90
23	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacy Clononadecane	90
24	3-Pyridinecarbonitrile, 1-Ethyl-1	83
25	Ethylene Oxide Heptamer	86
26	Octaethylene Glycol	86
28	Octaethylene Glycol	80
30	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
32	Octaethylene Glycol	86
34	1H-Tetrazole, 1-Ethyl-5-Phenyl-	90

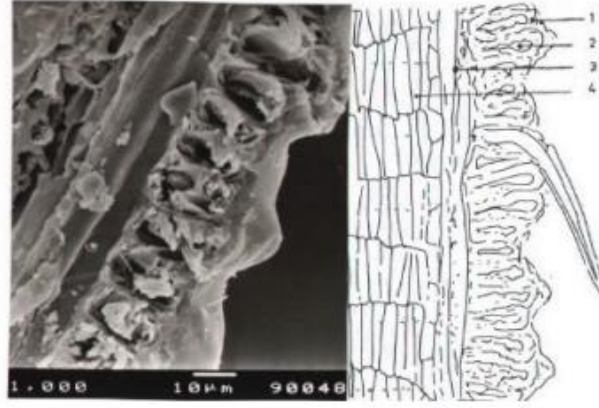
4.2 Biyokütle, Atık Polimer ve Biyokütle-Polimer Karışımlarının Katalitik Termal Karbonizasyon Bulguları

Pirinç, dünya genelinde 1.6 milyar kişinin besin maddesi olarak kullandığı bir tahıl türüdür (Şekil 4.117). Dünya genelinde 145 milyon hektar alana yakın bir alanda pirinç ekimi yapılmaktadır. Bu üretim süreci sonucu, aşırı miktarda pirinç kabuğu atık malzeme olarak ortaya çıkmakta ve üretimin fazla olduğu bölgelerde çevrede büyük alanları kaplayarak çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.117 : Pirinç tanesinin yapısı (Bilgin, 2010).

Pirinç kabuğu külü, pirinç üretim sürecinde elde edilen bir tarımsal atıktır. Bu malzeme ucuz, biyolojik olarak parçalanabilir ve dünya genelinde bol miktarda bulunur. Gelişmiş ülkelerde, bu atık malzemeler yeni bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, pirinç kabuğu külü çevrenin korunması ve yeni malzemelerin tasarımında kullanılabilir. Pirinç kabuğu külünün içeriği esas olarak silikatlardan oluşmaktadır ve silika miktarı yaklaşık %94 düzeyindedir (Yalcin & Sevinc, 2001). Yakılmış pirinç kabuğu külünde bulunan silika amorf yapıda bulunmaktadır. Pirinç kabuğu yaklaşık %40-45 oranında selüloz, %25-30 oranında lignin, %15-20 oranında kül, %8-15 oranında nem içermektedir.



Şekil 4.118 : Pirinç kabuğu kesitinin SEM görüntüsü (Pourshakiba, 2012).

Pirinç kabuğu (Şekil 4.118), yüzey saçlarının bulunduğu taşlaşmış, dalgalı bir tabaka, odunlaşmış sert doku, hücresel doku ve iç doku gibi farklı bölümlerden oluşur. Bu yapı, pirinç üretim sürecinde elde edilen bir tarımsal atıktır. Birçok ülkede, pirinç kabukları endüstriyel olarak yakılmaktadır. Bu yakma işlemi, enerji sağlamanın yanı sıra silis bakımından zengin bir yan ürün olan pirinç kabuğu külü elde etmeyi sağlamaktadır. Kabukların kullanım şekline göre, yakma şekli de değişmektedir. Eğer kabuk yakıt olarak kullanılıyorsa, yakma koşullarının sabit tutulmasına gerek kalmamaktadır. Yakma sırasında organik kısımların yanmasına rağmen, silis bitkisel hücrelerin zarında yoğunlaşmasından dolayı yapı korunur. Pirinç kabuğu külü, silis içeriği bakımından zengindir ve en az %60 oranında silis içermektedir. Bu nedenle, silika bazlı maddelerin üretiminde kullanılabilir. Kabukların yakma sıcaklığı ve süresine göre, kül rengi siyah, koyu gri, gri veya beyaz olabilir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yakılmış pirinç kabuğu külünün içeriği de farklılaşacaktır. Özellikle, silis kullanılacaksa, küldeki silis içeriğinin çok olması önemlidir. Pirinç kabuğu külünün yakılması için önceden herhangi bir hazırlık yapılmasına gerek yoktur. Yanma sıcaklığı ve süresi, küldeki silikanın yapısını etkileyebilecek önemli parametrelerdir. Yanma reaksiyonunda, silikanın içeriği ve yüzey alanı yanma sıcaklığına bağlı olarak değişebilir. 600°C'de yanma sırasında silis, kuartz şeklinde oluşmaya başlar. Yanma sıcaklığı arttıkça, kuartz kristobalit dönüşümüne 800°-900°C'de ve daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanır (Pourshakiba, 2012).

Çizelge 4.67 : Pirinç kabuğu yapısında bulunan bileşenler.

Bileşen	% İçerik
SiO ₂	96.2
K ₂ O	0.69
Na ₂ O	0.034
CaO	0.36
MgO	0.16
Fe ₂ O ₃	0.041
Cl	-
Al ₂ O ₃	0.025

Bu tez çalışmasında, pirinç kabuğu külünün kullanım amacı, zeolit elde etmektir. Zeolitler, alüminyum silikatların hidrasyona uğramış kristal yapılarıdır. Zeolitlerin kafes şeklindeki yapısı, geniş iç ve dış yüzey alanları sağlar. Ayrıca iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için uygun hale getirilmektedir. Gözenekleri, hacmin yarısını kaplar ve bu gözenekler moleküler elek işlevi görür. Zeolitler doğal olarak negatif yüklüdür ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Bu gözenekli yapısı ve yüksek iyon değiştirme kapasitesi sayesinde, birçok gaz, koku, su ve nem, petrokimyasal maddeler, düşük düzeyde radyoaktif elementler, amonyum, toksinler, ağır metaller ve çok sayıda çözünürlü tutma ve soğurma özelliklerine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle tez çalışması kapsamında, pirinç kabuğu külünün katalitik etkisi araştırılmıştır. Tez çalışmasında özellikle yüksek oranda karbonize edilmiş katı maddeler elde etmek ve gözenekliliği arttırmak amacıyla pirinç kabuğu külünün katalitik etkisi araştırılmıştır.

4.2.1 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin verim bulguları

Bu tez çalışması kapsamında karbonizasyon deneyleri yapılan katı ve sıvı verimi düşük olan karışımlar belirlenmiştir. Bu karışımlara katalitik etki yapması için pirinç kabuğu külü eklenerek aynı deney koşullarında deneyler tekrarlanmıştır ve verim değerlerinde değişim olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen yeni verim oranları Çizelge 4.68-73'da verilmiştir. Deneyler biyokütle:atık polimer:pirinç kabuğu külü oranları 1:1:1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 1 saat reaksiyon süresince yapılmıştır.

Çizelge 4.68 değerlendirildiğinde, Antep fıstığı kabuğunun 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize katı

verimi %29,48'dir. Aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen Antep fıstığı kabuğu karbonize katı verimi %52,06'dır. Burada pirinç kabuğu külü sinerjistik bir etki yaparak katı verimini arttırmıştır. Antep fıstığı kabuğunun sıvı verimi %29,81 iken pirinç kabuğu külü eklendiğinde %36,54'e yükselmiştir. Gaz verimi incelendiğinde %40,71 olan verim %11,39 değerine gerilemiştir. Burada karbonize katı miktarı katalitik etkiden dolayı arttığı için gaz veriminde düşüş gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.68 : Antep fıstığı kabuğunun katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW 2 - AFK (400°C - 10°C/dk)	29,48	29,81	40,71	-
BPW 125 - AFK + Pirinç Kabuğu Külü (400°C - 10°C/dk)	52,06	36,54	11,39	-

Çizelge 4.69 değerlendirildiğinde, şeftali çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize katı verimi %32,79'dur. Aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğu karbonize katı verimi %34,11'dir. Burada pirinç kabuğu külü sinerjistik bir etki yaparak katı verimini arttırmıştır. Şeftali çekirdeği kabuğunun sıvı verimi %57,48 iken pirinç kabuğu külü eklendiğinde %40,80'e düşmüştür. Gaz verimi değerlendirildiğinde şeftali çekirdeği kabuğunun gaz verimi %9,73 iken pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğu gaz verimi %25,09 olarak belirlenmiştir. Burada katalizör etkisi ile uçucu bileşenler gaz ürünlere dönüşmüştür.

Çizelge 4.69 : Şeftali çekirdeği kabuğunun katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW 27 - ŞÇK (400°C - 10°C/dk)	32,79	57,48	9,73	2,64
BPW 126 - ŞÇK + Pirinç Kabuğu Külü (400°C - 10°C/dk)	34,11	40,80	25,09	0,09

Çizelge 4.70 değerlendirildiğinde, kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize katı verimi %32,07'dir. Aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğu karbonize katı verimi %36,78'dir. Burada pirinç kabuğu külü sinerjistik bir etki yaparak katı verimini az da olsa arttırmıştır. Kayısı çekirdeği kabuğunun sıvı verimi %46,60 iken pirinç kabuğu külü eklendiğinde %49,75'e artmıştır. Gaz verimi

değerlendirildiğinde kayısı çekirdeği kabuğunun gaz verimi %21,33 iken pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğu gaz verimi %13,47 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.70 : Kayısı çekirdeği kabuğunun katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW 11 - KÇK (400°C - 10°C/dk)	32,07	46,60	21,33	3,52
BPW 127 - KÇK + Pirinç Kabuğu Külü (400°C - 10°C/dk)	36,78	49,75	13,47	0,08

Çizelge 4.71 değerlendirildiğinde, Antep fıstığı kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize katı verimi %23,99'dir. Aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen Antep fıstığı kabuğu ile maskenin karbonize katı verimi %37,67'dir. Burada pirinç kabuğu külü sinerjistik bir etki yaparak katı verimini arttırmıştır. Antep fıstığı kabuğu ile maskenin karbonize sıvı verimi %15,26 iken pirinç kabuğu külü eklendiğinde %17,95'e yükselmiştir. Gaz verimi incelendiğinde %60,74 olan verim %44,38 değerine gerilemiştir. Burada karbonize katı miktarı katalitik etkiden dolayı arttığı için gaz veriminde düşüş gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.71 : Antep fıstığı kabuğu ile maskenin katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW 83 - AFK + Maske (400°C - 10°C/dk)	23,99	15,26	60,74	0,05
BPW 120 - AFK + Maske + Pirinç Kabuğu Külü (400°C - 10°C/dk)	37,67	17,95	44,38	0,06

Çizelge 4.72 değerlendirildiğinde, şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize katı verimi %33,44'dür. Aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize katı verimi %30,14'dür. Burada pirinç kabuğu külü etkisiyle katı verimi azalmıştır. Şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı verimi %63,38 değerinde iken pirinç kabuğu külü eklendiğinde %27,11'e düşmüştür. Gaz verimi incelendiğinde %3,19 olan verim %42,75 değerine yükselmiştir.

Çizelge 4.72 : Şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW 37 - ŞÇK + Maske (400°C - 10°C/dk)	33,44	63,38	3,19	2,91
BPW 121 – ŞÇK + Maske + Pirinç Kabuğu Külü (400°C - 10°C/dk)	30,14	27,11	42,75	0,07

Çizelge 4.73 değerlendirildiğinde, kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin 600°C sıcaklık ve 30°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize katı verimi %21,42'dir. Aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize katı verimi %31,13'dür. Burada pirinç kabuğu külü eklenmesi ile katı verimi artmıştır. Kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı verimi %15,03 değerinde iken pirinç kabuğu külü eklendiğinde %20,03'e yükselmiştir. Gaz verimi incelendiğinde %63,55 olan verim %48,84 değerine düşmüştür.

Çizelge 4.73 : Kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin katalitik termal karbonizasyon sonucu verim bulguları.

Deney	M _{Katı} (%)	M _{Sıvı} (%)	M _{Gaz} (%)	m _{TS} (g)
BPW 97 – KÇK + Maske (600°C - 30°C/dk)	21,42	15,03	63,55	1,08
BPW 119 – KÇK + Maske + Pirinç Kabuğu Külü (600°C - 30°C/dk)	31,13	20,03	48,84	1,36

Çizelgelerde verilen verim değerlerinden de görüldüğü üzere biyokütle-polimer karışımlarının pirinç kabuğu külü ile katalitik termal karbonizasyon sonucu verimlerinde önemli ölçüde artış olmamıştır. Hatta bazı karışımlarda karbonizasyon verimi yüksek iken katalitik termal karbonizasyon sonucu azalma saptanmıştır. Dolayısıyla deneyler sonucunda kullanılan katalizörün karbonize ürün dağılımını önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

Katalitik termal karbonizasyon deneyleri, sıvı verimi düşük olan karışımlara da uygulanmıştır. Sıvı verimi düşük olan örneklerin katalitik termal karbonizasyon sonucu karşılaştırılması Çizelge 4.74-79'da verilmiştir. Çizelge 4.74 değerlendirildiğinde, kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin 600°C sıcaklık ve 30°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize sıvı verimi %20 iken aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı verimi %15'e düşmüştür.

Çizelge 4.74 : Kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.

Karbonize sıvı örnek isimleri	M _s (%)
BPW 119 - KÇK + Maske + Pirinç Kab. Külü - 600°C - 30°C/dk - 1 sa	15
BPW 97 - KÇK+ Maske - 600°C - 30°C/dk - 1 sa ile kıyaslanmıştır.	20

Çizelge 4.75 değerlendirildiğinde, Antep fıstığı kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize sıvı verimi %17 iken aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı verimi %15'e düşmüştür.

Çizelge 4.75 : Antep fıstığı kabuğu ile maskenin karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.

Karbonize sıvı örnek isimleri	M _s (%)
BPW120 - AFK + Maske + Pirinç Kab.Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	15
BPW83 - AFK + Maske - 400°C - 10°C/dk - 1 sa ile kıyaslanmıştır.	17

Çizelge 4.76 değerlendirildiğinde, şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize sıvı verimi %28 iken aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı verimi %32'ye yükselmiştir.

Çizelge 4.76 : Şeftali çekirdeği kabuğu ile maskenin karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.

Karbonize sıvı örnek isimleri	M _s (%)
BPW121 - ŞÇK + Maske + Pirinç Kab.Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	32
BPW47 - ŞÇK + Maske - 400°C - 10°C/dk - 1 sa ile kıyaslanmıştır.	28

Çizelge 4.77 değerlendirildiğinde, Antep fıstığı kabuğunun 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize sıvı ürün verimi %38 iken aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen Antep fıstığı kabuğu sıvı verimi %36'ya düşmüştür.

Çizelge 4.77 : Antep fıstığı kabuğunun karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.

Karbonize sıvı örnek isimleri	M _s (%)
BPW122 - AFK + Pirinç Kab.Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	36
BPW2 - AFK 400°C - 10°C/dk - 1 sa ile kıyaslanmıştır.	38

Çizelge 4.78 değerlendirildiğinde, şeftali çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize sıvı

ürün verimi %57 iken aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen şeftali çekirdeği kabuğu sıvı ürün verimi %40'a düşmüştür.

Çizelge 4.78 : Şeftali çekirdeği kabuğunun karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.

Karbonize sıvı örnek isimleri	M _s (%)
BPW126 - ŞÇK + Pirinç Kab.Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	40
BPW27 - ŞÇK - 400°C - 10°C/dk - 1 sa ile kıyaslanmıştır.	57

Çizelge 4.79 değerlendirildiğinde, kayısı çekirdeği kabuğunun 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat süresince reaksiyona tabii tutularak elde edilen karbonize sıvı ürün verimi %46 iken aynı koşullarda pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonize edilen kayısı çekirdeği kabuğu sıvı ürün verimi %49'ya yükselmiştir.

Çizelge 4.79 : Kayısı çekirdeği kabuğunun karbonize sıvı ürün veriminin katalitik sıvı ürün verimi ile karşılaştırmalı değeri.

Karbonize sıvı örnek isimleri	M _s (%)
BPW127 - KÇK + Pirinç Kab.Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	49
BPW11 - KÇK 400°C - 10°C/dk - 1 sa ile kıyaslanmıştır.	46

Benzer şekilde biyokütle-polimer karışımlarının termal karbonizasyon sıvı ürün verimleri yüksek iken pirinç kabuğu külü ile katalitik termal karbonizasyon sonrası verimlerde azalmalar belirlenmiştir. Katalizör kullanımının sıvı ürün verimini azalttığı belirlenmiştir.

4.2.2 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin kül bulguları

Katalitik termal karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen karbonize katı ürünlere kül analizi yapılmıştır. Kül analizi sonuçları Çizelge 4.80'de verilmiştir.

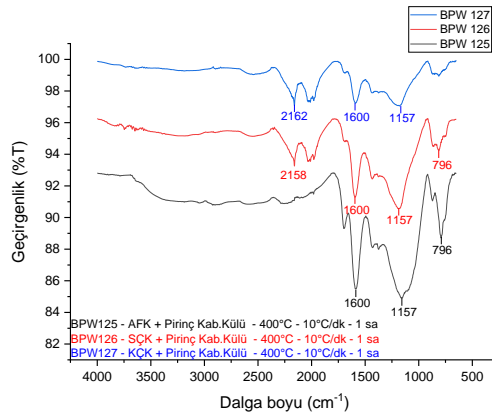
Çizelge 4.80'de verilen değerler incelendiğinde, kül değerleri %7-19 aralığında değişmektedir. Katalizör olarak pirinç kabuğu külü kullanıldığından ortam koşullarında (sıcaklık, basınç) pirinç kabuğu külünün bileşimi değişmeyeceğinden sonuçlar beklenen değerlerdedir.

Çizelge 4.80 : Pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonizasyon yapılan katı ürünlerin kül analiz sonuçları.

Pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonizasyon yapılan katı ürünler	%Kül
BPW119 - KÇK + Maske + Pirinç Kabuğu Külü - 600°C - 30°C/dk - 1 sa	7,60
BPW120 - AFK + Maske + Pirinç Kabuğu Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	17,44
BPW121 - SÇK + Maske + Pirinç Kabuğu Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	18,83
BPW125 - AFK + Pirinç Kabuğu Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	13,35
BPW126 - SÇK + Pirinç Kabuğu Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	14,11
BPW127 - KÇK + Pirinç Kabuğu Külü - 400°C - 10°C/dk - 1 sa	8,28

4.2.3 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu külü ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon katı ürünlerinin FT-IR analiz bulguları

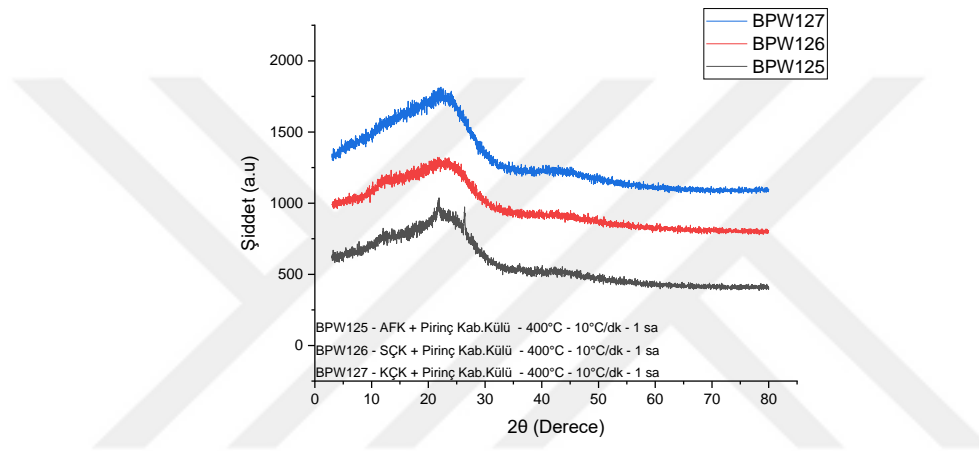
Katalitik termal karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen karbonize katı ürünlere ait FT-IR spektrum grafikleri Şekil 4.119’da verilmiştir. Şekil 4.119’da verilen FT-IR spektrumunda, AFK, SÇK ve KÇK biyokütleleri 400°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında 1 saat boyunca pirinç kabuğu külü ile karbonize edilmiştir. Hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşan yapılar pirinç kabuğu ile beraber 2158, 1600, 1157 ve 796 cm^{-1} de pikler vermiştir. 2158 cm^{-1} de izosiyanat gruplardan NCO, 1600 cm^{-1} de ligninden gelen aromatik iskelet titreşimi, 1157 cm^{-1} ’de selüloz ve hemiselüloza bağlı C1-O-C4 antisimetrik gerilme ile ilişkilendirilmiştir (Sim et al., 2012).



Şekil 4.119 : Biyokütlelerin katalitik termal karbonizasyon sonucu elde edilen FT-IR spektrum grafiği.

4.2.4 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin XRD analiz bulguları

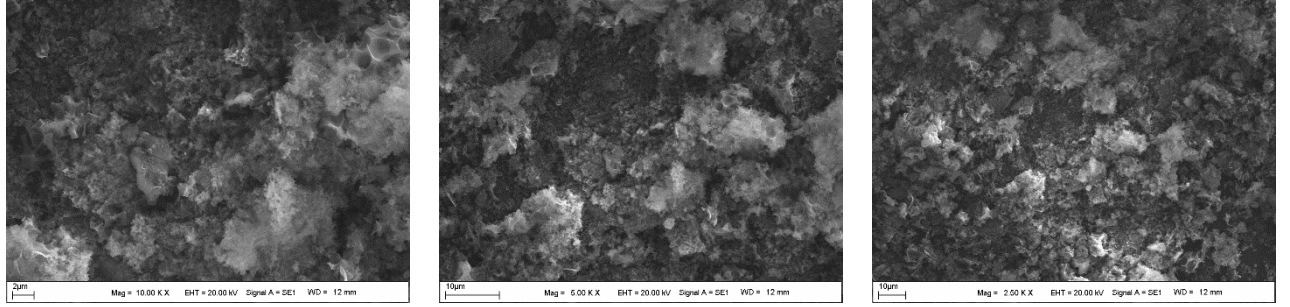
Katalitik termal karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen karbonize katı ürünlere ait XRD grafikleri verilmiştir. Şekil 4.120’de verilen XRD spektrum grafiğinde, 400°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1 saat süresince karbonize edilen biyokütleler ile pirinç kabuğu külüne ait grafikte 23 2θ’ da görülen amorf yapı selülozik yapıların karbonizasyon işlemi sonucu grafitik yapıya dönüşmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.120 : Biyokütlelerin katalitik termal karbonizasyon sonucu elde edilen XRD spektrum grafiği.

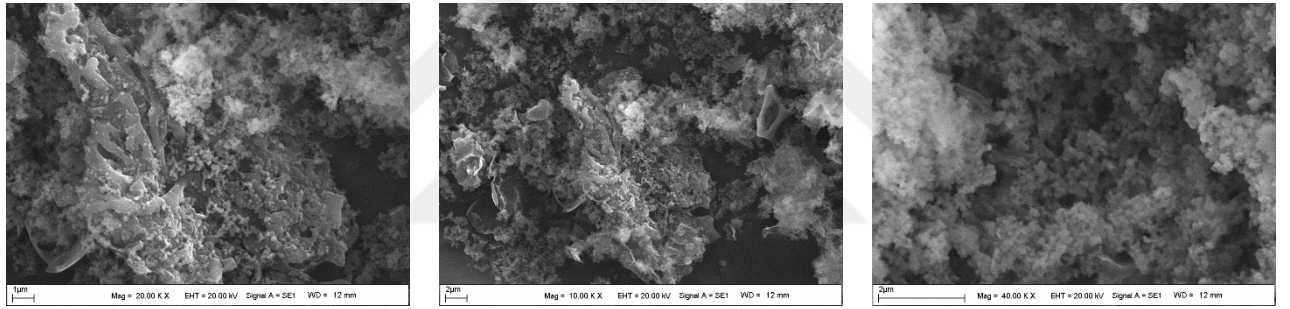
4.2.5 Biyokütle ile atık polimer karışımlarının pirinç kabuğu ile gerçekleştirilen katalitik termal karbonizasyon ürünlerinin SEM analiz bulguları

Pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.121-123’de verilmiştir. Şekil 4.121’de verilen ham pirinç kabuğunun SEM görüntüsü incelendiğinde, kabuğun dış yüzeyinde mikro tümsekler gözlemlenebilmektedir. Dış epidermisin düzensiz olduğu ve oldukça çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Dış epidermis, lif katmanları, damar demetleri ve iç epidermisten oluşan yapı düzensiz bir şekilde görülmektedir. Dış epidermis morfolojisi oluklar ve konik çıkıntılar içeren sırtlı yapılar göstermiştir.



Şekil 4.121 : Ham pirinç kabuğunun SEM görüntüsü.

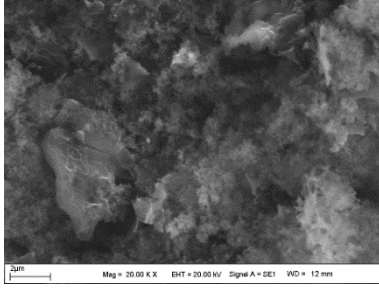
Şekil 4.122’de verilen ham pirinç kabuğu külünün SEM görüntüsü incelendiğinde, orijinal pirinç kabuğunun epidermisi aşındığından ve geniş gözenekler geliştiğinden, bu yapı mineral bileşimini kaybeder ve parçalanır (Pathak et al., 2020). Pirinç kabuğunun yüksek sıcaklığa maruz bırakılması, orijinal yapının ayrı parçacıklara parçalanmasına neden olur ve yüzeyin pürüzlü ve granüler olduğu görülmüştür.



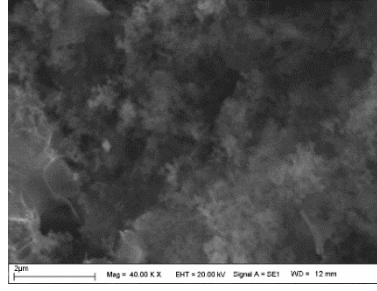
Şekil 4.122 : Ham pirinç kabuğu külünün SEM görüntüsü.

Şekil 4.123’de verilen biyokütller ile pirinç kabuğu külünün beraber karbonizasyonunda elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, orijinal pirinç kabuğunun geniş gözenekleri vardı.

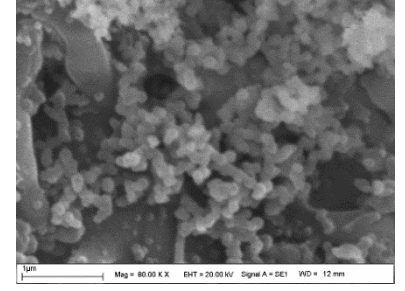
Burada Antep fıstığı kabuğu ve şeftali çekirdeği kabuğunun pirinç kabuğu külü ile birlikte karbonizasyon ürünlerinin SEM görüntüsü incelendiğinde yapılar gözeneksiz ve heterojendir. Kayısı çekirdeği kabuğu ile pirinç kabuğu külünün birlikte karbonizasyon katı ürününde yapı mineral bileşimini kaybetmiştir.



BPW 125 - AFK ile pirinç kabuğu külü (400°C, 10°C/dk, 1 saat)



BPW 126 - ŞÇK ile pirinç kabuğu külü (400°C, 10°C/dk, 1 saat)



BPW 127 - KÇK ile pirinç kabuğu külü (400°C, 10°C/dk, 1 saat)

Şekil 4.123 : Biyokütleler ile pirinç kabuğu külünün birlikte karbonize katı ürün SEM görüntüleri.

4.3 Biyokütle, Atık Polimer ve Biyokütle-Polimer Karışımlarının Hidrotermal Karbonizasyon Bulguları

Çalışılan tez kapsamında üçüncü aşama olan hidrotermal karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen bulguların tümü bu bölümde verilmiştir.

4.3.1 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon verim bulguları

Hidrotermal karbonize ürünlere ait katı ve sıvı verimleri Eşitlik (3.7) ile hesaplanmıştır ve Çizelge 4.81’te sunulmuştur. Elde edilen verim sonuçlarına göre; verim yüzdeleri değişkenlik göstermektedir. En yüksek katı verimi %99.03 ile HTC 7 kodlu Maskeye, en düşük katı verimi ise %22.24 ile HTC 11 kodlu KÇK +Islak Mendil karışımına aittir.

Çizelge 4.81 : HTC işleminde su fazına geçen çözünen, karbonize katının aseton ile yıkanmasından elde edilen aseton çözünme verimi ile karbonize katı verimleri (%w/w).

Örnek	Koşullar	%V karbonize katı	%Vsıvı (H ₂ O)	%Vsıvı (C ₃ H ₆ O)*
HTC 0 - KÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil	200°C,150 mL saf su,2 saat	64.18	29.77	18.67
HTC 1 - KÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,2 saat	60.08	27.02	5.15
HTC 2 - KÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,6 saat	53.09	57.81	24.96
HTC 3 - KÇK (Kayısı Çekirdeği Kabuğu)	250°C,150 mL saf su,2 saat	41.92	54.09	20.94
HTC 4 - AFK (Antep Fıstığı Kabuğu)	250°C,150 mL saf su,2 saat	41.70	13.53	23.75
HTC 5 - ŞÇK (Seftali Çekirdeği Kabuğu)	250°C,150 mL saf su,2 saat	48.95	12.34	18.23
HTC 6 - Eldiven	250°C,150 mL saf su,2 saat	79.58	12.49	1.65
HTC 7 - Maske	250°C,150 mL saf su,2 saat	99.03	0,07	6.19
HTC 8 - Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,2 saat	25.85	18.90	39.10
HTC 9 - KÇK+Eldiven	250°C,150 mL saf su,2 saat	51.60	50.00	47.51
HTC 10 - KÇK + Maske	250°C,150 mL saf su,2 saat	62.60	10.48	40.28

Çizelge 4.81 (Devam) : HTC işleminde su fazına geçen çözünen, karbonize katının aseton ile yıkanmasından elde edilen aseton çözünme verimi ile karbonize katı verimleri (%w/w).

Örnek	Koşullar	%V karbonize katı	%Vsıvı (H ₂ O)	%Vsıvı (C ₃ H ₆ O)*
HTC 11 - KÇK +Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,2 saat	22.24	13.48	13.16
HTC 12 - AFK +Eldiven	250°C,150 mL saf su,2 saat	46.21	18.49	58.93
HTC 13 - AFK + Maske	250°C,150 mL saf su,2 saat	56.27	57.93	7.10
HTC 14 - AFK + Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,2 saat	36.85	21.05	11.82
HTC 15 - ŞÇK + Eldiven	250°C,150 mL saf su,2 saat	69.50	10.65	13.28
HTC 16 - ŞÇK + Maske	250°C,150 mL saf su,2 saat	70.31	72.52	79.54
HTC 17 - ŞÇK + Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,2 saat	27.97	9.59	27.59
HTC 18 - ŞÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,2 saat	55.42	8.64	73.94
HTC 19 - AFK + Eldiven + Maske + Islak Mendil	250°C,150 mL saf su,2 saat	42.07	55.01	15.76

*:Karbonize katının aseton ile yıkanmasından elde edilen asetonunda çözünen bileşenlerin verimi.

4.3.2 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon katı ürünlerinin ısıl değer analiz bulguları

Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucunda karbonize katı ürünlerden elde edilen üst ısıl değer sonuçlarına göre; en yüksek ısıl değer 10917.77 cal/g değerinde HTC 7 kodlu maske örneğine aittir. Tüm deneyler 250°C, 150 mL saf su, 2 saat reaksiyon koşullarında yapılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon sonucunda hesaplanan ısıl değerler dikkate alınarak sürdürülebilir kalkınmanın sağlanmasında, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi ve bu kaynaklardan yararlanma konusunda biyokütle, polimerler ve biyokütle-polimer karışımı atıklarından enerji üretimini içeren modern biyokütle uygulamalarının yapılması gerektiği anlaşılmaktadır. Mevcut potansiyelin yanı sıra, biyokütlenin ekonomik ve çevre dostu oluşu gibi özellikleri de göz önüne alındığında biyoenerji çalışmalarına büyük hız verilmesi gerektiğini sonuçlardan anlamaktayız (Gizem & Koçer, 2010).

Çizelge 4.82 : Hidrotermal karbonizasyonda kullanılan ham maddelerin ve karbonize katı ürünlerin ısıl değerleri.

Örnek	Üst Isıl Değer (kalori/g)
Ham Antep Fıstığı Kabuğu (AFK)	3976.17
Ham Seftali Çekirdeği Kabuğu (ŞÇK)	4934.41
Ham Kayısı Çekirdeği Kabuğu (KÇK)	4870.76
Ham Eldiven	8464.83
Ham Maske	11209.34
Ham Islak Mendil (IM)	1857.89
HTC 0 - KÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil (200°C - 150 mL saf su - 2 sa)	4719.54
HTC 1 - KÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil (250°C - 150 mL saf su - 2 sa)	9289.74

Çizelge 4.82 (Devam) : Hidrotermal karbonizasyonda kullanılan ham maddelerin ve karbonize katı ürünlerin ısı değerleri.

Örnek	Üst Isıl Değer (kalori/g)
HTC 2 - KÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil 250°C - 150 mL saf su - 6 sa	8168.02
HTC 3 – KÇK	6128.47
HTC 4 – AFK	4722.00
HTC 5 – ŞÇK	4499.09
HTC 6 – Eldiven	8629.34
HTC 7 – Maske	10917.77
HTC 8 - Islak Mendil	4435.17
HTC 9 - KÇK+Eldiven	7405.74
HTC 10 - KÇK + Maske	6579.06
HTC 11 - KÇK +Islak Mendil	6128.64
HTC 12 - AFK +Eldiven	5561.68
HTC 13 - AFK + Maske	8363.97
HTC 14 - AFK + Islak Mendil	5425.16
HTC 15 - ŞÇK + Eldiven	6160.06
HTC 16 - ŞÇK + Maske	7451.22
HTC 17 - ŞÇK + Islak Mendil	3644.84
HTC 18 - ŞÇK + Eldiven + Maske + Islak Mendil	8437.41
HTC 19 - AFK + Eldiven + Maske + Islak Mendil	6761.29

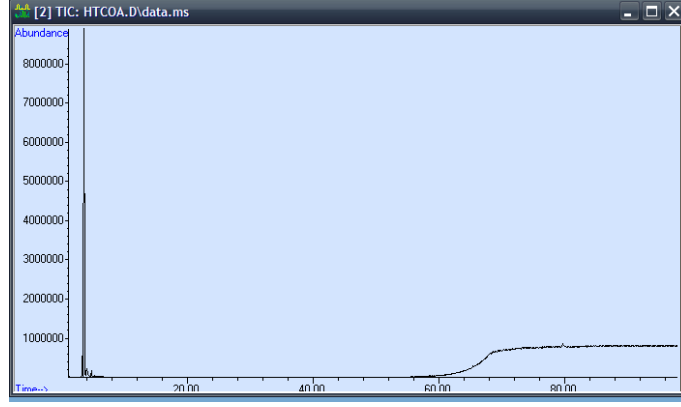
4.3.3 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon sıvı ürün GC-MS analiz bulguları

Bu tez çalışmasında hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen sıvı örnekler, GC-MS’de analiz edilmiş ve cihaz yapısında bulunan Flavor2.L, NIST05a.L ve Nist08Wiley8.L kütüphaneleri referans alınarak bileşikler tespit edilmiştir.

HTC 0 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske, eldiven ve ıslak mendilin 200°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.83 ve Şekil 4.160’da verilmiştir.

Çizelge 4.83 : HTC 0 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

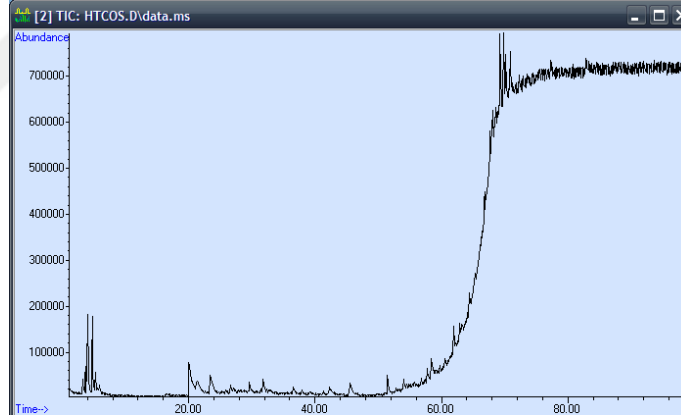
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
11	1,4,7,10,13,16-HEKZAOXASİKLOOKTADEKAN	91
16	1,4,7,10,13,16-Hekzaoksasiklooktadekan	87
35	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-heksaoksasiklononadekan	90
37	1,4,7,10,13-PENTAOXASICLOPENTADECANE	87



Şekil 4.124 : HTC 0 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (200°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.84 : HTC 0 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
13	Ethanol, 2-phenoxy	93
28	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
34	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clonadecane	91
35	15-Crown-5 \$\$ 1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87

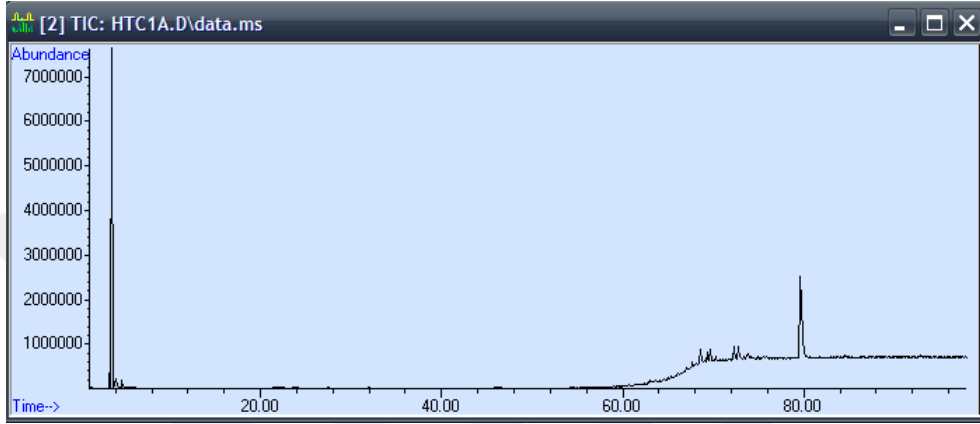


Şekil 4.125 : HTC 0 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (200°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 1 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske, eldiven ve ıslak mendilin 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.85-86 ve Şekil 4.162-163'da verilmiştir.

Çizelge 4.85 : HTC 1 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

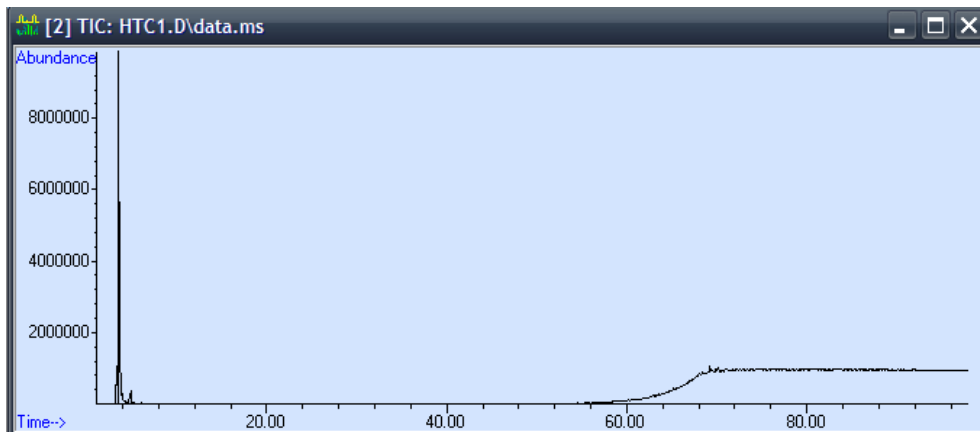
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
9	Ethanol, 2-phenoxy-	91
16	Octaethylene glycol monododecyl ether	86
18	Vanillin	87
21	Octaethylene glycol monododecyl ether	86
22	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
26	4-Bromo-2-methylbenzoic acid ; benzoic acid	95
38	1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclonadecane	90



Şekil 4.126 : HTC 1 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.86 : HTC 1 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
4	Phenol	86
11	1,4,7,10,13,16,19-HEPTAOXACYCLOHEN, ICOSANE \$\$ 21-KRONE-7	94
15	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90



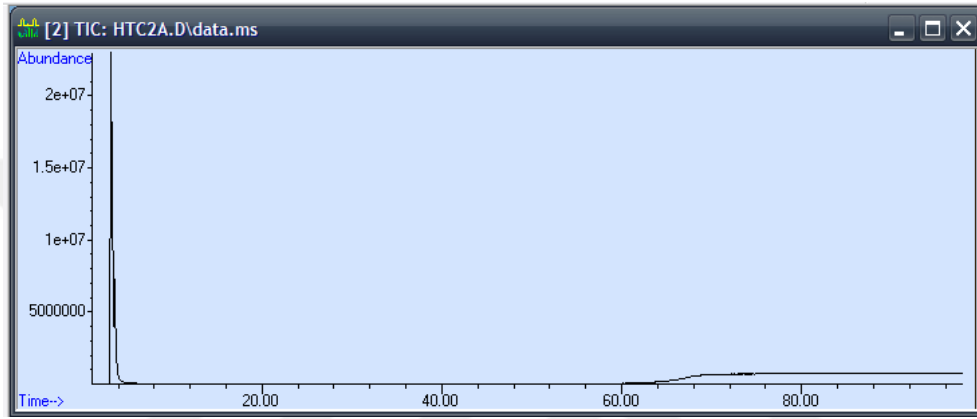
Şekil 4.127 : HTC 1 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 2 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske, eldiven ve ıslak mendilin 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 6 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde

edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.87-88 ve Şekil 4.164-165'de verilmiştir.

Çizelge 4.87 : HTC 2 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

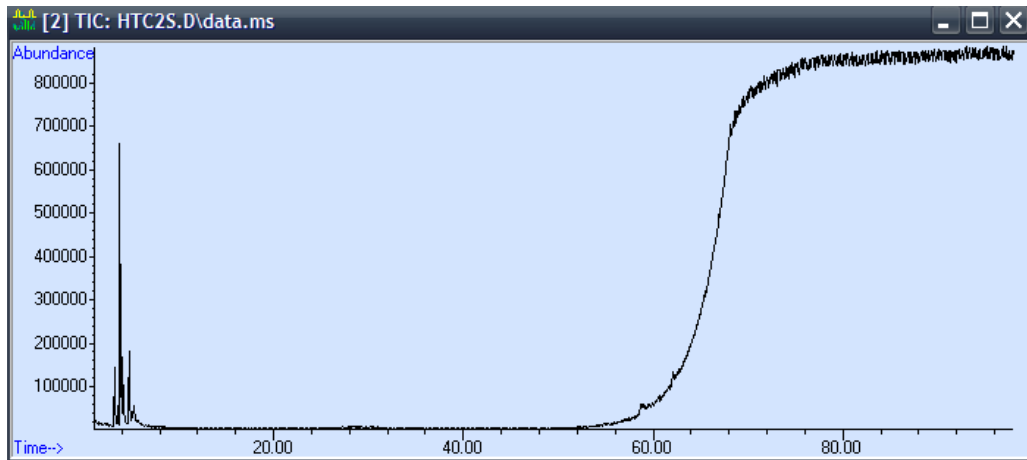
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
1	Hexane	86
2	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
5	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90
7	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90



Şekil 4.128 : HTC 2 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.88 : HTC 2 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
8	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
14	Octaethylene glycol monododecyl ether	90

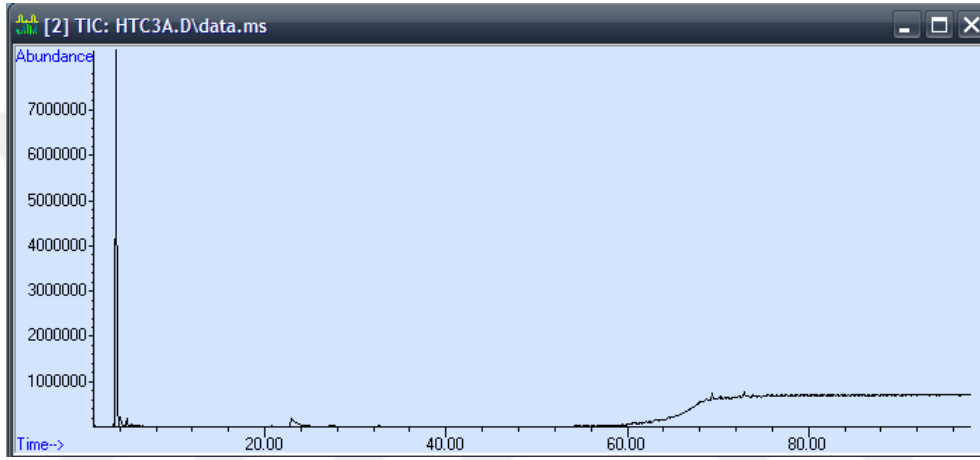


Şekil 4.129 : HTC 2 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 3 kodlu kayısı çekirdeği kabuğunun 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.89-90 ve Şekil 4.166-167’de verilmiştir.

Çizelge 4.89 : HTC 3 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

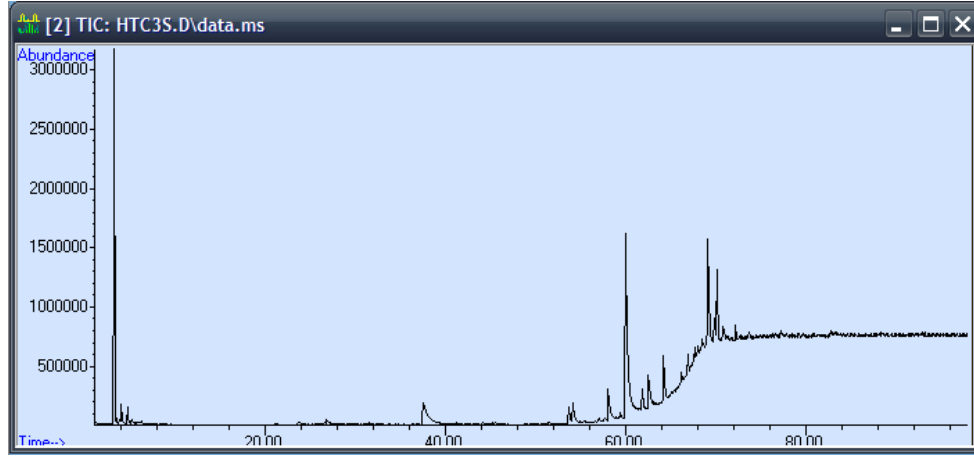
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
7	Phenol	81
9	2-FURANCARBOXALDEHYDE	86
13	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	90
31	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87



Şekil 4.130 : HTC 3 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.90 : HTC 3 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
5	2-FURANCARBOXALDEHYDE	80
7	2-Furancarboxaldehyde	87
8	2,5-Furandicarboxaldehyde	91
11	2,6-Dimethoxyphenol	95
12	Pentanoic acid	86
16	3-Pyridinol	86
18	2-FURANCARBOXALDEHYDE	91
25	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
41	Octaethylene glycol	86

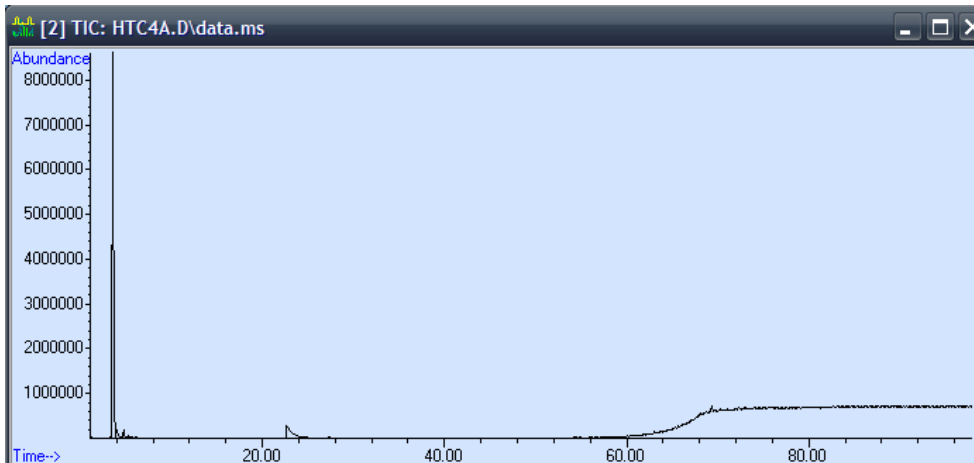


Şekil 4.131 : HTC 3 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 4 kodlu Antep fıstığı kabuğunun 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.91-92 ve Şekil 4.168-169’de verilmiştir.

Çizelge 4.91 : HTC 4 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

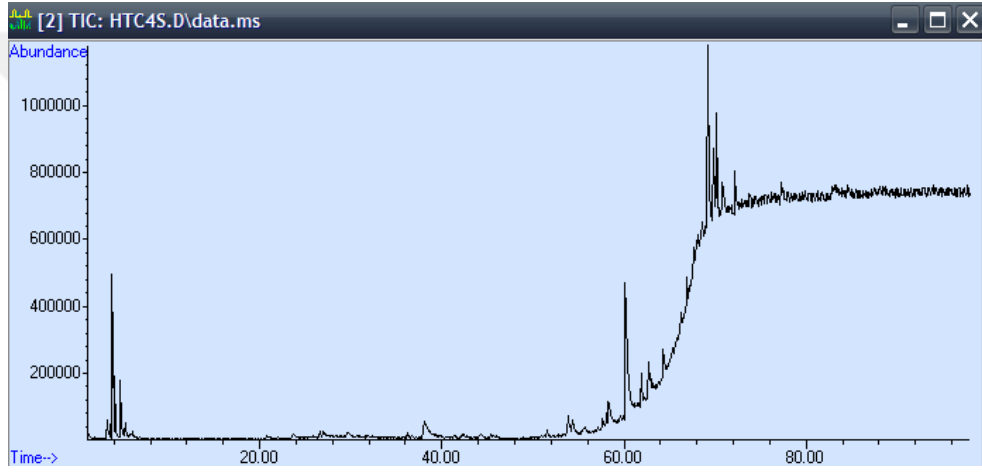
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
6	Phenol	86
10	Octaethylene glycol	90
11	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
23	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90
30	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87



Şekil 4.132 : HTC 4 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.92 : HTC 4 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
6	2-FURANCARBOXALDEHYDE	83
7	2,5-Furandicarboxaldehyde, 1,4-Benzenediol	86, 78
8	2,3-DIHYDRO-3,5-DIHYDROXY-6-METHYL-4H-PYRAN-4-ONE	80
9	2,6-Dimethoxyphenol	90
11	2H-1-BENZOTHIOPYRAN	83
17	2-Furancarboxaldehyde	90
20	Vanilin	91
22	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
28	1,4-Eicosanediol, 1,4-Icosanediol	96
37	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90

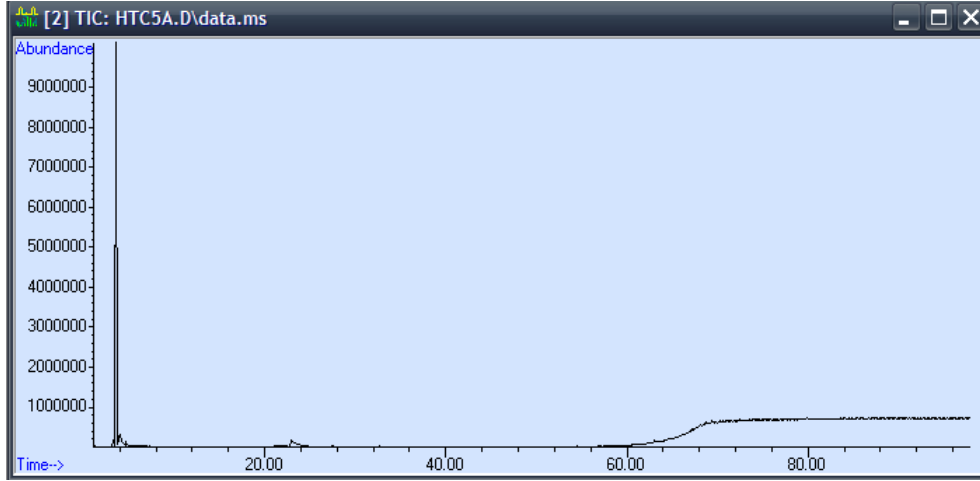


Şekil 4.133 : HTC 4 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 5 kodlu şeftali çekirdeği kabuğunun 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.93-94 ve Şekil 4.170-171'de verilmiştir.

Çizelge 4.93 : HTC 5 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

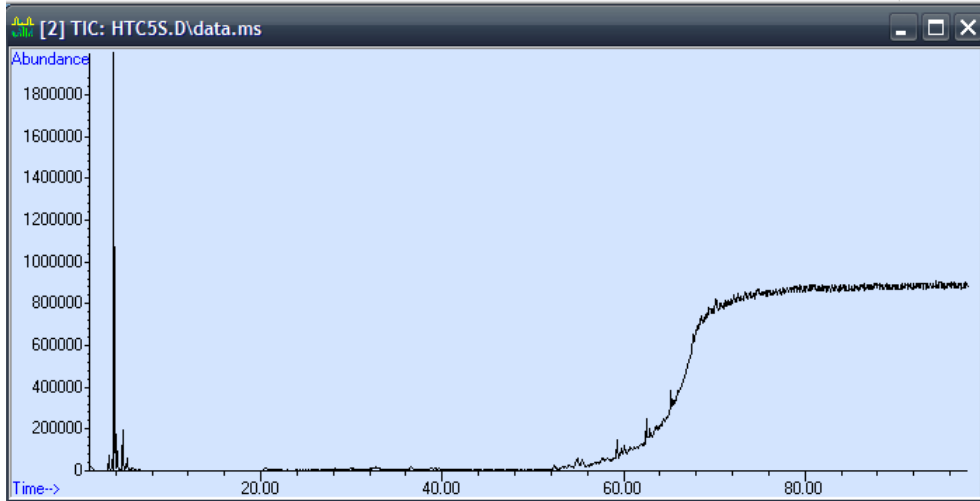
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
6	2-FURANCARBOXALDEHYDE	80
12	Octaethylene glycol	86
14	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
27	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91



Şekil 4.134 : HTC 5 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.94 : HTC 5 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
1	HEXANE	86
12	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)	93
13	Phenol, 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)	91
19	BENZENE, 1,2,4,5-TETRAKIS(1-METHYL ETHYL)	87
21	4-[[4-(4-BROMO-PHENYL)-THIAZOL-2-YL]-METHYL-AMINO]- BUTYRIC ACID	96
24	Octaethylene glycol	91
27	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
30	Octaethylene glycol monododecyl ether	91

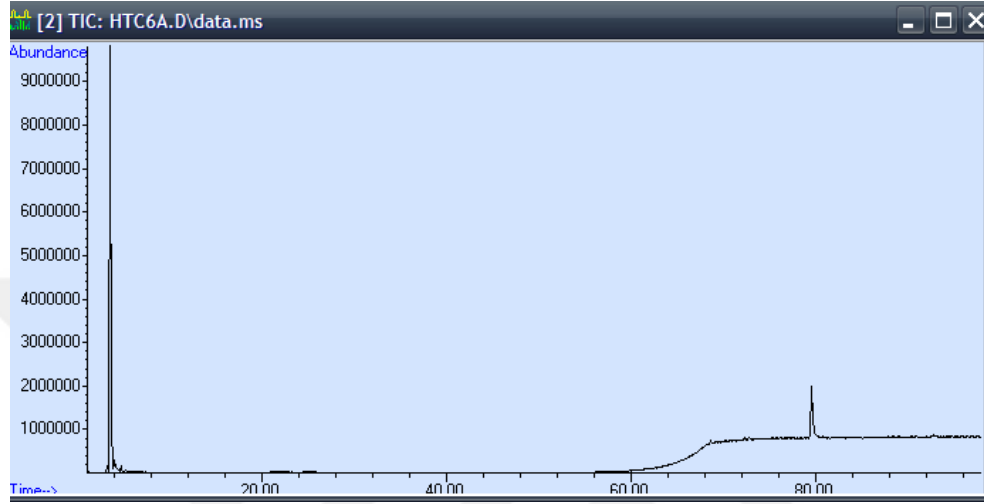


Şekil 4.135 : HTC 5 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 6 kodlu eldiven 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.95-93 ve Şekil 4.172-173’de verilmiştir.

Çizelge 4.95 : HTC 6 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

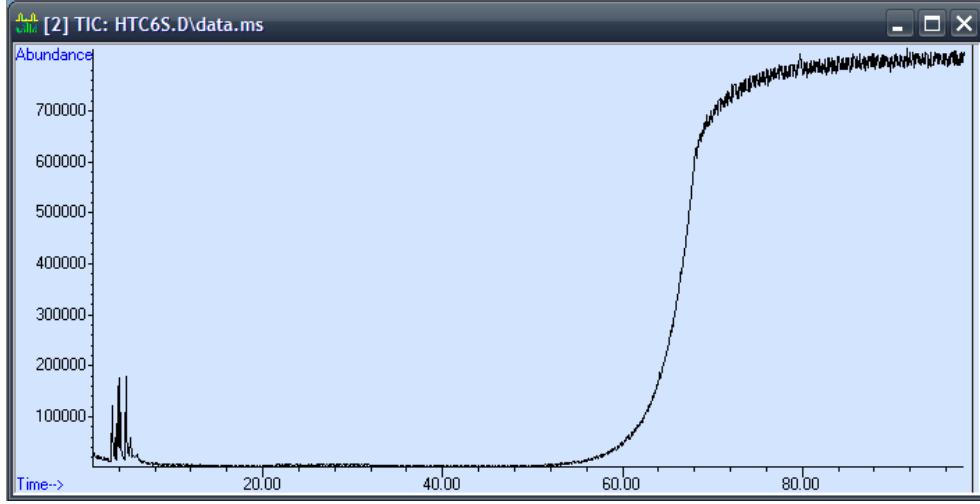
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
8	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
9	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	87
25	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacy clononadecane	90
26	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
27	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	86



Şekil 4.136 : HTC 6 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.96 : HTC 6 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
2	2,3,4,5-TETRAMETHYLTHIOPHENE, Silane, fluoro-trimethoxy	83
6	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90
7	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
8	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
9	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
25	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90

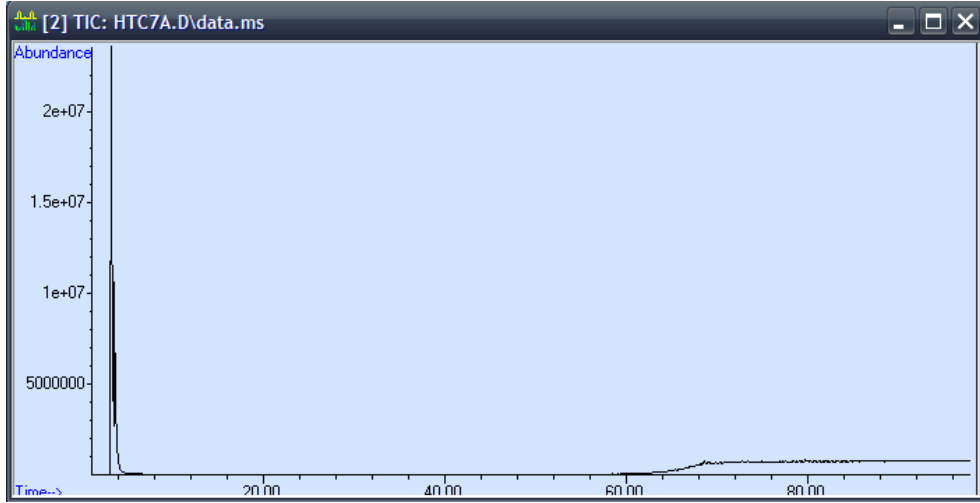


Şekil 4.137 : HTC 6 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 7 kodlu maske 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.97-98 ve Şekil 4.174-175’de verilmiştir.

Çizelge 4.97 : HTC 7 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

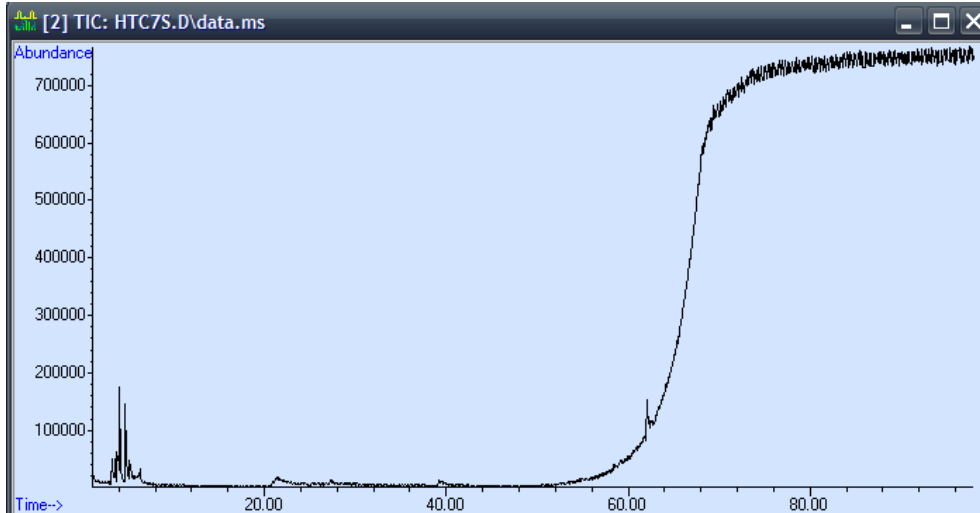
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
1	Hexane	86
5	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	80
6	Octaethylene glycol	86
7	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane, Hexagol	91, 80
8	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
9	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
10	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
11	Heptaethylene glycol monododecyl ether	86
16	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90
17	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90
30	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87



Şekil 4.138 : HTC 7 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.98 : HTC 7 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
10	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	86
12	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	86
13	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
16	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
19	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clonadecane	90
33	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	86

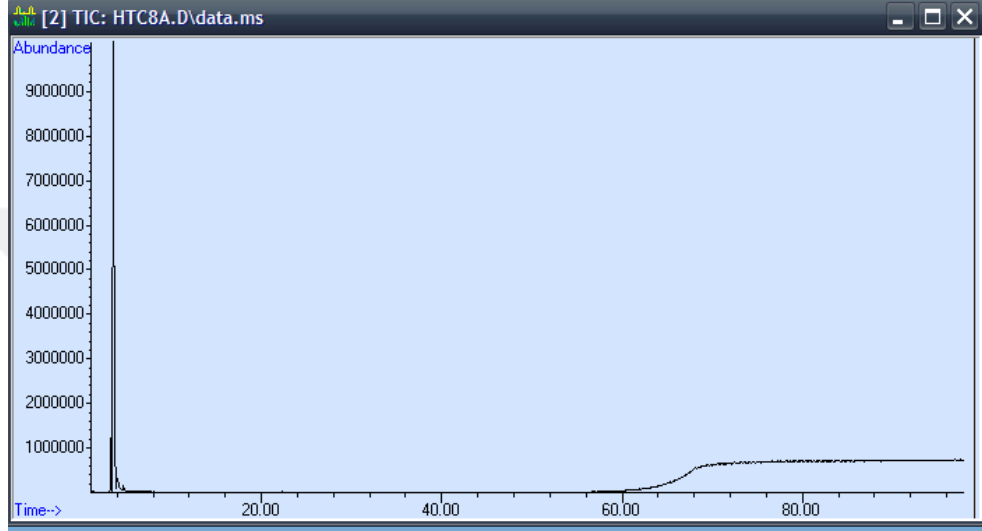


Şekil 4.139 : HTC 7 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 8 kodlu ıslak mendil 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.99-100 ve Şekil 4.176-177’de verilmiştir.

Çizelge 4.99 : HTC 8 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

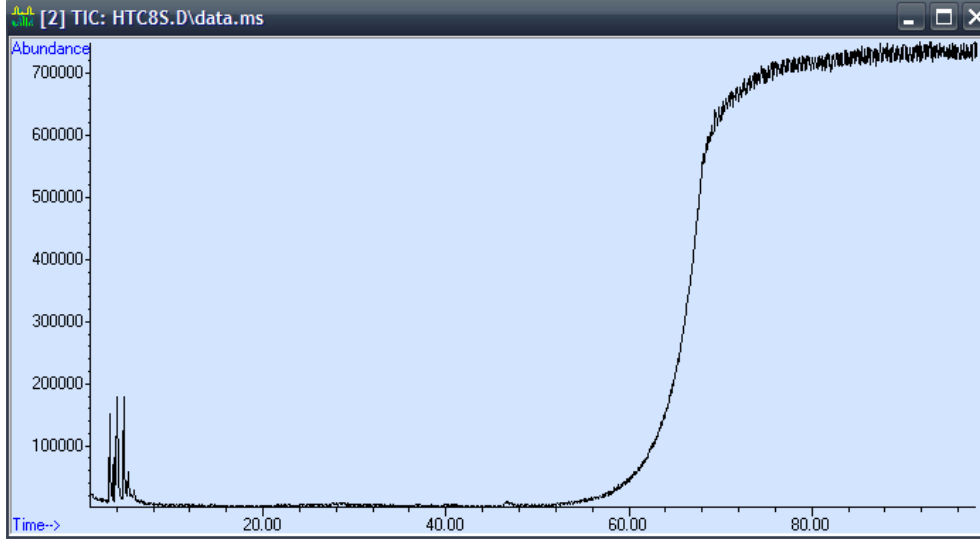
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
6	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
7	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
12	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
17	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90
23	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
28	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
36	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90



Şekil 4.140 : HTC 8 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.100 : HTC 8 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
1	Hexane	80
7	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	83
8	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
9	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	87
10	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
12	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
14	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90
15	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	87
16	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	83
17	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	86
18	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
19	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
25	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90
26	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
27	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90

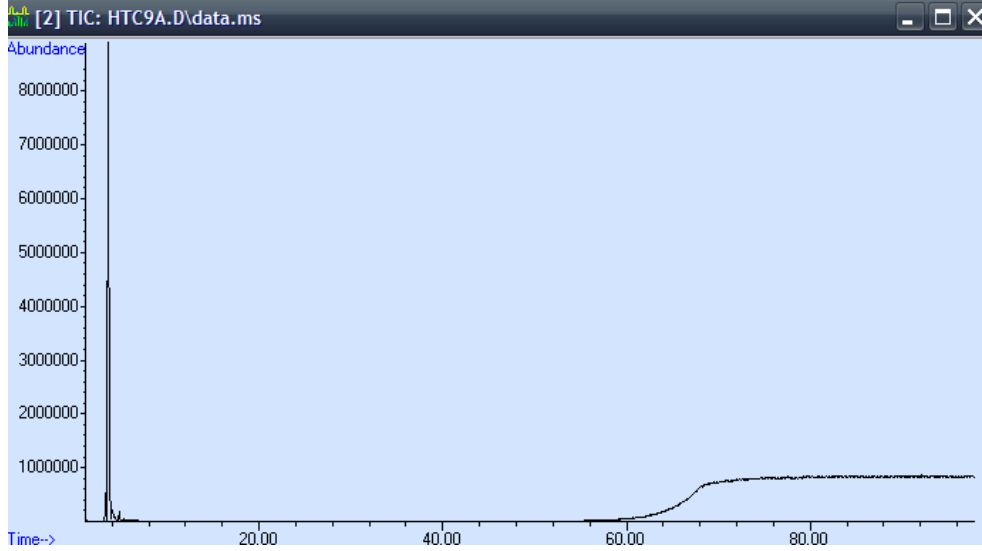


Şekil 4.141 : HTC 8 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 9 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.101-102 ve Şekil 4.178-179’de verilmiştir.

Çizelge 4.101 : HTC 9 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

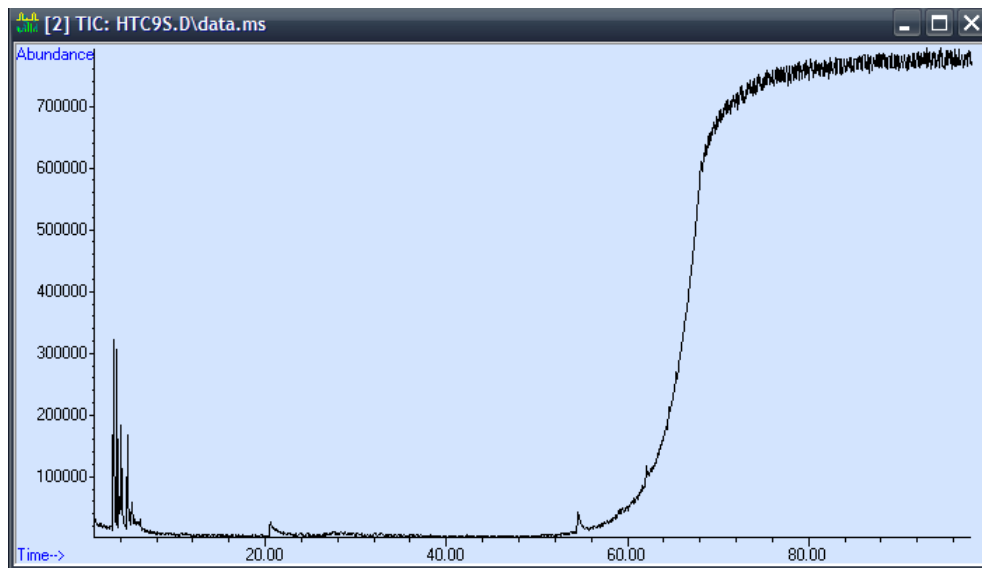
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
7	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
8	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
10	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
18	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
22	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
31	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90



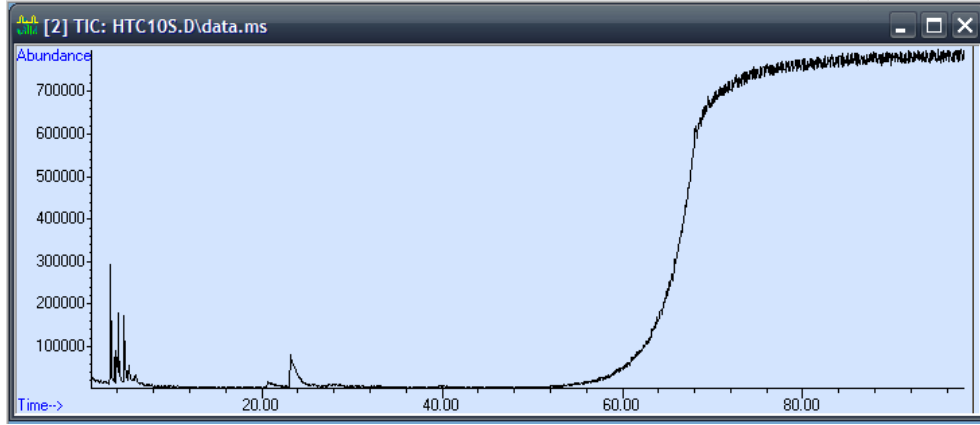
Şekil 4.142 : HTC 9 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.102 : HTC 9 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
1	HEXANE	80
7	Octaethylene glycol	86
9	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90
10	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
11	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
12	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	83
13	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	91
14	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	87
26,31,34,38	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90



Şekil 4.143 : HTC 9 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

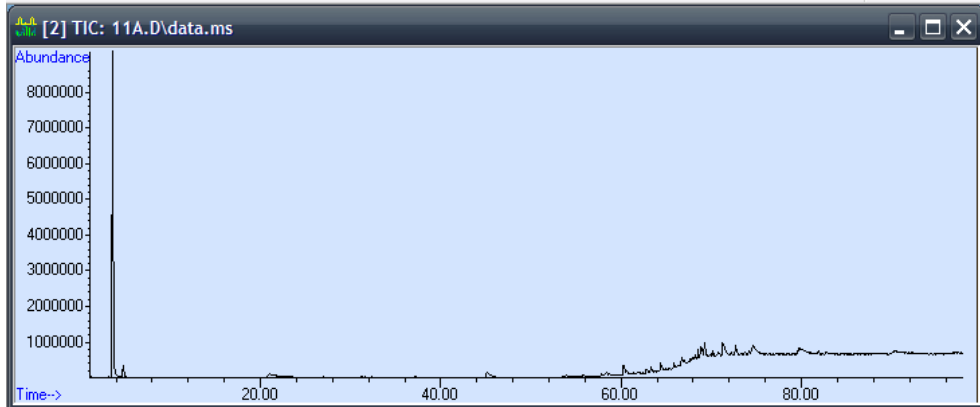


Şekil 4.145 : HTC 10 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 11 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.105-106 ve Şekil 4.182-183'de verilmiştir.

Çizelge 4.105 : HTC 11 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

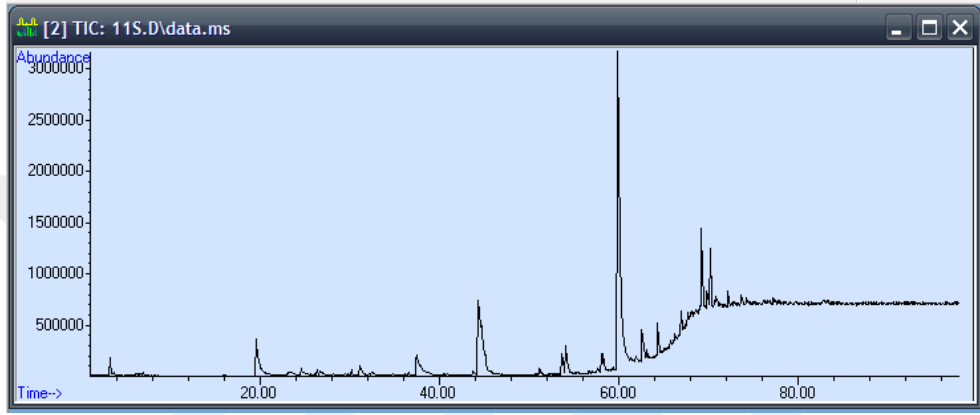
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
3	2-PENTANONE	83
12	3-PYRIDINOL	80
17	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	86
18	Vanilin	92
22,46	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
23	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	86
26	1,4-Eicosanediol \$\$ 1,4-Icosanediol	96
27	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
28,32	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	86
36,47	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane - Ether	87
51	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90



Şekil 4.146 : HTC 11 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.106 : HTC 11 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
10	2-FURANCARBOXALDEHYDE , 5-METHYLFURAN	83
13	2-Cyclopenten-1-one	93
18	(1'-PROPENYL)THIOPHENE Pyrazine	83
30	3-Pyridinol	86
33	2-Furancarboxaldehyde	91
42,43	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
44,45	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
49	2-Bromo-3-methylphenyl dichloro arsine	92

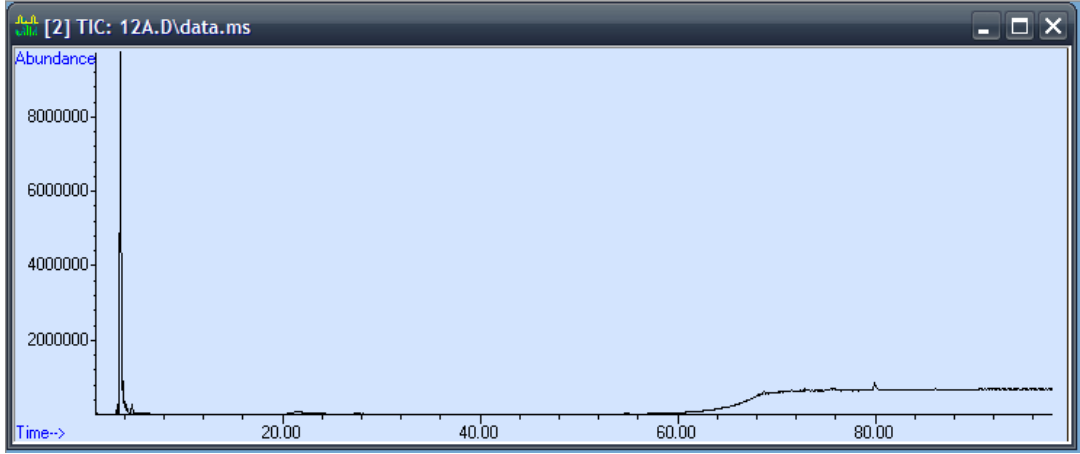


Şekil 4.147 : HTC 11 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 12 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.107-108 ve Şekil 4.184-185’de verilmiştir.

Çizelge 4.107 : HTC 12 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

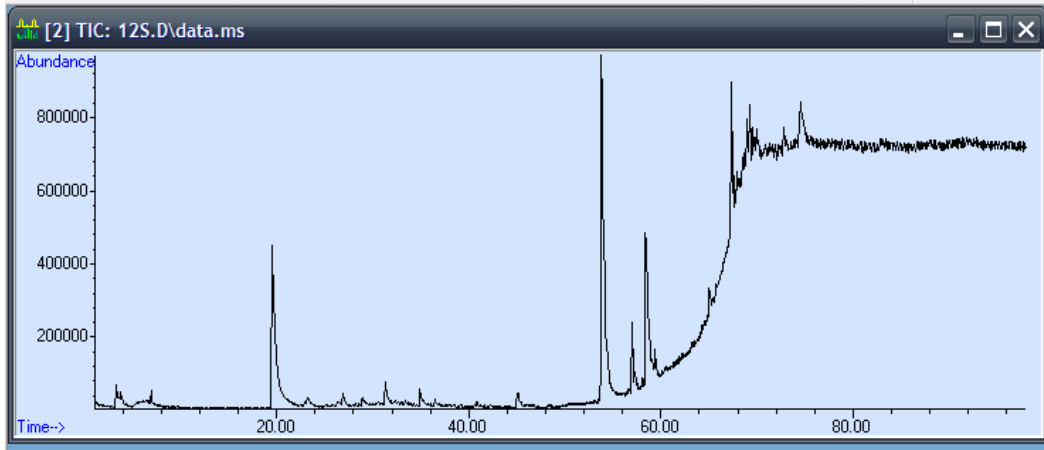
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
7	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	86
8	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	86
9	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
10	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90
12	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
13	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
14,17,19	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
15,18	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
22	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	91
27	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	91
28	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90



Şekil 4.148 : HTC 12 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.108 : HTC 12 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
9	2-Cyclopenten-1-one	90
13	Pentanoic acid	90
15	3-PYRIDINOL	80
18	Octaethylene glycol monododecyl ether	86
19	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
20	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	86
21	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
22	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
23	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
25	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	90

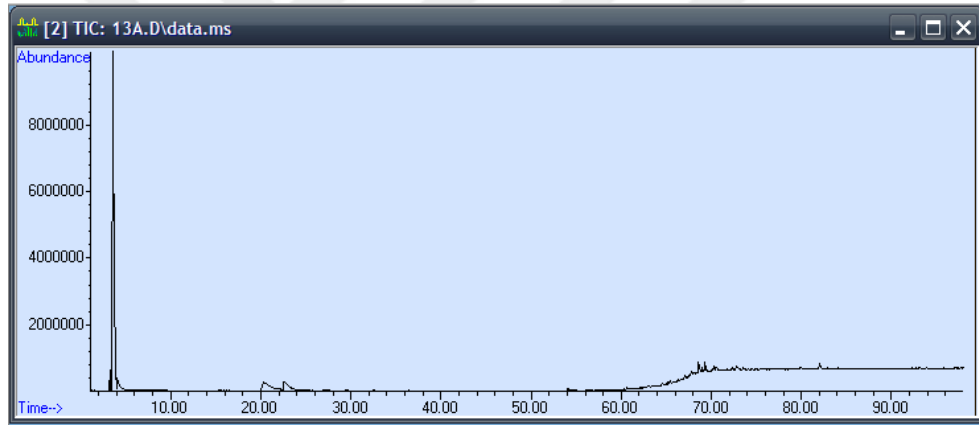


Şekil 4.149 : HTC 12 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 13 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile maske karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.109-110 ve Şekil 4.186-187’de verilmiştir.

Çizelge 4.109 : HTC 13 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

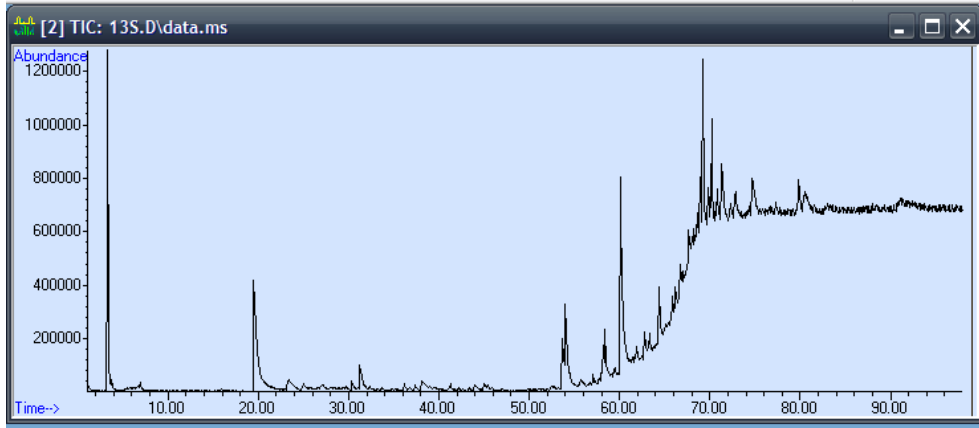
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
5	2-FURALDEHYDE	80
8	Phenol	87
9	2,6-Dimethoxyphenol	97
15	Octaethylene glycol monododecyl ether	91
18	2H-1,4A-ETHANONAPHTHALEN-1-OL	83
20	1,4,7,10,13,16,19-HEPTAOXACYCLOHENICOSANE	86
21	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	87
22	Octaethylene glycol	86
24	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
27	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	80
28	Octaethylene glycol	86
29	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	83
30	Octaethylene glycol	86
31	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	86
33	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	90
34,40,48	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90



Şekil 4.150 : HTC 13 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.110 : HTC 13 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
8	1,2-Cyclopentanedione	97
9	Phenol	86
16	2,6-Dimethoxyphenol	97
17	Pentanoic acid	86
21	3-PYRIDINOL	80
24	2-FURANCARBOXALDEHYDE	91
27	Vanillin	91
30,40	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
31,32,35,41	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
33,36	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	87
34	Octaethylene glycol	86
37	BENZALDEHYDE	81
42	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90

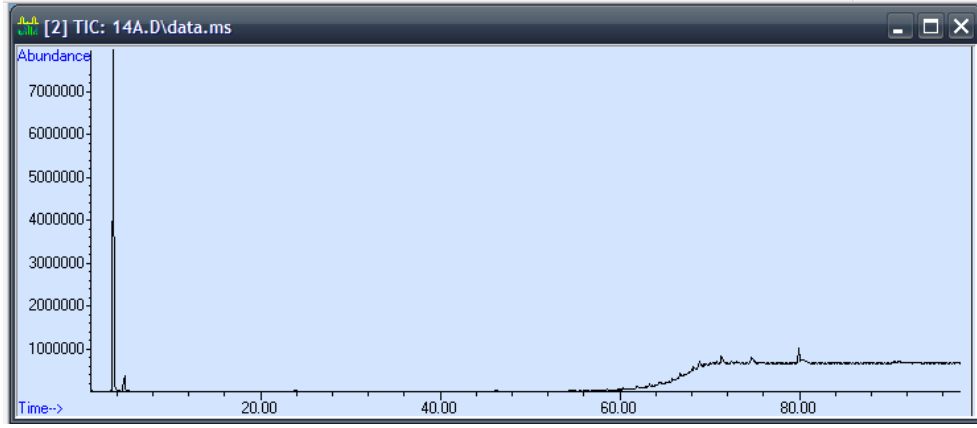


Şekil 4.151 : HTC 13 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 14 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.111-112 ve Şekil 4.188-189’da verilmiştir.

Çizelge 4.111 : HTC 14 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

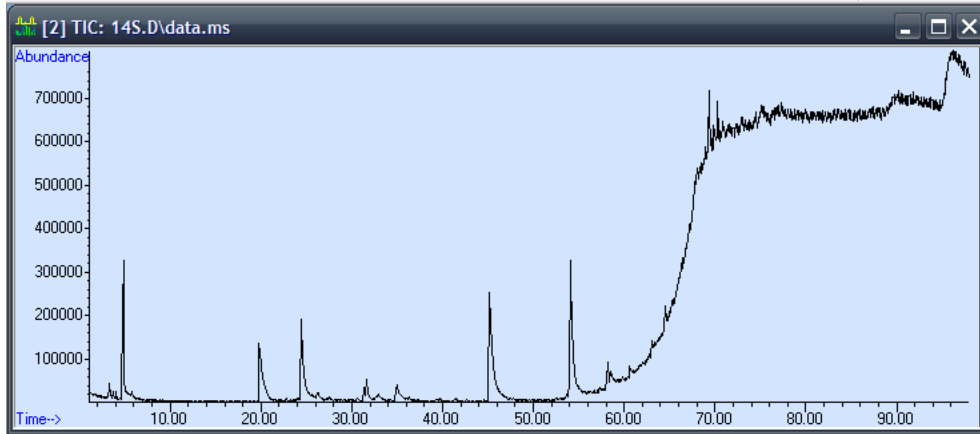
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
5	Ethanol	91
12	1,4-Eicosanediol	93
13	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	91
15	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
20	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	86
21	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Me thoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy] ethanol	83
22,25	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
26	Octaethylene glycol	86
30	BENZOTHIENO[2,3-C]PYRIDINE	90
33	1,4,7,10,13,16,19-HEPTAOXACYCLOHENICOSANE	86
34	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90



Şekil 4.152 : HTC 14 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.112 : HTC 14 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
6	1,2-Cyclopentanedione	94
8	Ethanol, 2-phenoxy-	91
9	Pentanoic acid, 4-oxo ; Levulinic acid ; Acetylpropionic acid ; gamma ketovaleric acid	80
15	1-Naphthaleneethanol	83
16,18	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
17	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	83
28,30	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
29	Octaethylene glycol	86

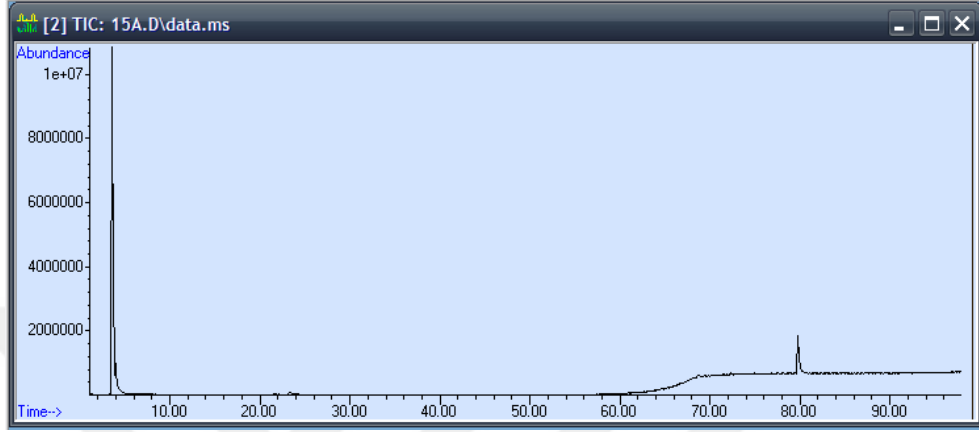


Şekil 4.153 : HTC 14 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 15 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.113-114 ve Şekil 4.190-191’de verilmiştir.

Çizelge 4.113 : HTC 15 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

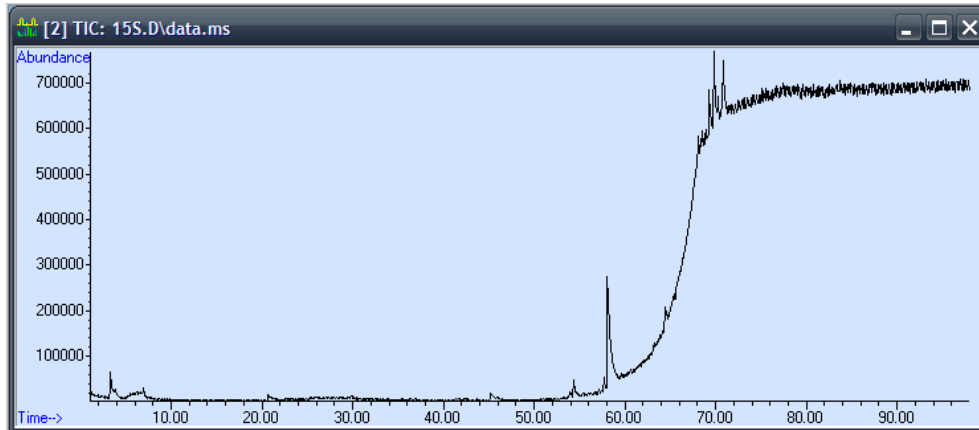
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
5	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
6,11,30	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
9,10,29	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
14	Octaethylene glycol	86



Şekil 4.154 : HTC 15 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.114 : HTC 15 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
7	3-Pyridinol	86
10	Octaethylene glycol	90
11,15	2-Bromo-3-methylphenyl dichloro arsine	90
14	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	91
21,26	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90
24,30	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90

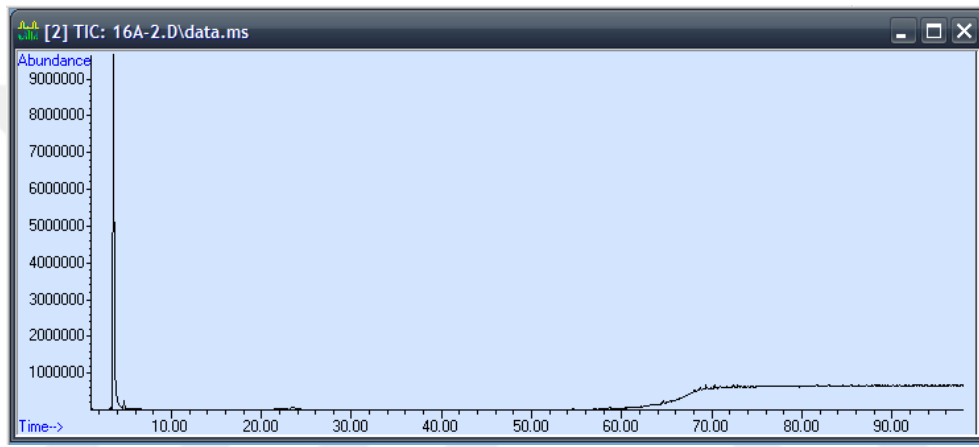


Şekil 4.155 : HTC 15 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 16 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.115-116 ve Şekil 4.192-193'de verilmiştir.

Çizelge 4.115 : HTC 16 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

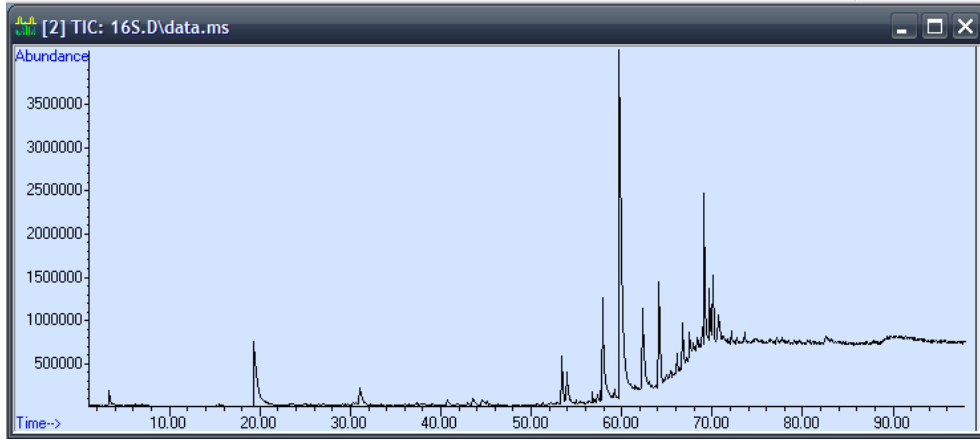
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
10	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclonadecane	87
11	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
15	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
16	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclonadecane	90
24	2-Bromo-3-methylphenyl dichloro arsine	92



Şekil 4.156 : HTC 16 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.116 : HTC 16 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
1	HEXANE	80
8	1,2-Cyclopentanedione	94
11	2,5-Furandicarboxaldehyde	80
17	4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-di hydroxy-6-methyl-	80
20	2,6-Dimethoxyphenol	96
21	Pentanoic acid, 4-oxo-	86
23	Phenol, 3-amino-	86
25	3-PYRIDINOL	86
27	2-Furancarboxaldehyde	91
28	Vanilin	95
31	1,4-Eicosanediol	95
33	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
34	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
36	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	81
38	2H-PYRAN-2,5(6H)-DIONE	92
41	Octaethylene glycol	86

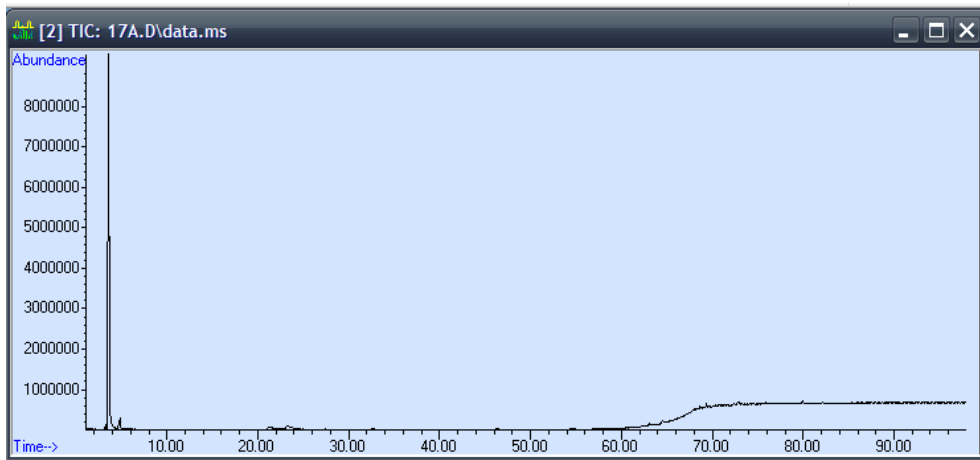


Şekil 4.157 : HTC 16 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 17 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.117-118 ve Şekil 4.194-195’de verilmiştir.

Çizelge 4.117 : HTC 17 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

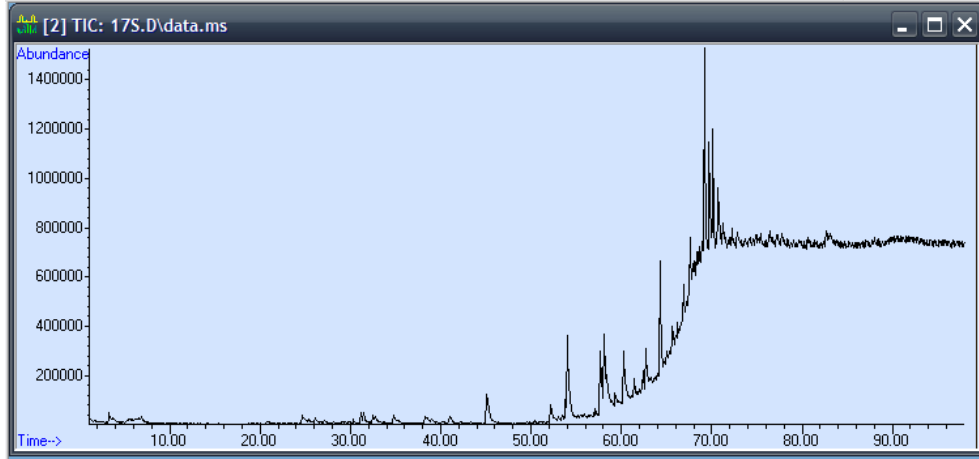
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
6	PHENOL	81
7	Ethanol, 2-phenoxy-	87
12	Octaethylene glycol	86
13,15,17,19,20	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
16,18,22,23,30	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
21	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	90
29	1,4,7,10,13,16,19-HEPTAOXACYCLOHEN ICOSANE ; 21-KRONE-7	86



Şekil 4.158 : HTC 17 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.118 : HTC 17 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
3	2-Propanol	83
4	2-CYCLOPENTEN-1-ONE	95
5	Methane, diethoxy-	80
8	Ethanol, 2-phenoxy-	93
10	Pentanoic acid, 4-oxo-	86
12	3-Pyridinol	86
14	2-Furancarboxaldehyde	90
26	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
30	2-Bromo-3-methylphenyl dichloro arsine	90
31	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	90
32	ETHYLENE OXIDE HEPTAMER	86
35	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87
38	4-Bromo-2-methylbenzoic acid	91
39	1,4-Eicosanediol	98
41	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90

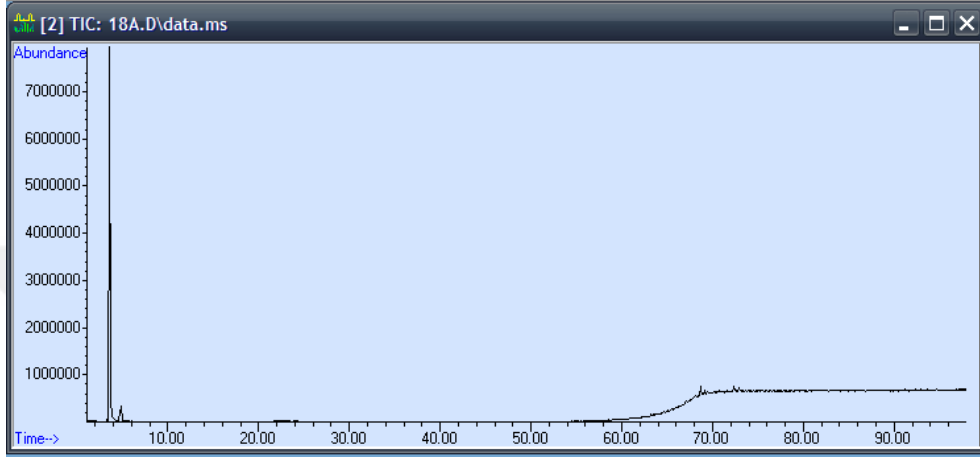


Şekil 4.159 : HTC 17 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 18 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven, maske ve ıslak mendil karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.119-120 ve Şekil 4.196-197’de verilmiştir.

Çizelge 4.119 : HTC 18 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

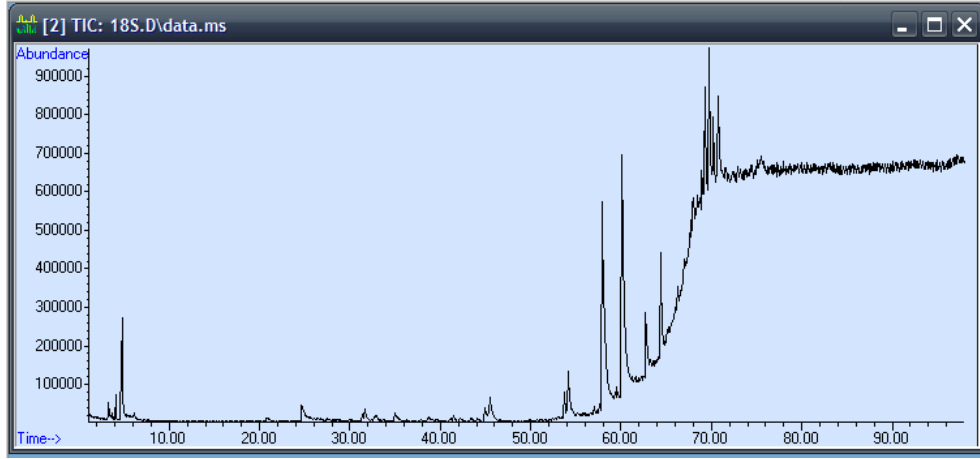
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
5,10,14	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90
6,7	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
8,9	Octaethylene glycol	86
11	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	81
13	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	86



Şekil 4.160 : HTC 18 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.120 : HTC 18 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
7	Ethanol, 2-phenoxy-	93
8	2,6-Dimethoxyphenol	95
9	Pentanoic acid, 4-oxo-	86
10	3-PYRIDINOL	86
12	2-Furancarboxaldehyde	91
15	Vanillin	93
18	Octaethylene glycol	86
19	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
25,30	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	90
32	1,4,7,10,13-PENTAOXACYCLOPENTADECANE	87

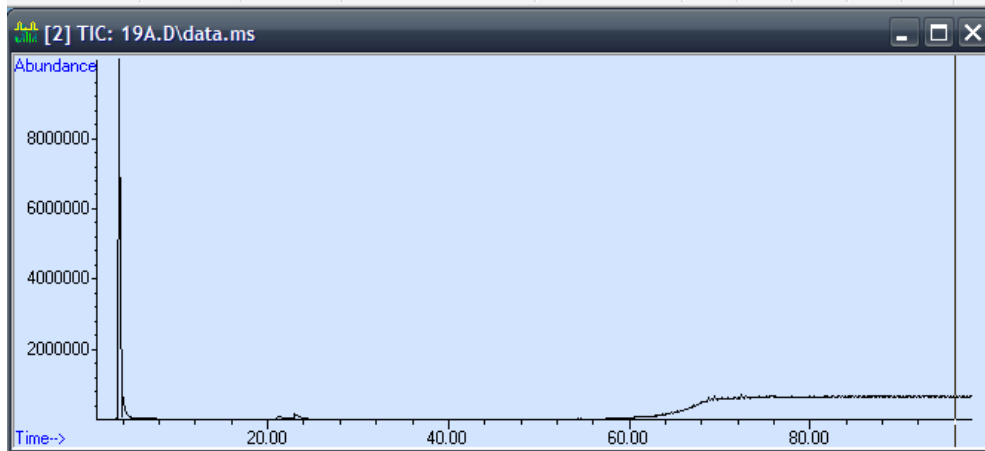


Şekil 4.161 : HTC 18 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC 19 kodlu Antep fıstığı kabuğu ile eldiven, maske ve ıslak mendil karışımının 250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon süresince hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı hidrokarbonize ürününe ait sonuçlar Çizelge 4.121-122 ve Şekil 4.198-199’da verilmiştir.

Çizelge 4.121 : HTC 19 (çözücü aseton) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

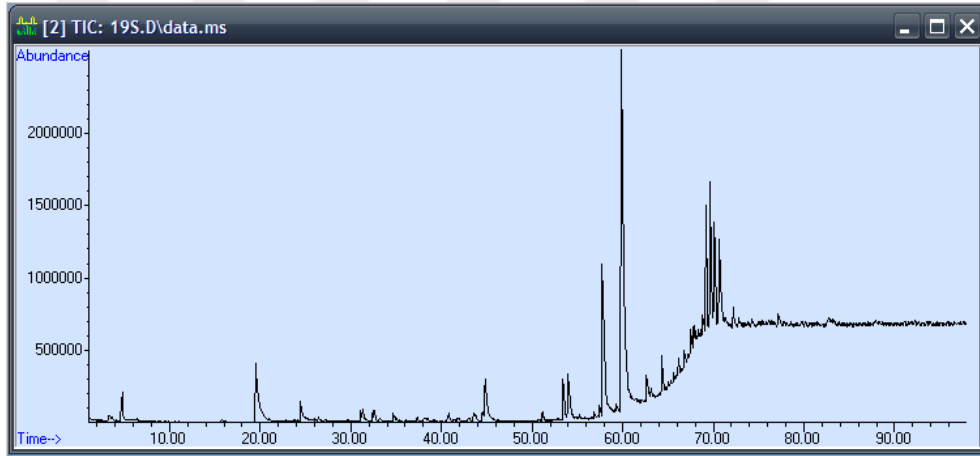
Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
4	2-FURANCARBOXALDEHYDE	80
9	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	80
11	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
12	Octaethylene glycol	90
13	2-Bromo-3-methylphenyl dichloro arsine	91
15,18	1,4,7,10,13,16-HEXAOXACYCLOOCTADECANE	90
17	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	91



Şekil 4.162 : HTC 19 deneyinden elde edilen katının aseton ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

Çizelge 4.122 : HTC 19 (çözücü su) % benzerlik oranları ve bileşenlerin ait oldukları pik numaraları.

Pik No	Muhtemel Bileşen	% Benzerlik Oranı
3	2-Propanol	83
4	2-CYCLOPENTEN-1-ONE	93
11	Ethanol, 2-phenoxy-	93
12	4H-Pyran-4-one	86
13	2,6-Dimethoxyphenol	96
14	Pentanoic acid, 4-oxo-	86
17	2-Furancarboxylic acid	86
18	3-PYRIDINOL	86
20	2-Furancarboxaldehyde	91
22	Vanillin	92
24,25,30,31	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87
32	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	83
33,35	1,4,7,10,13-Pentaoxa cyclopentadecane	87
34	2-Bromo-3-methylphenyl dichloro arsine	90
36	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy clononadecane	90
37,38	Octaethylene glycol	86



Şekil 4.163 : HTC 19 deneyinden elde edilen katının su ekstraktının GC-MS kromatogramı (250°C – 150 mL saf su - 2 saat).

HTC işlemi sonucu sulu faz koyu renkli bir karışım olup etüvde su uzaklaştırıldıktan sonra koyu renkli kıvamlı bir sıvı elde edilmiştir. Genellikle asitler, alkoller, aldehitler, ketonlar, esterler, furfurallar ve fenolik bileşikler gibi bileşiklerden oluşmaktadır.

HTC işlemi sonucu süzülüp saf su berraklaşınca kadar yıkanmış örneklerden elde edilen katı karbonize ürün aseton ile yıkanarak diğer çözünen bileşenler sıvı faza alınmıştır.

Bu tez çalışmasında GC-MS cihazı ile analiz elde edilen bileşenler; aseton (çözücü), hekzan, furfural, bütanol, heksaoksasiklooktadekan, pentaoksasiklopentadekan, etanollü bileşikler, pentanoik asit, levulinik asit, oktetilen glikol, tetrasiyano pentan, propanal, heptaetilen glikol monododesil eter, vanilin, etanol, benzoik asit, fenol, siklo benzen'dir.

Yapılan literatür araştırmasında genel olarak biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında oluşan temel bileşikler aşağıda sıralanmıştır:

- Asetik asit
- Furfural
- 5-Hidroksimetilfurfural
- 2-Metoksifenol
- 1,2-Benzendiol
- 2-Metoksi-4-metilfenol
- 4-Etil-2-metoksifenol
- 2,6-Dimetoksifenol
- 4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit
- n-hekzadekanoik asit (palmitik asit)
- (Z, Z)-9,12-oktadekadienoik asit olarak sıralanabilir (Amadei et al., 2023).

Bu yapısal oluşum ve ayrışmalar biyokütlenin yapısındaki makromoleküllerin öncelikle hidroliz ile suda çözünebilen oligomer ve monomerlerine ayrışması ile başlamaktadır. Bu monomerler ve oligomerler de bozunmaya, tekrar olimerizasyona ya da fonksiyonel grup kaybına uğrayabilmektedirler. Selüloz yapısında bulunan glukoz monomerleri birbirlerine β -(1-4) glikozidik bağlarla bağlıdır. Bu bağlar güçlü molekül içi ve dışı hidrojen bağları oluşumuna ve kristal yapıya yol açmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçtaki su, hidrojen bağlı bu kristal yapıyı parçalayarak glukoz monomerlerinin oluşmasını sağlar. Selülozun parçalanması sonucunda glukozun yanında selülozun oligomerleri de oluşabilmektedir. Bu oligomerlerin bazıları hidroliz olup glukozla dönüşebilirken bazıları ise hidroliz olmayabilir. Glukozun hidrolizi hidrotermal ortamda çok hızlı bir şekilde gerçekleşir ve koşullara bağlı olarak asetik asit, asetaldehit, gliseraldehit, glikol aldehit, furfural türevleri gibi çok çeşitli ürünler oluşabilmektedir (Amadei et al., 2023).

Ksiloz, mannoz, glukoz, galaktoz gibi çok çeşitli şeker monomerlerinden meydana gelen hemiselüloz yan zincirlere de sahip olabilir. Karmaşık yapısı nedeniyle hemiselüloz, selüloz gibi kristal yapıya ve dirence sahip değildir. Bu nedenle hidroliz için çok daha elverişli olup, 180°C ve üstü sıcaklıklardaki suda kolaylıkla çözünebilmektedir. Hemiselülozdan gelen ksiloz suda piranoz halkası, füranoz halkası ya da açık zincirli yapıda bulunur. Ksilozun piranoz halkalı şeklinden furfural oluşabilirken, açık zincirli yapısından ise gliseraldehit, formik asit, laktik asit, asetol gibi bileşikler meydana gelebilmektedir.

Lignoselülozik materyallerin yapısında bulunan diğer bir bileşen olan lignin hemiselülozdan çok daha düzensiz yapıya ve yüksek molekül ağırlığına sahiptir (Peterson et al., 2008). Hidrotermal ortamdaki suyun yoğunluğu arttıkça hidrolizin artmasından dolayı ligninin daha düşük molekül ağırlıklı bileşenlerine parçalanması artar. Ligninin hidrotermal ortamda parçalanması sonucu genellikle fenolik bileşikler oluşur (Sasaki & Goto, 2008).

Su hem bir çözücü hem de bir tepken olarak davranırsa da aslında çoğu organik bileşik normal koşullar altında su ile etkileşmez. Ancak sıcaklık 250-350°C civarlarına ulaştığında bu eğilimde değişiklik meydana gelir ve su içerisindeki moleküller kimyasal tepkimelere katılır. Hammadde yapısında çapraz bağlı ester grupları, benzil aril eterleri, oksijen, hidrojen, sülfür bağlı sikloheksil fenil bileşikleri, benzonitriller, piridinkarbonitriller, benzamitler gibi çoğu bileşikler termal olarak reaktif olmasa da sıcaklık 250°C civarına gelmeye başladığında tepkimeye girebilme özelliğine sahip olurlar. Oksijen, sülfür ve azot bağlı sikloheksil fenil bileşikleri bu sıcaklıkta fenol, tiyofenol, anilin ile birlikte metilsiklopenten oluşturmak üzere ayrılacak hale geçerken, benzonitriller, piridinkarbonitriller, benzamitler ve piridinkarboksamitler de amonyum karboksilatlarla hızlıca hidroliz olabirler (Y. Zhang, 2010).

Hidrotermal sıvılaştırma sonucunda elde edilen ürünler pirolizle kıyaslandığında daha düşük oksijen içeriğine ve dolayısıyla daha yüksek ısı değere sahiptir (Huber et al., 2006). Reaksiyon süresi, sıcaklık, basınç, biyokütle parçacıklarının boyutu, katalizör kullanımı, tepkime ortamı gibi çok çeşitli etmenler elde edilen biyoyağların verim ve bileşimine etki eder. Genel olarak 250-350°C’de gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırmada yaklaşık 300-350°C sıcaklıklara kadar biyoyağ veriminde artış olurken, daha yüksek sıcaklıklarda gaz ürün verimi artar. Diğer bir önemli etmen ise kullanılan biyokütlenin çeşididir. Kullanılan biyokütlenin yapısındaki bileşenlere bağlı olarak elde edilen biyoyağ bileşimi değişiklik göstermektedir (Ramos et al., 2022).

Hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan ürünlerden hidroksimetilfurfural veya 5-(hidroksimetil)furfural (HMF) biyo-tabanlı ürünler için endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Özellikle plastik monomerleri, çözücü ve yakıtlar gibi önemli uygulama alanları olan kimyasalların başlangıç maddesi olarak kullanılır. Genellikle 6 C’lu şekerlerin dehidrasyonu sonucu oluşmaktadır (Ståhlberg et al., 2011). Hidroksimetilfurfural’ın dehidrasyonla oluşumu yan reaksiyonlardan dolayı karışık bir işlemdir.

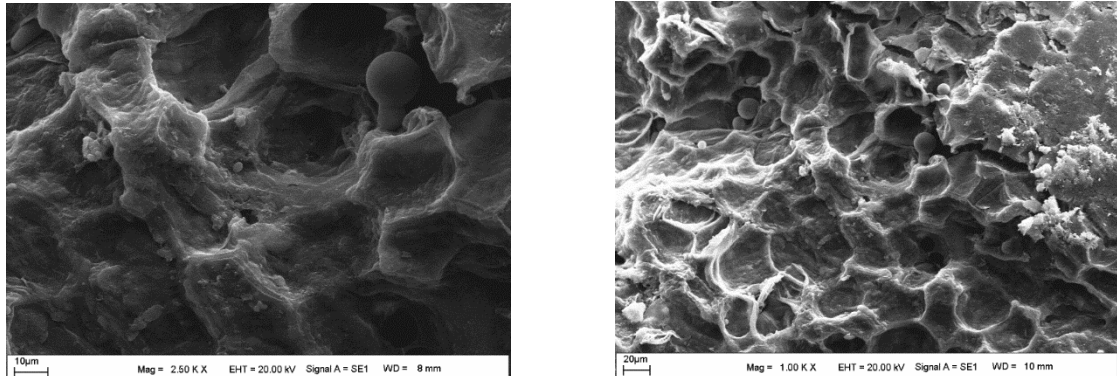
5-(Hidroksimetil)furfural sadece biyoyakıt üretiminde kullanılan dimetilfuran gibi bileşiklerin eldesinde değil aynı zamanda levülinik asit, 2,5-furandikarboksilik asit, 2,5-diformilfuran, dihidroksimetilfuran ve 5-hidroksi-4-keto-2-pentenoik asit gibi önemli bileşiklerin eldesinde de kullanılmaktadır (Rosatella et al., 2011).

HTC işlemlerinde su fazına geçen ve HTC karbonize katının aseton ekstraktına geçen ürünlerin GC-MS sonuçları büyük oranda benzerlik göstermektedir. Bu durum beklenen bir sonuç olup 250°C sıcaklıkta 150 ml su ortamında kapalı sistem olduğundan katı maddelerin parçalanmasını değiştirebilecek basıncında sabit kalması olasıdır.

4.3.4 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon katı ürün SEM analiz bulguları

SEM görüntüleri HTC'lerin morfolojisinin farklı sıcaklık ve sürelerde değişimlerini anlamamıza yardımcı olmuştur. Lignoselülozik biyokütlenin kompleks yapısı ve hidrotermal ortamda farklı bozunma ürünlerine parçalanmaları elde edilen HTC'lerin heterojen bir morfolojiye sahip olmasına yol açmıştır.

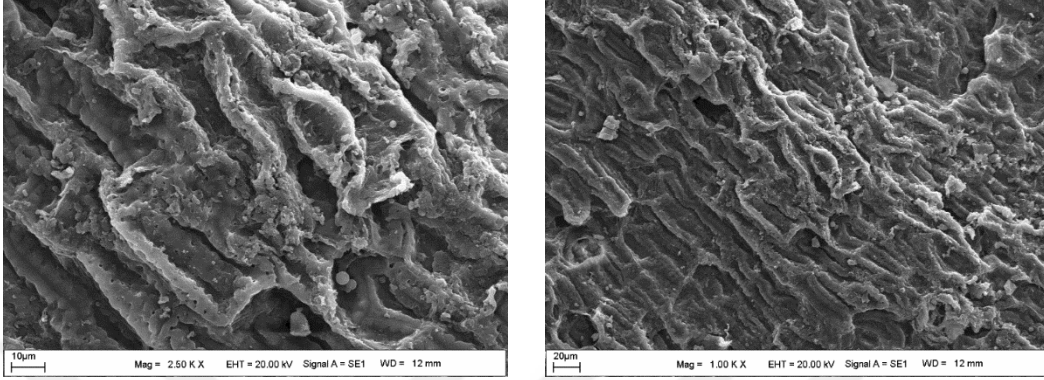
Şekil 4.164'deki HTC 0 kodlu (200°C, 150 mL saf su, 2 saat) SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde, yüksek büyütmede oyuk ya da karbon kürelerin oluşmaya başladığı homojen yapılar görülmektedir. Tüm gözenekler benzer simetrik yapıdadır.



Şekil 4.164 : HTC 0 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

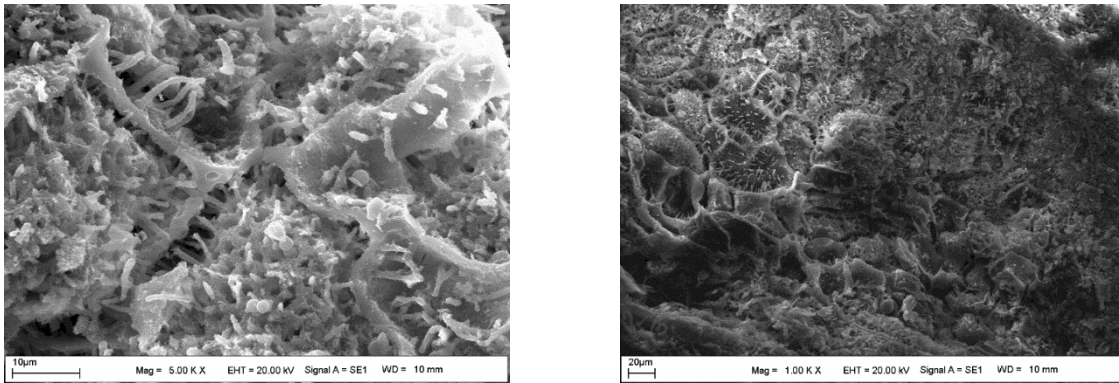
Şekil 4.165'de verilen HTC 1 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) katı ürün görüntüsü incelendiğinde, biyokütle yapısındaki selüloz güçlü bir polimer olduğundan bozunmaya karşı direnç gösterir, elde edilen HTC yüzeylerinin düzensiz olmasına yol açar. Lignoselülozik biyokütle, düşük sıcaklıklarda ($T < 175^{\circ}\text{C}$) herhangi bir yapısal bozulmaya uğramaz ve lifli yapı büyük ölçüde muhafaza edilir. Biyokütle daha yüksek sıcaklıklarda hidrotermal olarak işlem gördüğünde, bozulmaya başlar ve küresel parçacıklar meydana

gelir. Şekil 4.201’de lifli yapının büyük oranda korunduğu görülürken az da olsa küresel yapıların kayısı çekirdeği kabuğu üzerinde olduğu gözlemlenmektedir. Ancak, biyokütlenin doğal makro yapısı, küresel parçacıkların oluşmaya başlamasından sonra da korunmuştur.



Şekil 4.165 : HTC 1 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

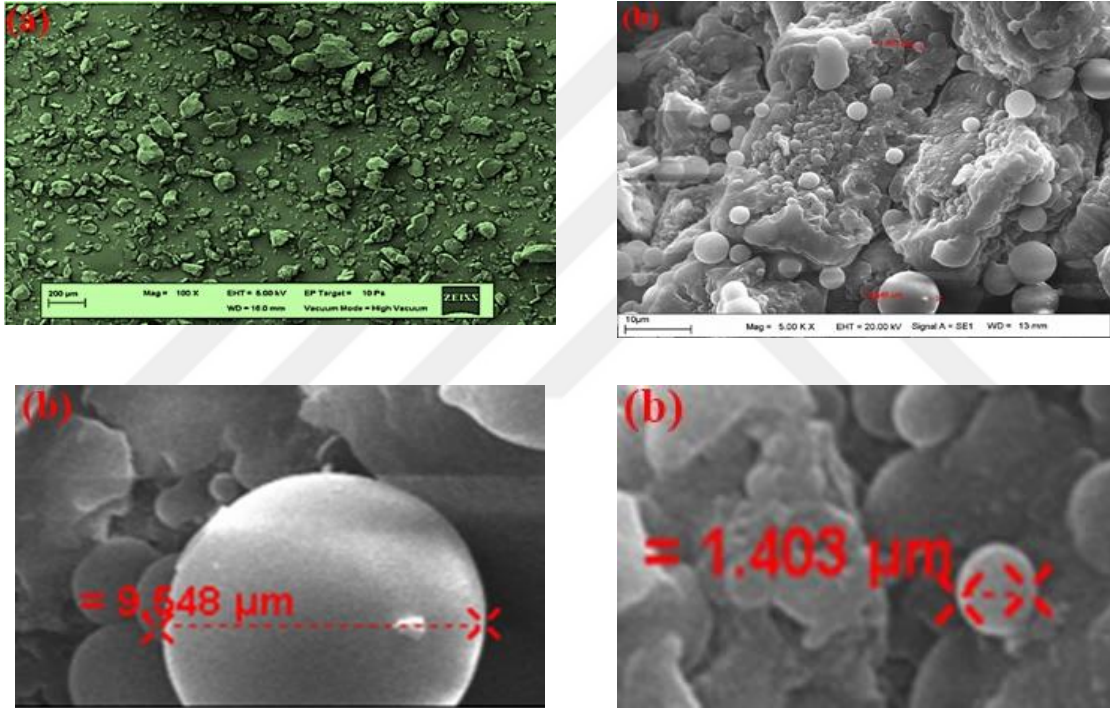
Şekil 4.166’da verilen görüntülerde HTC 2 kodlu (250°C - 150 mL saf su – 6 saat) kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer atıklar beraber HTC işlemine tabii tutulduğunda lifli yapıların halen mevcut olduğu görülmektedir. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Hammaddelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, hidrotermal işlem sonrası numunenin yüzey morfolojisi değişmiştir.



Şekil 4.166 : HTC 2 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

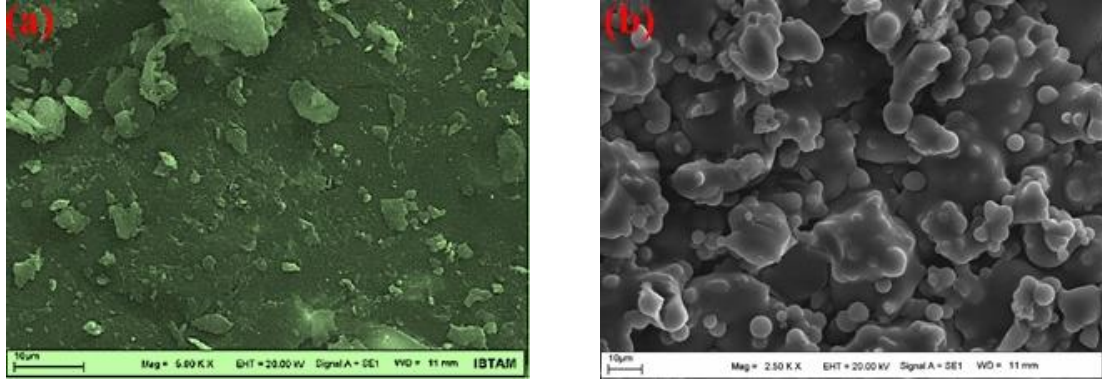
Ham öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü (Şekil 4.167(a)) incelendiğinde, toz partiküllerin değişken geometrik yapıda olduğu görülmektedir. Tanelerin Şekil 4.167'de görüldüğü gibi uç kısımları inceleyerek sivri bir çapraşık (grift) yapıya dönüştüğü gözlenmektedir. Ana matris pürüzsüz bir yüzey kalitesindedir. Ancak ana matris

yüzeyinde küçük parçacıkların olduğu ve bu parçacıkların birleşik durumda olduğu görülmektedir. Bu nedenle bileşik durumdaki küçük parçacıklar tanelerin pürüzlülüğünü artırmakta ve daha girintili bir yapı oluşturmaktadır. Genel olarak küçük tanelerin iri tanelere göre daha yassı olduğu izlenmektedir. Şekil 4.167(b)'de görülen HTC 3 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) KÇK'ya ait HTC'lerde mikroküreler belirgin bir şekilde gözlenmektedir. 1.403 ile 9.548 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar yüzeyde rasgele yer almaktadır. Örneğin toplam yüzeyi heterojen kürelerden oluşmuştur. Önceki çalışmalar, küresel karbonların parçacık boyutlarının kullanılan hammaddenin türüne ve hidrotermal işlemin koşullarına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir (Liu et al., 2013; Y. Shen, 2020b; Titirici et al., 2012).



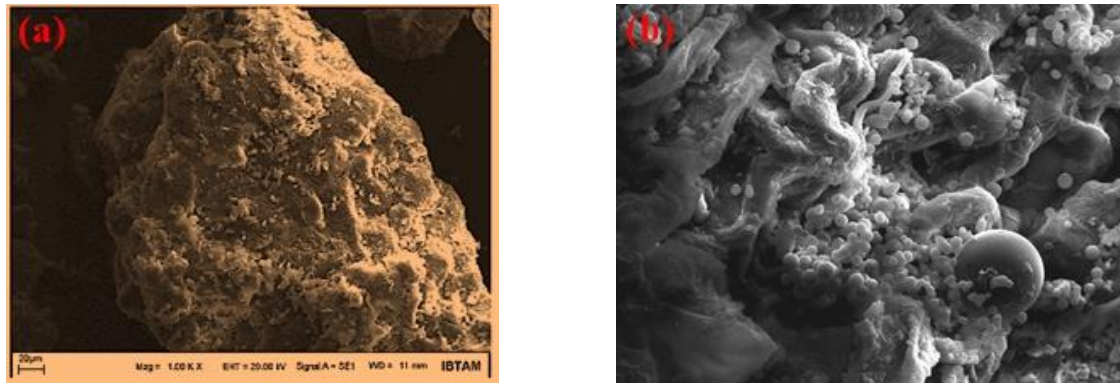
Şekil 4.167 : (a) Ham öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu SEM görüntüsü, (b) HTC 3 kodlu kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.168(a) incelendiğinde atık lignoselülozik bir biyokütle olan Antep fıstığı kabuğunun SEM görüntüleri görülmektedir. Hammaddenin yüzeyi bozulmamış heterojen tipik bir lignoselülozik biyokütle yüzey morfolojisine sahiptir. Şekil 4.168(b) incelendiğinde HTC 4 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) AFK'nın hidrotermal karbonizasyonu ile karbon kürelerin oluşumu gözlenmiştir. Tamamen küresel bir görünüm söz konusu olmadığından oluşum tamamlanamamıştır.



Şekil 4.168 : (a) Ham Antep fıstığı kabuğu SEM görüntüsü, (b) HTC 4 kodlu antep fıstığı kabuğunun SEM görüntüsü.

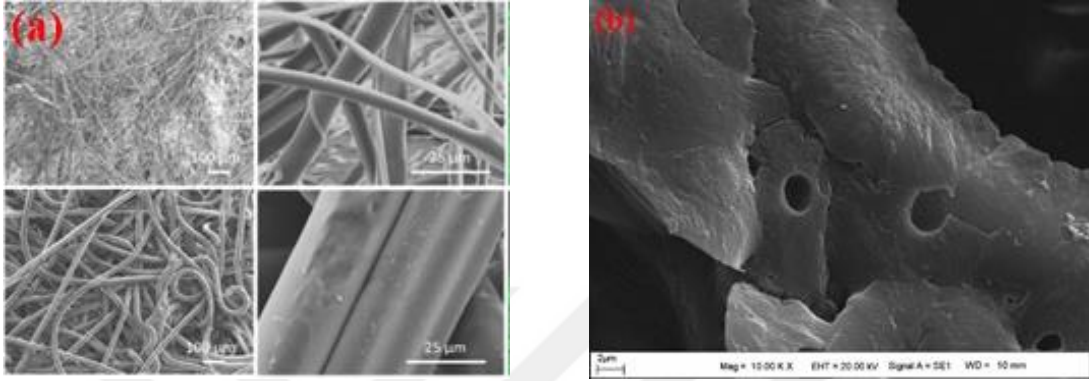
Şekil 4.169(a) incelendiğinde ham şeftali çekirdeği kabuğuna ait SEM görüntüsü değerlendirildiğinde heterojen bir karakterde olan yüzeyin kısmen küresel gözeneklere, kısmen de silindirik ve kompakt oluşumlara sahip olduğu belirtilebilir. Şekil 4.169(b) incelendiğinde HTC 5 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) şeftali çekirdeği kabuğunun lignoselülozik yapısı, lifli yapıları açıkça görmemize neden olmuştur. Hidrotermal işlem uygulandıktan sonra bu yapıların yerini küresel gözenekli yapılar almaya başlamıştır. Bu aşamada selülozik ağın tamamen bozulmadığı ve selülozun karbona dönüşmeye başlaması ile gözenekli yapının gelişmeye başladığı gözlemlenmiş ve literatürde rapor edilen sonuçlara uygun olduğu görülmüştür (Jain et al., 2016).



Şekil 4.169 : (a) Ham şeftali çekirdeği kabuğu SEM görüntüsü, (b) HTC 5 kodlu şeftali çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü.

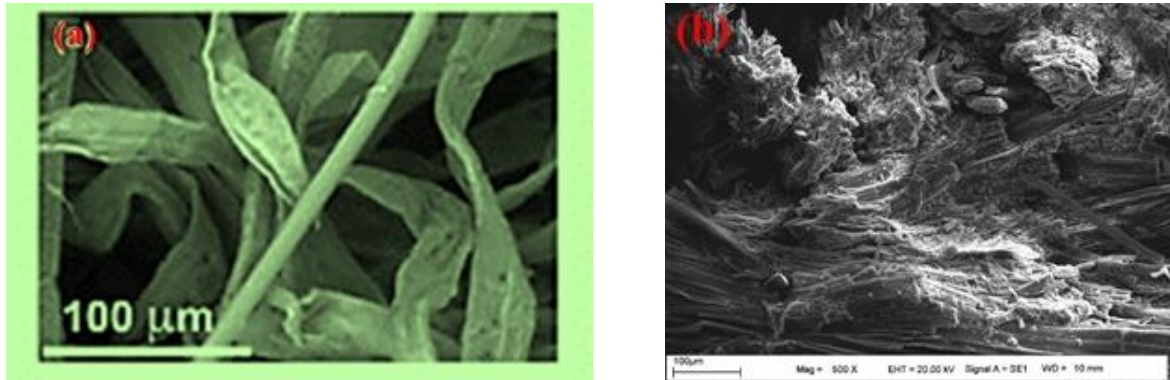
Şekil 4.170(a) incelendiğinde işlem görmemiş maske PE (polietilen) ve PP (polipropilen) yapıdadır. Katmanlar incelendiğinde fiber yapılar görülmektedir. İlk katman, yaklaşık 400 µm kalınlığındadır, çapı ~1–10 µm aralığında olan ve %100 karbon olan polipropilen mikro liflerden oluşur. İkinci katman, 1–10 µm aralığında bir çapa ve %100 karbona sahip polipropilen mikro liflerden oluşan, yaklaşık 200 µm kalınlığındadır. İç tabaka

yaklaşık 30 µm çapında ve C/O oranı (76.3)/(23.7) olan polyester mikro liflerden oluşan yaklaşık 200 µm kalınlığındadır (Stackhouse et al., 2021). HTC 7 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) maskeye ait görüntü (Şekil 4.170(b)) incelendiğinde hidrotermal işlem sonrası katmanlardaki fiber yapıların yerini gözenekler almıştır. Yapı büyük oranda değişmiştir.



Şekil 4.170 : (a) Ham maske SEM görüntüsü, (b) HTC 7 kodlu maskeye ait SEM görüntüsü.

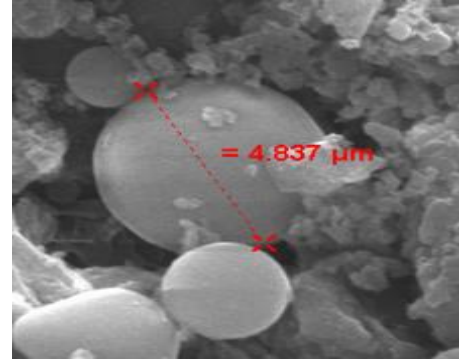
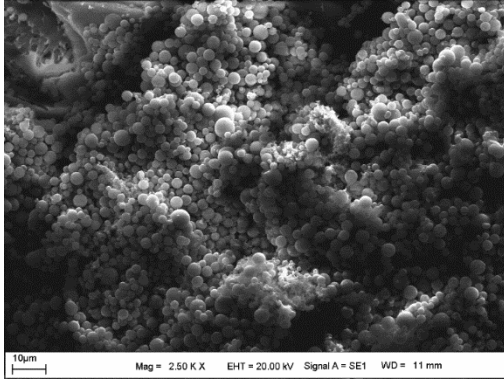
Ham ıslak mendile ait SEM görüntüsünde (Şekil 4.171(a)) PET ve selülozdan oluşan fiber yapılar bulunmaktadır. Fakat HTC 8 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) 250°C’de hidrotermal karbonize katı ürün olan ıslak mendilin yapısı değişmeye başlamıştır. Burada fiber yapılar bozunmuştur.



Şekil 4.171 : (a) Ham ıslak mendile ait SEM görüntüsü, HTC 8 kodlu ıslak mendile ait SEM görüntüsü.

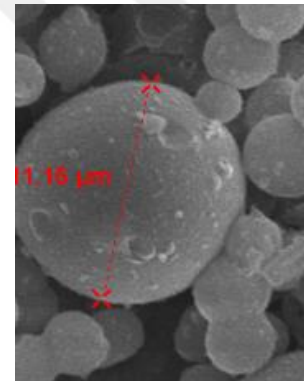
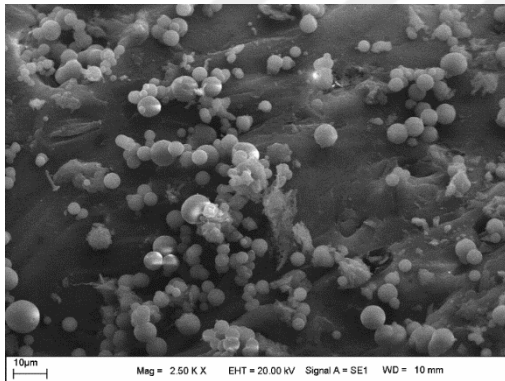
Şekil 4.172’de HTC 9 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) karışıma ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde 625.3 nm ile 4.837 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar

yüzeyde düzenli yer almaktadır. Hidrochar karışımının toplam yüzeyi heterojen kürelerden oluşmuştur.



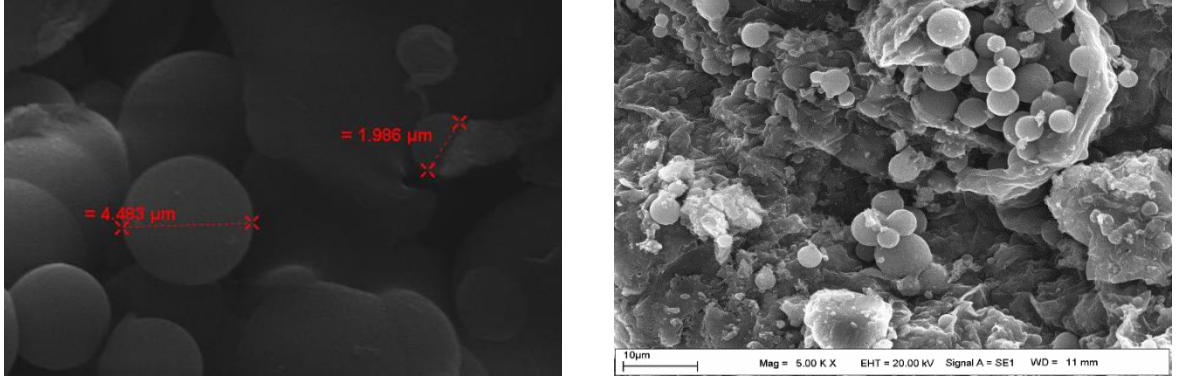
Şekil 4.172 : HTC 9 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.173'de HTC 10 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) karışıma ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde 1.322 ile 11.15 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar yüzeyde rasgele yer almaktadır. Örneğin toplam yüzeyi heterojen kürelerden oluşmuştur.



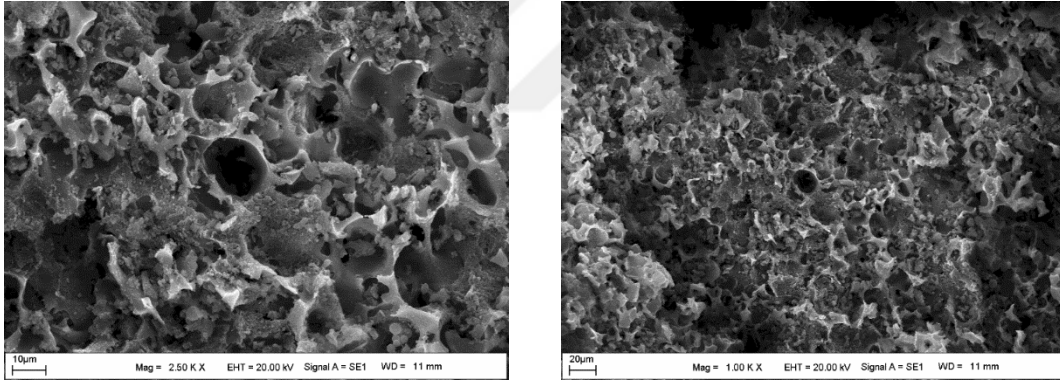
Şekil 4.173 : HTC 10 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.174'de HTC 11 kodlu (250°C – 150 mL saf su - 2 saat) karışıma ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde 1.986 ile 4.483 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar yüzeyde düzenli yer almaktadır. Örneğin toplam yüzeyi heterojen kürelerden oluşmuştur. Lignoselülozik biyokütle, düşük sıcaklıklarda ($T < 175^{\circ}\text{C}$) herhangi bir yapısal bozulmaya uğramaz ve lifli yapı büyük ölçüde muhafaza edilir. Biyokütle daha yüksek sıcaklıklarda hidrotermal olarak işlem gördüğünde, bozulmaya başlar ve küresel parçacıklar meydana gelir. Burada yapının büyük oranda değiştiği görülürken küresel yapıların oluştuğu gözlemlenmektedir.



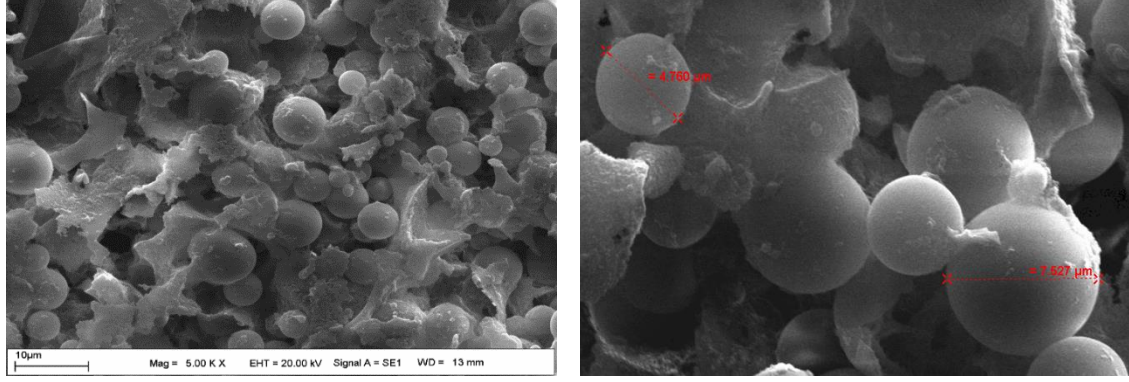
Şekil 4.174 : HTC 11 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.175’de verilen, HTC 12 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımının hidrotermal karbonizasyon sırasında ısıl bozundurma ile ürünün yapısı büyük ölçüde bozundurulmuş, fonksiyonel grupların pek çoğu yapıdan uzaklaştırılmış, uçucu maddelerin büyük bir kısmı da yapıdan uzaklaşarak gözenekli bir yapı elde edilmiştir.



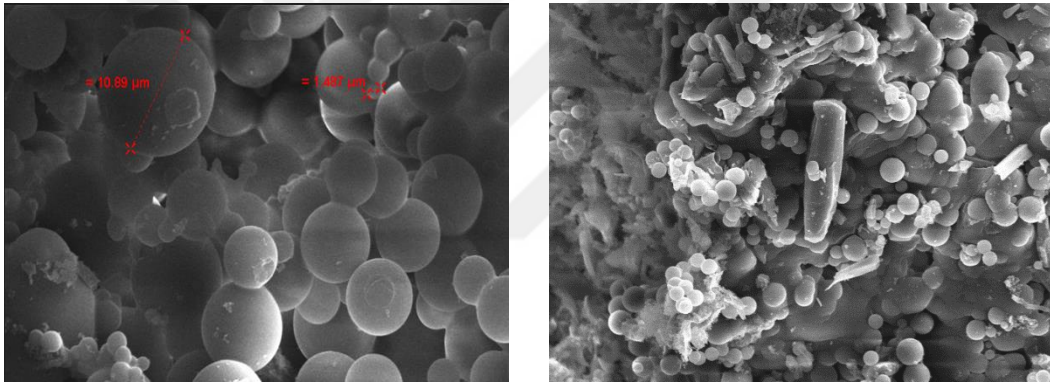
Şekil 4.175 : HTC 12 kodlu antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.176’da verilen görüntülerde, HTC 13 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) antep fıstığı kabuğu ile maske karışımının 4.760 ile 7.527 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar yüzeyde düzenli yer almaktadır. Örneğin toplam yüzeyi heterojen kürelerden oluşmuştur.



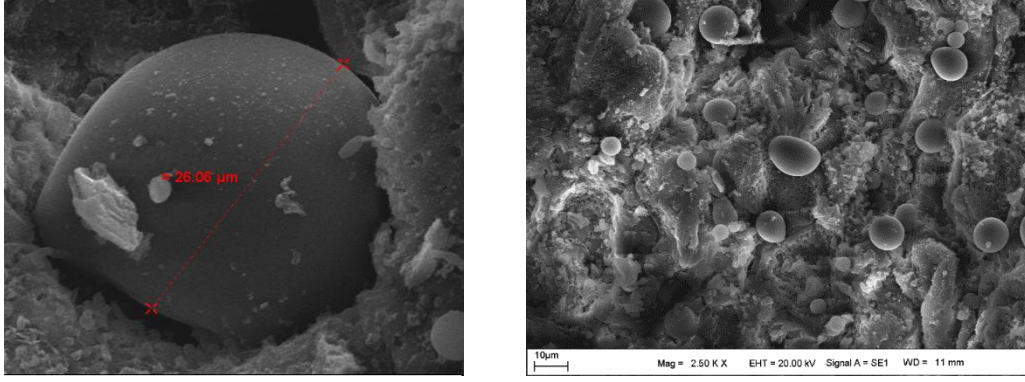
Şekil 4.176 : HTC 13 kodlu antep fıstığı kabuğu ile maske karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.177’de verilen HTC 14 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımının 250°C’de elde edilen hidrocharlarında, 1.487 - 10.89 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir.



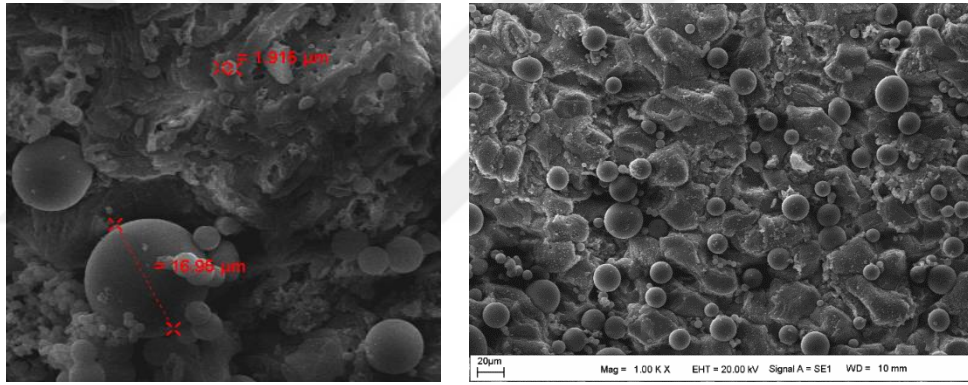
Şekil 4.177 : HTC 14 kodlu antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.178’de HTC 15 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımında şeftali çekirdeği kabuğu tamamen bozunmaya uğramadığından dolayı lignoselülozik yapı korunmuştur. 908.4 nm ile 26.06 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar yüzeyde yer almaktadır. Örneğin toplam yüzeyi heterojen kürelerden oluşmuştur.



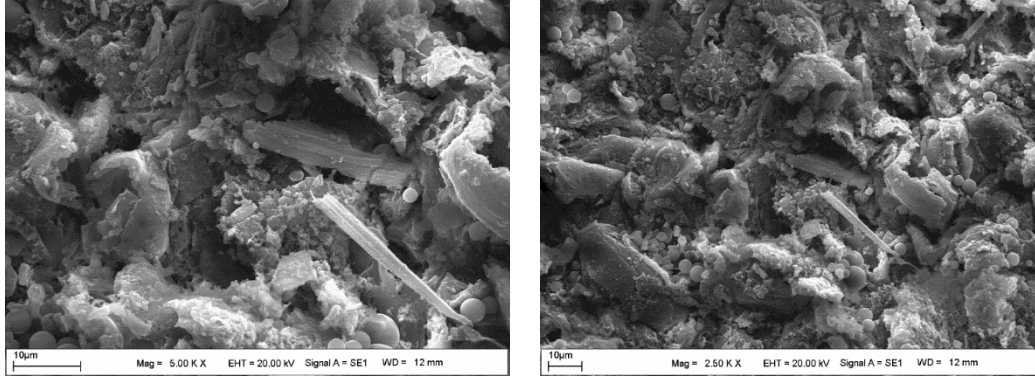
Şekil 4.178 : HTC 15 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.179’da verilen HTC 16 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ait 1.915 ile 16.95 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar yüzeyde yer almaktadır.



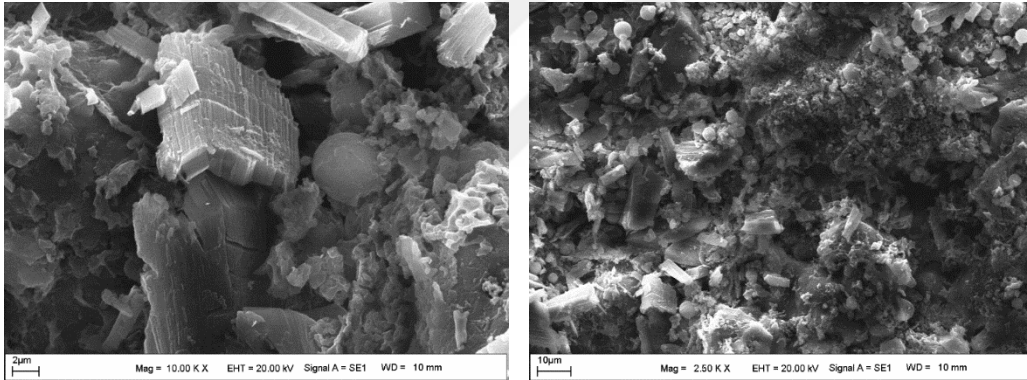
Şekil 4.179 : HTC 16 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.180’de verilen HTC 17 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü incelendiğinde, küresel karbon yapıların oluştuğu görülmektedir.



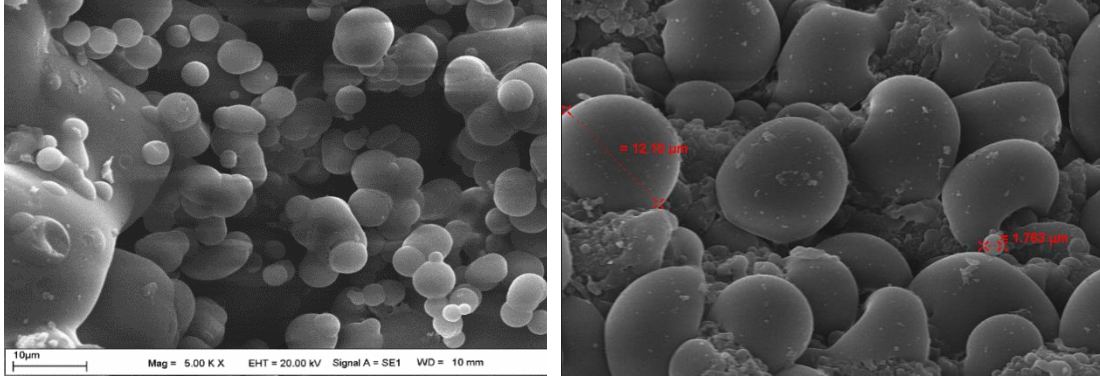
Şekil 4.180 : HTC 17 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.181’de verilen HTC 18 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) şeftali çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü incelendiğinde, yine yapıdaki küresel karbon yapıların varlığı söz konusudur. Yapı büyük oranda değişime uğramıştır.



Şekil 4.181 : HTC 18 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

Şekil 4.182’de HTC 19 kodlu (250°C - 150 mL saf su - 2 saat) antep fıstığı kabuğu ile polimer karışımı incelendiğinde 1.763 ile 12.10 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar yüzeyde yer almaktadır. Genel olarak daha yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri ile küresel karbonların daha homojen hale geldiği ve çapının arttığı belirlenmiştir.

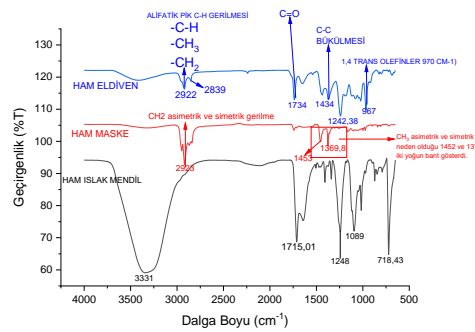


Şekil 4.182 : HTC 19 kodlu antep fıstığı kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün SEM görüntüsü.

HTC karbonize katı örneklerinin SEM fotoğraflarında gözlenen küresel tanecikler lignin yapısal birimlere ait olup selülozik yapının hidrotermal bozunmasında önce selüloz ve hemiselüloz yapıların ayrıldığı lignin yapının suda çözünmediği için katı yağıyı oluşturduğu ifade edilebilir. Bu sonuç literatür ile tamamen uyumludur (B. Wang et al., 2018).

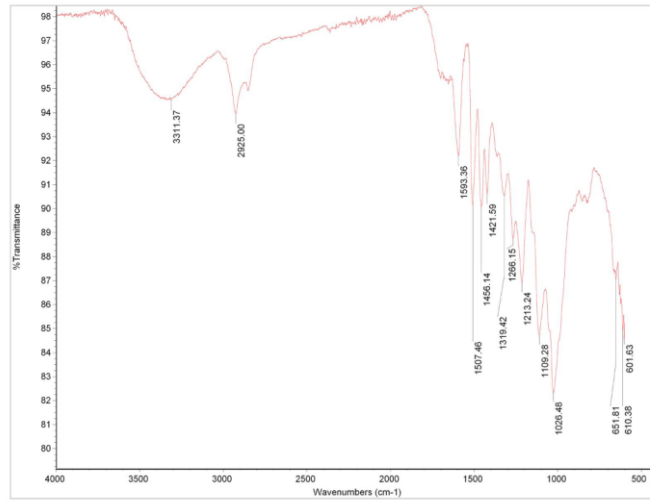
4.3.5 Biyokütle, atık polimer ve biyokütle-polimer karışımlarının hidrotermal karbonizasyon katı ürün FT-IR analiz bulguları

Hammadde olarak kullanılan atık polimer türlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.183’de verilmiştir. Şekil 4.183’de verilen ham eldiven FT-IR spektrumu incelendiğinde $2922-2839\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H gerilmesi, 1734 cm^{-1} ’de C=O, 1434 cm^{-1} ’de C-C bükülmesi, 967 cm^{-1} ’de 1,4 trans olefin pikleri belirlenmiştir. Ham maske örneğine ait 2923 cm^{-1} ’de asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi, 1453 ve 1389 cm^{-1} ’de asimetrik ve simetrik CH_3 bandı görülmektedir. Ham ıslak mendil örneğine ait 3331 cm^{-1} ’de geniş ve yayvan pik $-\text{OH}$, 1715 cm^{-1} ’de C=O, 1248 cm^{-1} ’de C-O gerilmesi, 1089 cm^{-1} ’de ikincil alkollerden kaynaklanan C-O gerilmesi görülmektedir.



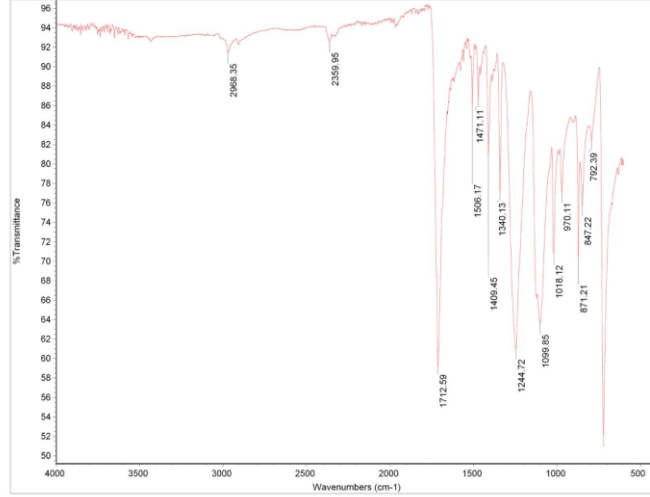
Şekil 4.183 : Eldiven, maske ve ıslak mendile ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.184’de verilen HTC 0 kodlu (200°C, 150 mL saf su, 2 saat) kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer karışımlarının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları incelendiğinde, temel piklerden biri 3600-3200 cm^{-1} aralığında tespit edilen hidroksil, fenol, karboksil gibi gruplara ait O-H gerilme titreşimlerine aittir. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Alifatik CH_3 ve CH_2 ’deki C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2870-2960 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Aromatik C=C gruplarının varlığı 1500-1600 cm^{-1} aralığındaki piklerden anlaşılmaktadır. 1100 cm^{-1} civarındaki pik C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelir.



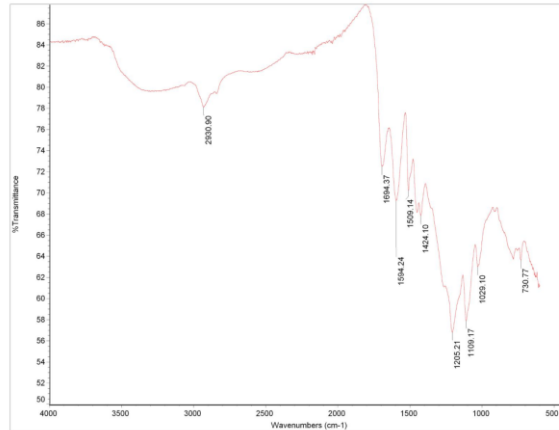
Şekil 4.184 : HTC 0 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.185’de incelendiğinde, kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonizasyonu (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen karbonize katı ürününe ait spektrumunda, 3000-2900 cm^{-1} aralığındaki geniş yayvan pik alifatik O-H (hidroksil, fenol, karboksil gibi) gerilme titreşimlerine aittir. 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki pikler esterlerden gelen C-O titreşimlerine karşılık gelir. 1100-1300 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pik fenoller ve alifatik alkoller ifade eden O-H bükülmesine aittir. 1750-1700 cm^{-1} aralığındaki pik ise karbonil gruplarını (C=O) temsil etmektedir.



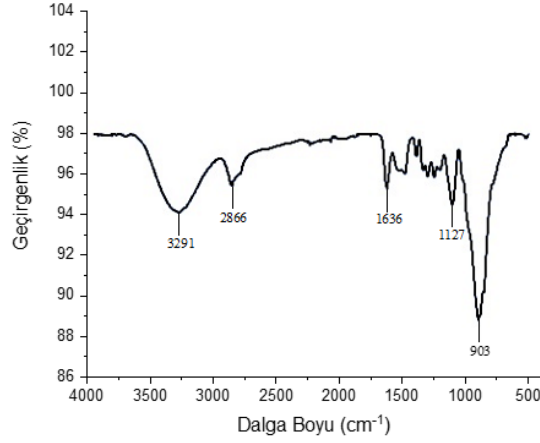
Şekil 4.185 : HTC 1 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.186 incelendiğinde, kayısı çekirdeği kabuğu ile atık polimerlerin birlikte hidrotermal karbonizasyonu (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 6 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, 3000-2800 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} arasındaki pikler sırasıyla alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu piklerin hammadde ve HTC'lerde bulunması alifatik yapıların muhafaza edildiğini göstermektedir. 1650-1700 cm^{-1} aralığındaki pikler, selüloz veya lignin yapısındaki C-O gerilme titreşimlerini tanımlarken, 1650 ve 1450 cm^{-1} arasındaki pikler, ligninin aromatik halkaların C=C titreşimlerini temsil eder. HTC oluşu sırasında selüloz ve ligninin parçalanması ile bu piklerin şiddetlerinde değişiklikler meydana gelir. 825-660 cm^{-1} 'deki pikler (C-H aromatik titreşimler), karbonlaşma esnasında aromatik karakterde bir artış olduğunu düşündürmektedir.



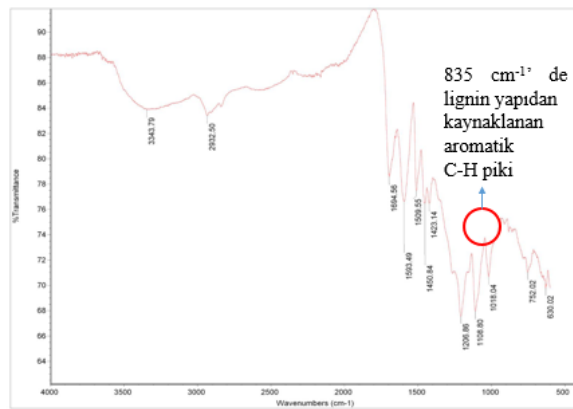
Şekil 4.186 : HTC 2 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile polimer karışımının birlikte hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.187 incelendiğinde kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3200-3400 cm^{-1} 'de O-H gerilim titreşimleri, 2850-2950 cm^{-1} aralığında alifatik CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilim titreşim bantları gözlenmiştir. 1300-900 cm^{-1} arasındaki pikler ise alkol ve fenollerden dolayıdır.



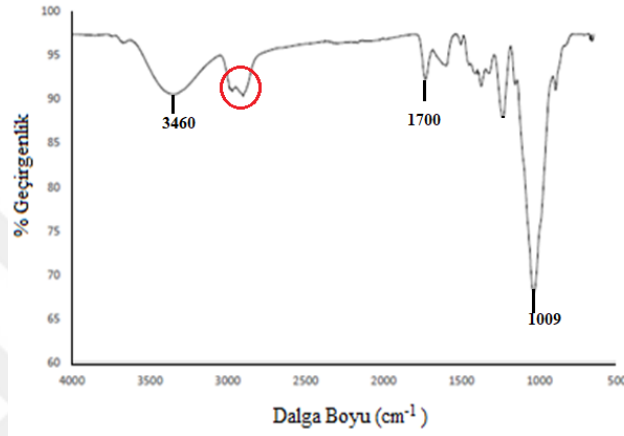
Şekil 4.187 : Ham kayısı çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumu.

Şekil 4.188 incelendiğinde, kayısı çekirdeği kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, temel piklerden biri 3600-3200 cm^{-1} aralığında tespit edilen hidroksil, fenol, karboksil gibi gruplara ait O-H gerilme titreşimlerine aittir. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Alifatik CH_3 ve CH_2 'deki C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2870-2960 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. 1650 ve 1450 cm^{-1} arasındaki pikler, ligninin aromatik halkaların C=C titreşimlerini temsil eder. 835 cm^{-1} 'deki küçük pik aromatik düzlem dışı C-H deformasyonuna aittir.



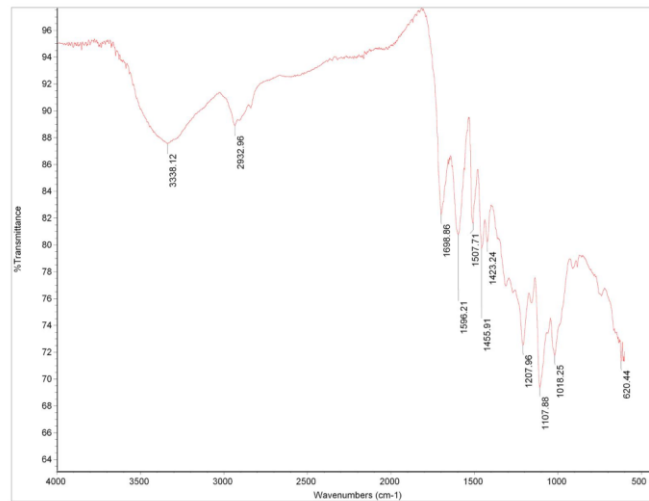
Şekil 4.188 : HTC 3 kodlu kayısı çekirdeği kabuğuna ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.189’da verilen işlem görmemiş antep fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumunda, biyokütlede bulunan 3200-3500 cm^{-1} aralığındaki pikler -OH pikleri olup yapıda bulunan fenol ve alkol kaynaklıdır. 1600-1700 cm^{-1} aralığındaki pikler C=O pikleri olup yapıda bulunan asetil/aldehit gruplarından kaynaklıdır. 1511 cm^{-1} C=C ligninin aromatik halkadaki titreşim gerilmesi, 1640 cm^{-1} C=O ligninin konjuge karbonildeki titreşim gerilmesi, 1730 cm^{-1} C=O hemiselülozun gerilmesi, 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki pikler C-O pikleri olup yapıda ester, anhidrit, alkol, fenol gruplarından kaynaklıdır.



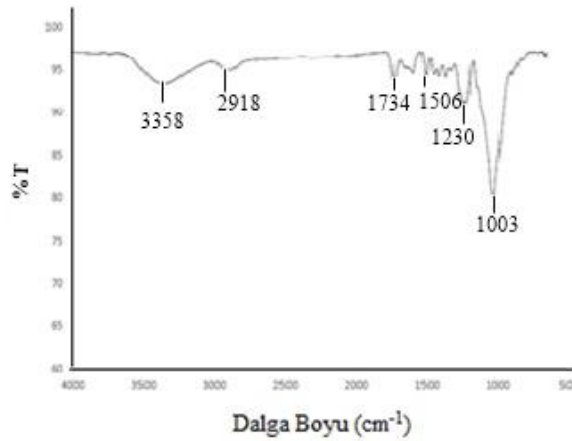
Şekil 4.189 : Ham antep fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.190 incelendiğinde, antep fıstığı kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, alifatik CH_3 ve CH_2 ’deki C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2870-2960 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.



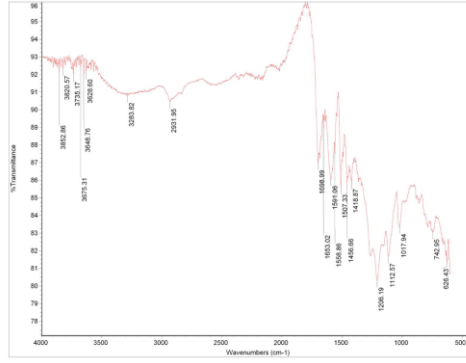
Şekil 4.190 : HTC 4 kodlu antep fıstığı kabuğuna ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.191’de verilen işlem görmemiş şeftali çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumunda, 3358 cm^{-1} ’de bulunan pik hidroksil piki olup O-H gerilimi ile ilişkilidir. Bu pik hammadde üzerindeki nem miktarından kaynaklanabileceği gibi, alkol ve fenollerden meydana gelen O-H gerilimleri $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik verdiği için, şeftali çekirdeği kabuğunda alkol ve/veya fenol içerdiğinden söz edilebilir. Bu gruplar genellikle yapıda bulunan selülozdan meydana gelen O-H gerilimi ile ilişkilidir. 1734 cm^{-1} dalga boyunda bulunan gözlenen pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını gösterir. 1506 görülen pik ise lignin yapısındaki aromatik iskelet titreşimlerinden kaynaklanıyor. Bunun yanında 1230 cm^{-1} ’de gözlenen pik metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesi ile oluşan pikler olup, metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder. $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölge genel olarak C-O geriliminden meydana gelmekte olup ester, anhidrit, alkol, fenol gruplarından kaynaklanıyor olabilir.



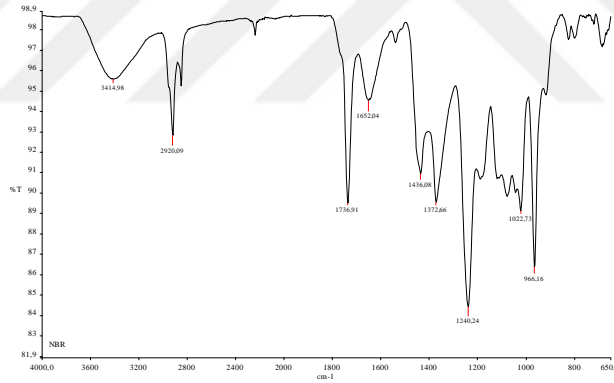
Şekil 4.191 : Ham şeftali çekirdeği kabuğuna ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.192 incelendiğinde, şeftali çekirdeği kabuğuna ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumda, $3700\text{-}3584\text{ cm}^{-1}$ ’deki O-H gerilmesi selüloz, 2931 cm^{-1} ’de C-H gerilmesi, $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ ’de C=O gerilmesi, 1456 cm^{-1} ’de C-H bükülmesi, 1200 cm^{-1} ’de C-O gerilmesi ve $1124\text{-}1087\text{ cm}^{-1}$ ’de ikincil alkollerden kaynaklanan C-O gerilmesi tespit edilmiştir.



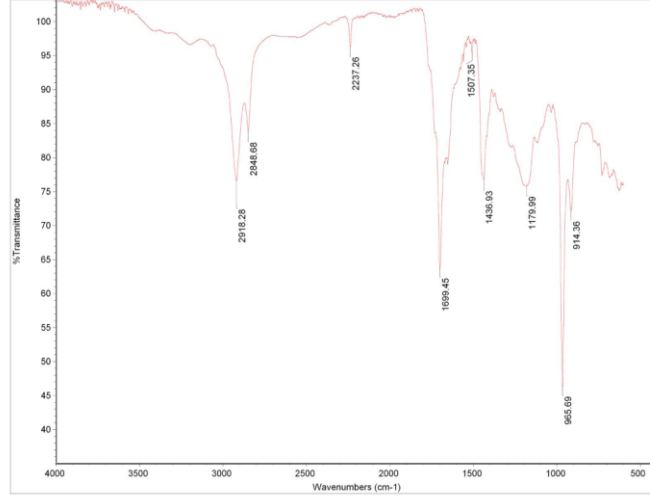
Şekil 4.192 : HTC 5 kodlu şeftali çekirdeği kabuğuna ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.193’de verilen nitril bütadien kauçuk yapıdaki eldivene ait spektrumda, 3414 cm^{-1} ’de yapıdaki hidroksil piki ve $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki alkol/fenol O-H titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir. 2920 cm^{-1} ’de orta şiddette 2 keskin pik alifatik C-H, 1736 cm^{-1} ’de C=O ve 1652 cm^{-1} ’de zayıf ve orta şiddette keskin pikler C=C ile C=N ile ilişkilendirilmiştir. 1436 cm^{-1} ’de orta şiddette aromatik iskelet titreşimi C-H, 1372 cm^{-1} ’de orta şiddette C-O ve C-N, 1240 cm^{-1} ’de C-O den kaynaklanmaktadır.



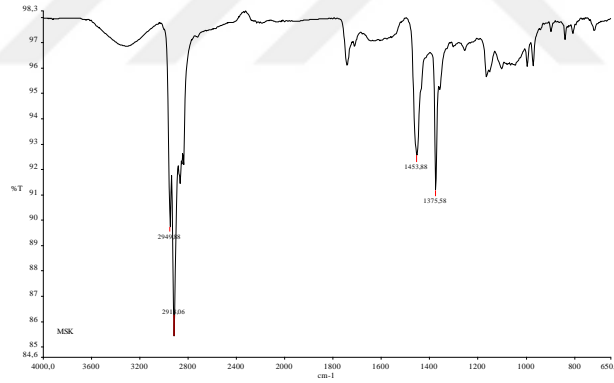
Şekil 4.193 : Ham eldivene ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.194 incelendiğinde, eldivenin hidrotermal karbonizasyonu (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, nitril bütadien kauçuk yapıdaki $2918\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ ’de C-H gerilmesi, 2237 cm^{-1} ’de nitrilden kaynaklanan $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi, 1699 cm^{-1} ’de C=O gerilmesi, 1507 cm^{-1} ’de N-O gerilmesi, 1436 cm^{-1} ’de C-H bükülmesi, 965 cm^{-1} ’de C=C bükülmesi ile ilişkilendirilmiştir.



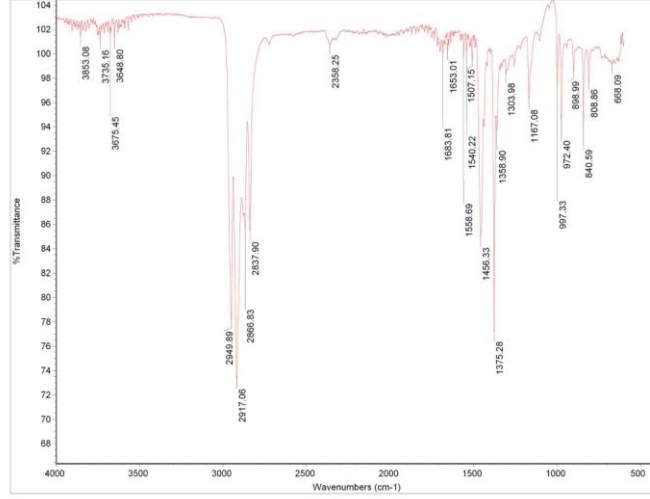
Şekil 4.194 : HTC 6 kodlu eldivene ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Maske polietilen (PE) ve polipropilen (PP) yapıdadır. Şekil 4.195’de ham maskeye ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, yaklaşık 2950 ve 2912 cm^{-1} ’de 2 adet keskin ve şiddetli pik CH_2 asimetrik germe, 1453 eğilme deformasyonu, 1375 CH_3 simetrik deformasyon ile ilişkilendirilmiştir.



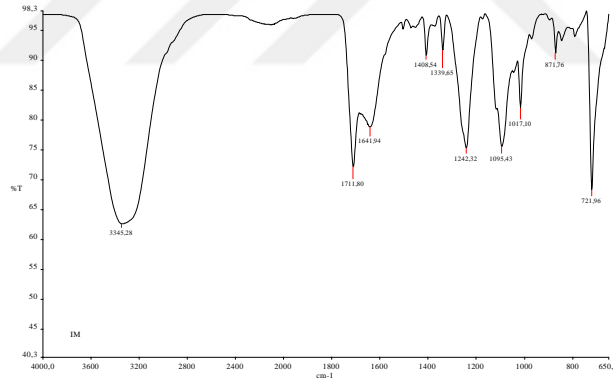
Şekil 4.195 : Ham maskeye ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.196’da verilen maskeye ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, 3700-3584 cm^{-1} ’de O-H gerilmesi, 3000-2800 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1456 ve 1376 cm^{-1} ’de simetrik CH_3 bağlanması, 996 ve 973 cm^{-1} ’de CH_3 salınımı ve C-C gerilmesi, 840 cm^{-1} ’de CH_3 salınımı ve C-H gerilmesi, 808 cm^{-1} ’de C-C gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir.



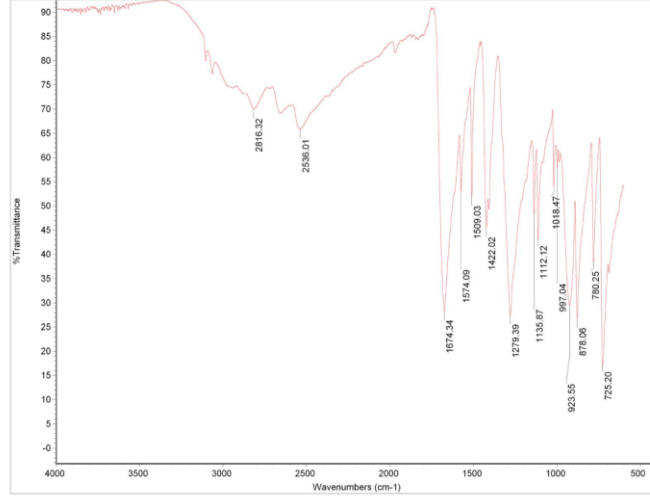
Şekil 4.196 : HTC 7 kodlu maskeye ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.197’de verilen polietilen tereftalat yapıdaki ıslak mendile ait FT-IR spektrumunda, 3345 cm^{-1} ’de geniş ve yayvan pik yapıdaki hidroksil piki, 1715 , 1242 , 1095 , 871 , ve 721 cm^{-1} , ketonlar $\text{C}=\text{O}$, aromatik eter $\text{C}-\text{O}$, alifatik eter $\text{C}-\text{O}$, aromatik $\text{C}-\text{H}$ ve aromatik $\text{C}-\text{H}$ piklerdir.



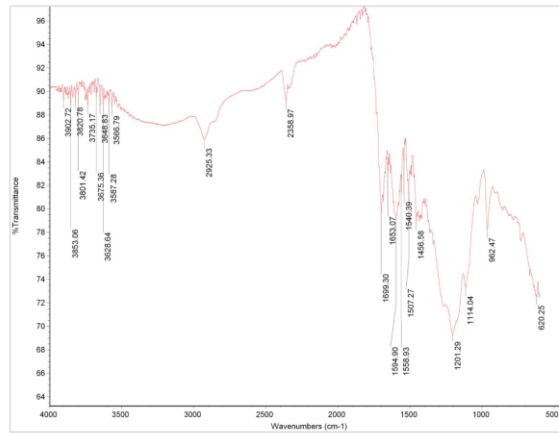
Şekil 4.197 : Ham ıslak mendile ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.198’de verilen ıslak mendile (polietilen tereftalat yapıdaki) ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, 2616 cm^{-1} ’de CH_2 simetrik gerilmesi, 2536 cm^{-1} ’de alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmesi, 1674 ve 1574 cm^{-1} ’de CH_3 simetrik bükülme, 1509 cm^{-1} ’de CH_3 sallanma ve $\text{C}-\text{C}$ gerilmesi, 1135 cm^{-1} ’de $\text{C}-\text{C}$ gerilmesi, 1112 cm^{-1} ’de $\text{C}-\text{H}$ ve CH_3 , 997 cm^{-1} ’de CH_3 sallanma ve $\text{C}-\text{C}$ gerilmesi, 725 cm^{-1} ’de CH_2 sallanma titreşimi ile ilişkilendirilmiştir.



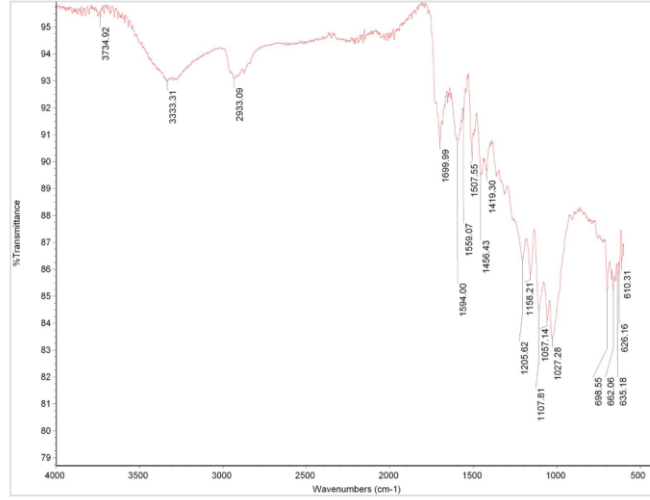
Şekil 4.198 : HTC 8 kodlu ıslak mendile ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.199’da verilen kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 3902-3800 cm^{-1} ’de alkol, amin veya su gibi yapılardan kaynaklanan O-H gerilmesi, 3735-3566 cm^{-1} ’de hidroksil ve karboksil grupları etkisi ile O-H gerilme titreşimi, 3500 cm^{-1} ’de alifatik (birincil) aminlerden kaynaklanan orta şiddetli N-H gerilmesi, 2925 cm^{-1} ’de alifatik C-H piki, 1699 cm^{-1} ’de hemiselüloz ve lignin esterlerinden kaynaklanan C=O gerilme titreşimi, 1653-1594 cm^{-1} ’de fenil titreşim piki, 1558-1507 cm^{-1} ’de aromatik iskelet titreşimi, 1456 cm^{-1} ’de C-H bükülmesi, 1201 cm^{-1} ’de C-O gerilmesi, 1114 cm^{-1} ’de ikincil alkollerden kaynaklanan C-O gerilmesi, 962 cm^{-1} ’de C=C bükülmesi ile ilişkilendirilmiştir.



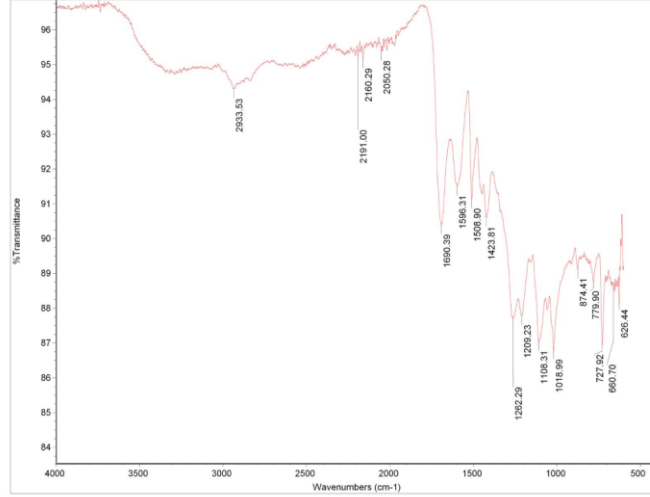
Şekil 4.199 : HTC 9 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.200'de verilen kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, 3734-3333 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi, 2933 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1699 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1594 cm^{-1} 'de C=C gerilmesi, 1507 ve 1456 cm^{-1} 'de C-H bükülmesi, 1158 cm^{-1} 'de C-O-C, 1300-1000 cm^{-1} 'de C-O grupları ile ilişkilendirilmiştir.



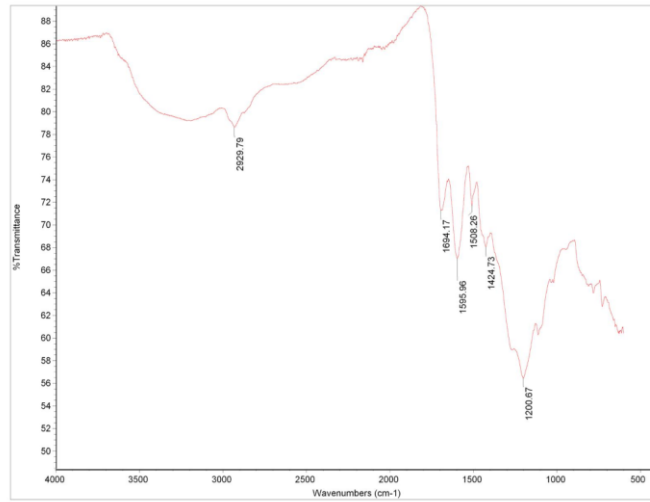
Şekil 4.200 : HTC 10 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.201'de verilen kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürününe ait spektrumunda, 2933 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 1690 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimi, 1596 ve 1508 cm^{-1} 'de fenil titreşim piki ve ligninden kaynaklanan aromatik iskelet titreşimi, 1209 cm^{-1} 'de karboksil gruptan kaynaklanan C-O, 1108-1018 cm^{-1} 'de ligninden kaynaklanan C-O gerilme titreşimi, 874-626 cm^{-1} 'de aromatik düzlem bükülmesinden kaynaklanan C-H yapısı ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.201 : HTC 11 kodlu kayısı çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

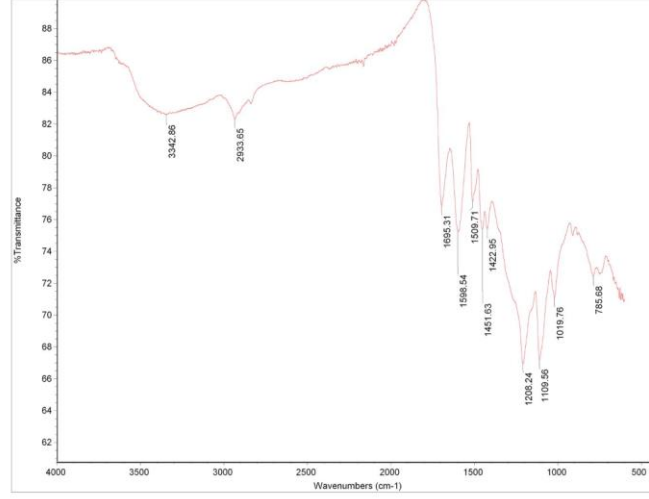
Şekil 4.202’de verilen antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 2929 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1694 cm^{-1} ’de C=O gerilmesi, 1595 cm^{-1} ’de C=C gerilmesi, 1508 cm^{-1} ’de nitro bileşiğinden kaynaklanan N-O gerilmesi, 1424 cm^{-1} ’de C-H bükülmesi ve 1200 cm^{-1} ’de C-O gerilmesi ile ilişkilidir.



Şekil 4.202 : HTC 12 kodlu antep fıstığı kabuğu ile eldiven karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

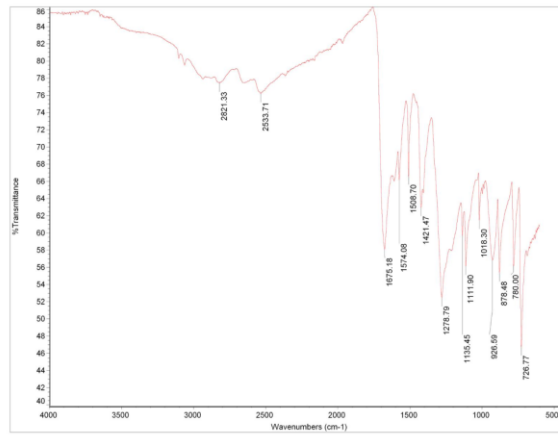
Şekil 4.203’de verilen antep fıstığı kabuğu ile maske karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 3342 cm^{-1} ’de –OH grubu, 2933 cm^{-1} ’de C-H gerilme titreşimi, 1695 cm^{-1} ’de karbonil gruptan kaynaklandığı düşünülen C=O gerilmesi, 1598 cm^{-1}

¹'de polipropilen yapıdaki maskede bulunan birincil amidlerden kaynaklandığı düşünülen C=O gerilme titreşimi, 1451 cm⁻¹'de polipropilen yapılarıdaki alifatik hidrokarbonların karakteristik FT-IR spektrumunda rastlanan CH₂ simetrik deformasyonu, 1109 cm⁻¹'de C-O gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir.



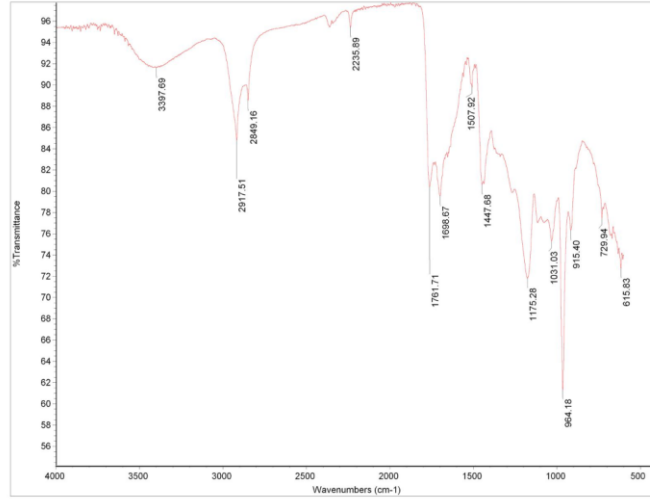
Şekil 4.203 : HTC 13 kodlu antep fıstığı kabuğu ile maske karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.204'de verilen antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 2821 cm⁻¹'de alifatik C-H piki, 1675 cm⁻¹'de karbonil grubundan kaynaklandığı düşünülen C=O piki, 1278 cm⁻¹'de C-O gerilmesi, 1135-1111 cm⁻¹'de ikincil alkollerden kaynaklandığı düşünülen C-O gerilmesi, 878 cm⁻¹'de C-H piki ile ilişkilendirilmiştir.



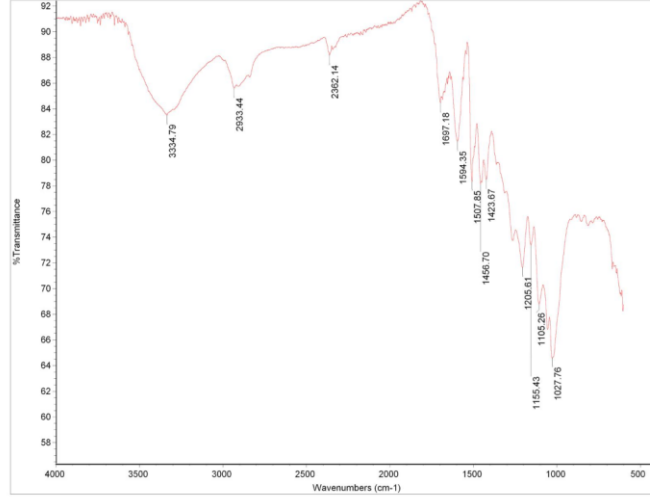
Şekil 4.204 : HTC 14 kodlu antep fıstığı kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.205’de verilen şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 3397 cm^{-1} ’de –OH piki, 2917 cm^{-1} ’de alifatik C-H piki, 2235 cm^{-1} ’de $-\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1761 ve 1698 cm^{-1} ’de hemiselüloz yapıdan kaynaklandığı düşünülen C=O gerilmesi, 964 ve 915 cm^{-1} ’de nitril bütadien kauçuğa ait karakteristik 1,4 CH=CH- ve 1,2-CH=CH₂ piklerinin varlığından söz edilebilir.



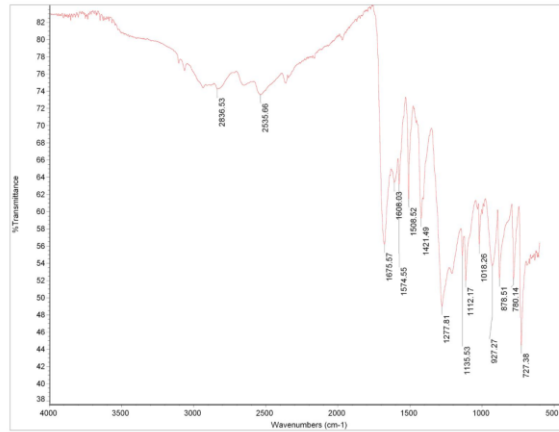
Şekil 4.205 : HTC 15 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile eldiven karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.206’da verilen şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 3334 cm^{-1} ’de –OH piki, 2933 cm^{-1} ’de polipropilen yapıdaki maskeye ait asimetric CH₃ gerilmesi, 1697 ve 1594 cm^{-1} ’de karbonil veya karboksilik bileşiklerde C=O olarak atfedilir. 1456 cm^{-1} ’de simetric CH₃ bükülmesi, 1205 cm^{-1} ’de selülozda bulunan glikosidik bağlardan C-H gerilmesi, 1155 cm^{-1} ’de CH₃ piki, 1027 cm^{-1} ’de C-O piki ile ilişkilendirilmiştir.



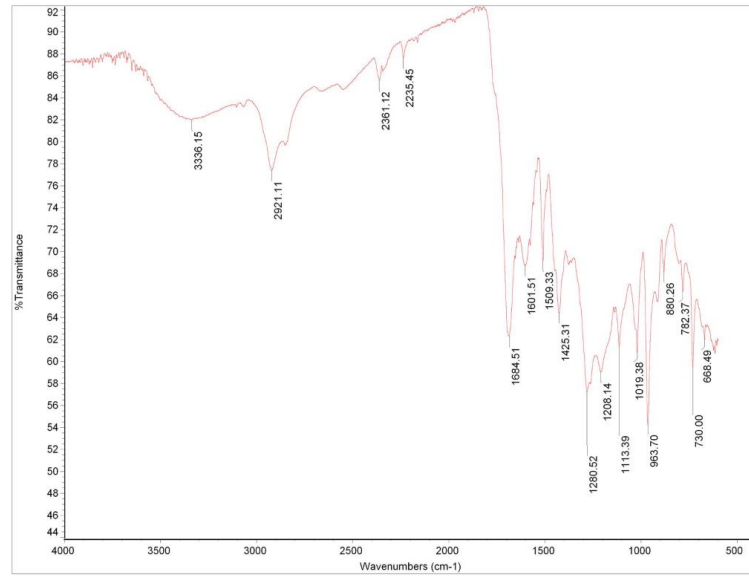
Şekil 4.206 : HTC 16 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile maske karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.207’de verilen şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 2836 cm^{-1} ’de C-H gerilmesi, 1675 cm^{-1} ’de karbonil gruptan kaynaklandığı düşünülen C=O gerilmesi, 1608 cm^{-1} ’de C=C aromatik halka gerilmesi, 1508 cm^{-1} ’de lignin yapıdan kaynaklanan pik, 1421 cm^{-1} ’de karboksilik asitten kaynaklandığı düşünülen orta şiddetli pik O-H bükülmesine, 1277 ve 1135 cm^{-1} ’de C-O gerilmesine, 1112-1018 cm^{-1} ’de selüloz yapıdaki glikosidik bandlardan kaynaklandığı düşünülen C-O-C gerilmesi, 878, 780, 727 cm^{-1} ’de aromatik –CH deformasyonu ile ilişkilendirilmiştir.



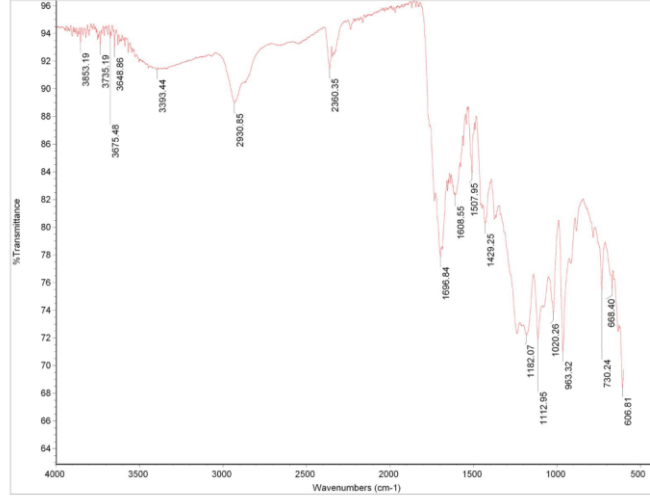
Şekil 4.207 : HTC 17 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile ıslak mendil karışımına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.208’de verilen şeftali çekirdeği kabuğu ile atık polimerler karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 3336 cm⁻¹’de –OH piki, 2921 cm⁻¹’de C-H piki, 1684 cm⁻¹’de C=O gerilmesi, 1601 cm⁻¹’de aromatik C=C halka gerilmesi, 1509 cm⁻¹’de lignin aromatik gerilmesi, 1425 cm⁻¹’de karboksilik asitlerden –COO gerilmesi, 1280-1208 cm⁻¹’de selülozun glikosidik bandlarından C-O-C gerilmesi, 1113-1019 cm⁻¹’de C-O piki olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.208 : HTC 18 kodlu şeftali çekirdeği kabuğu ile polimer karışımlarına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

Şekil 4.209’da verilen antep fıstığı kabuğu ile atık polimerler karışımına ait olan hidrotermal karbonizasyon (250°C sıcaklık, 150 mL saf su ve 2 saat reaksiyon) sonucunda elde edilen katı ürüne ait spektrumunda, 3853-3648 cm⁻¹’de fenol içeren alkollerden kaynaklandığı düşünülen –OH gerilmesi, 3393 cm⁻¹’de olan geniş ve yayvan pik –OH gerilmesine, 2930 cm⁻¹’de alifatik C-H gerilmesine, 1696 cm⁻¹’de karbonil gruptan kaynaklanan C=O gerilme titreşimine, yaklaşık 1608 cm⁻¹’de ortaya çıkan pik tüm hidrokarbonize ürünlerin aromatik yapısında bir artış sağladığını göstermiştir, bu da C=C ve C=O gerilme titreşimlerine atfedilebilir. 1507 cm⁻¹’de yine lignin yapıdaki aromatik gerilme, 1429 cm⁻¹’de karboksilik asitlerden kaynaklanan –COO gerilmesi, 1182-1112 cm⁻¹’de C-O piki, 1020 cm⁻¹’de selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarında rastlanan simetrik C-O germe titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.209 : HTC 19 kodlu antep fıstığı kabuğu ile polimer karışımlarına ait hidrotermal karbonize katı ürününün FT-IR spektrumları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Karbonizasyon Sonuçları

Bu tez çalışmasında, termal karbonizasyon işlemi Antep fıstığı kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, şeftali çekirdeği kabuğunun atık polimerlerle (eldiven, maske, ıslak mendil) birlikte pirolizi (400, 500, 600°C'de sıcaklıklarda, 10, 30, 50°C/dk ısıtma hızında) kesikli proses ile inert atmosferde (1 saat süresince) gerçekleştirilmiştir. Her bir hammadde ve 1:1 oranında hazırlanan karışımlardan elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonları GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Katı ürünler ise CHNS, Isıl Değer, FT-IR, XRD, SEM, TGA-DSC yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

- Elde edilen sonuçlardan, ürün verimleri üzerindeki etkileri ile ilgili olarak, sinerji etkilerinin ve ürün özelliklerinin büyük ölçüde biyokütle-polimer çiftlerine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Sıvı ürün verimleri açısından, PET, PE ve PP ile birlikte piroliz, verimleri önemli ölçüde artırmak için sinerjik bir etkiye neden olmuştur. Ayrıca, incelenen polimerlerin tümü sıvı ürünlerin verim ve kalorifik değerlerini artırmıştır. Bu da birlikte karbonizasyon katı ürünlerinin kimyasal besleme stoğu ve yakıt ikamesi olarak kullanılabilirliğinin bir göstergesi olabilir.

- Biyokütleyle karıştırılan PET, PE ve PP gibi yapıların ayrıntılı bileşimi GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, birlikte karbonizasyon yoluyla farklı plastik atıklar kullanılarak yapılarının değiştirilmesi, uyarlanması ve ürünlerin hedef kullanım için kalitesinin artırılması mümkün görünmektedir. Sonuç olarak, birlikte karbonizasyon, karışmış biyokütle ve polimerik atıkların değerli ürünlere dönüştürülmesi ve geri dönüştürülmesi için atık arıtmada çevre dostu bir teknik olarak kullanılabilir.

- Karbonizasyon ürünleri, yüksek kalori değerlerine, düşük kül içeriğine sahiptir. Çok düşük kükürt konsantrasyonu, karbonizasyon ürünlerini katı bir yakıt olarak veya aktif karbon üretimi için ham madde olarak kullanım için çekici kılmaktadır.

- Biyokütlelerin, polimerler ile FT-IR analizinde 3600-3000 cm^{-1} de O-H (esneme) polimerik O-H, su içeriği; 3100-3010 cm^{-1} de C-H (esneme) aromatik ve/veya alifatik halka; 1750-1600 cm^{-1} de C=O (esneme) ketonlar, aldehytler, karboksilik asitler; 1680-1575 cm^{-1} de C=C (esneme) alkenler; 1400-1350 cm^{-1} de C-H (eğilme) alkanlar; 1300-950 cm^{-1} de C-O (esneme) alkoller, fenol, ester, eter; 800-600 cm^{-1} de diğer fonksiyonel grupların varlığı (C-H bükülmesi gibi) söz konusudur.

- Biyokütlelerin, polimerler ile termogravimetrik analizi, ayrışmanın biyokütlenin selüloz ve hemiselüloz fraksiyonu ile yaklaşık 200°C'de başladığını, lignin fraksiyonunun 400°C'nin üzerinde bozunmasının literatür ile örtüştüğünü göstermiştir (Halder et al., 2019; Kristanto et al., 2021; Özsin et al., 2020; Prime et al., 2009). Bu, ürün verimlerinde sinerjistik bir etki ile kendini gösteren karışımların bileşenleri arasında etkileşimlere yol açabilir. Ko-karbonizasyon yağlarının bileşimi, karışımdaki polimerin türüne bağlıyken, sulu fazdaki organik bileşiklerin türü ve miktarı, biyokütledeki holoselüloz ve lignin oranına göre değişmektedir.

- Elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri genel anlamda yapıların değiştiğini, gözenekliliğin arttığını ve yüzeyin heterojen formda olduğunu göstermektedir. Yapı grafit ve grafen yapıya özgü yüzey morfolojisi göstermektedir.

- Yapılan ısı işlem ve sıcaklık artışları ile makromoleküler yapıdaki küçük molekül gruplar yapıdan ayrılmışlardır. Gözeneklilik biyokütleye uygulanan sıcaklık ile farklı boyutlarda gözlemlenmiştir. Karbonizasyonda genellikle gözenekler küçük yapısal birimlerin ayrılmasına bağlı olarak mikro yapıdadır.

- Ayrıca biyokütleler de bulunan lignoselülozik yapı içerisinde yer alan ve ısı işlem sonucu bozularak yapıda gözenekler oluşmasına sebep olan hemiselüloz, selüloz ve lignin yapıları mevcuttur.

- Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, biyokütle ve polimerlerin birlikte pirolizinin, karıştırılmış lignoselülozik ve polimerik atıkların kimyasallar veya yakıtlar gibi değerli ürünlere dönüştürülmesi için çevre dostu bir yol olabileceğini göstermiştir.

5.2 Katalitik Karbonizasyon Sonuçları

Katalitik termal karbonizasyon işlemi biyokütle-atık polimer karışımlarından katı ve sıvı verimi düşük olan örneklerin belirlenmesi ve seçilmesi ile yapılmıştır. Karbonize katı ve sıvı eldesinde, C içeriğinin yüksek olmasının sağlanması ve gözenekliliği arttırmak adına pirinç kabuğu külünün katalitik etkisi araştırılmıştır. Katalitik termal karbonizasyon sonucu katı karbonize ürünler FT-IR, XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

- Genel olarak karbonize ürünlerin pirinç kabuğu külü ile katalitik karbonizasyonunda katı verimleri bazı örneklerde artmıştır fakat sıvı verimlerinde artış olmamıştır.

- Katalitik termal karbonizasyon, sıvı verimi düşük olan karışımlara da uygulanmıştır. Benzer şekilde biyokütle-polimer karışımlarının termal karbonizasyon sıvı ürün verimleri yüksek iken pirinç kabuğu külü ile katalitik termal karbonizasyon sonrası verimlerde azalmalar belirlenmiştir.

- Öte yandan, beraber karbonizasyon sırasında atık polimerlerin sıvı ürün verimleri üzerinde antagonistik bir etkisi gözlemlendi.

- Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen pirinç kabuğu külü ucuz, biyolojik olarak parçalanabilir ve dünya genelinde bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle gelişmiş ülkelerde olduğu gibi bu atık malzeme yeni bir kaynak olarak farklı çalışma konuları, farklı malzemeler ve farklı teknikler ile yeniden değerlendirilebilir ayrıca pirinç kabuğu külü çevrenin korunması ve yeni malzemelerin tasarımında da kullanılabilir.

5.3 Hidrotermal Karbonizasyon Sonuçları

Biyokütle-atık polimer (1:1 oranında) karışımları hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 250°C sıcaklıkta, 20 g biyokütle-atık polimer karışımı ve 150 mL saf su varlığında, 2 saat süresince hidrotermal karbonizasyon yapılmıştır. Hidrotermal karbonizasyona ait katı ve sıvı ürün verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonları GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Katı ürünlerin ısı değer, FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu tez kapsamında hidrotermal karbonizasyon sonuçları değerlendirildiğinde;

- Hidrotermal ürün verimleri üzerindeki etkileri ile ilgili olarak, sinerji etkilerinin ve ürün özelliklerinin büyük ölçüde biyokütle-polimer çiftlerine bağlı olduğu sonucuna varılabilir. Elde edilen katı ürünlerin verimleri oldukça yüksektir. Fakat sıvı verimleri bazı örneklerde yüksek saptanmıştır. Bu kapsamda verim yüzdeleri değişkenlik göstermektedir.

- Elde edilen ısı değer sonuçlarına göre; en yüksek ısı değer 10917.77 cal/g değerinde HTC 7 – Maskeye aittir. Kalorifik değerler yine her deney bileşeni ve karışımı için farklılık göstermektedir.

- Lignoselülozik biyokütlenin kompleks yapısı ve hidrotermal ortamda farklı bozunma ürünlerine parçalanmaları elde edilen HTC'lerin heterojen bir morfolojiye sahip olmasına yol açmıştır. Genel olarak daha yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri ile küresel karbonların daha homojen hale geldiği ve çapının arttığı belirlenmiştir.

- Enerji endüstrisinden kaynaklanan CO₂ emisyonlarını azaltmak için etkili bir yaklaşım olarak birlikte karbonizasyonun geniş çapta uygulanması sayesinde, biyokütle ve atık polimerlerin birlikte işlenmesi giderek daha fazla ilgi görmektedir. Ko-hidrotermal karbonizasyon, biyokütle-kömür ve biyokütle-polimer karışımlarının yakıt özelliklerini iyileştirmek ve aynı zamanda kükürt veya klor içeriklerinin azaltılmasını hedefleyen ön arıtma için umut verici bir teknik olarak ortaya çıkmıştır.

- Elde edilen bulgulara göre, biyokütle ve atık polimerlerin hidrotermal karbonizasyon yoluyla türetilen ürünlerinin, artan karbon içerikleri enerji verimlerinin yüksek olması nedeniyle gelişmiş yakıt özellikleri göstermiştir.

- Pirinç kabuğu külünün katalizör olarak kullanımı hidroçar verimlerinde herhangi bir artışa yol açmamıştır. Bu nedenle katalizör kullanımından vazgeçilmiştir.

- Elde edilen hidroçarların karbon bazlı malzemelerin üretiminde kullanılabilme potansiyeli oldukça yüksektir.

- Bu arada, biyokütle-atık polimer ürünlerinin uygulanan yöntem ile yalnızca uygun maliyetli olmadığını, aynı zamanda yakıt karışımlarının çevre dostu olma özelliğini de geliştirebileceğini göstermiştir.

Bu tez kapsamında;

- Ek olarak, sonuçlar, biyokütle-atık polimer karışımlarının birlikte hidrotermal karbonizasyonunda ürün içeriğinin, reaksiyon sıcaklığına, süresine ve karıştırma oranına bağlı olan sinerjistik etkilere göre değiştiğini göstermiştir. Bununla birlikte, tam bir anlayış sağlamak ve gelecekteki araştırmaların önünü açmak için gelecekteki çalışmalarda bu sinerjistik etkilerin kökenini, özellikle de bunların arkasındaki reaksiyon mekanizmalarını sistematik olarak araştırmaları diğer araştırmacılara önerimdir.

- Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile biyokütle; depolama, yakıt özelliklerini iyileştirme ve ayrıca üretilen katı yakıtın çevresel performansını iyileştirmeye yardımcı olur. HTC yöntemi gelişiminin ilk aşamasında olmasına ve hala bilgi eksiklikleri olmasına rağmen, incelenen geniş literatür, geleceğin teknolojisi olma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, teknolojinin mevcut eksikliğini gidermesi gereken daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

- Fosil kaynakların tükenmesi ve yine fosil yakıt fiyatlarındaki dalgalanmalar küresel ekonomiyi tehdit etmektedir. Bu nedenle sürdürülebilir enerji kaynaklarından yararlanmak

gerekmektedir. Biyokütle pirolizinden elde edilen katı ve sıvı ürünler dahil olmak üzere karbon nötr yakıtlar, fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilir.

Öneriler;

- Biyokütle ve polimer karışımlarının termal analizlerinin sonucunda elde edilen veriler kullanılarak karbonizasyon kinetiği incelenebilir.
- Karbonize katı ürünlerin aktif karbon olarak kullanılabilirliği incelenebilir.
- Son yıllarda özellikle biyokütle temelli karbonize ürünlerin tarımda toprak verimliliği ve su tüketimi açısından kullanılabilirliği açısından kullanılabilirliği ön plan açıklanmalıdır. Benzer şekilde hayvancılıkta yem katkılarından gelen özellikle ağır metallerin ve toksik organik bileşenlerin hayvan biyokimyasına karışmaması için karbonize ürünlerin yem katkısı olarak kullanılabilirliği incelenebilir.
- Elde edilen sıvı ürünlerden başta yakıt olarak kullanılarak enerji üretiminde kullanılabilirliği ön plan açıklanmalıdır.
- Sıvı ürünler içerisinde endüstriyel önemli bileşenlerin (furfural, furndikarboksilik asit türevleri, fenolik yapılar, kresol yapılar) verimini artıracak ısıl işlemler çalışılarak ekonomik değerli ürünler üretilebilir.
- Polimer atıkların karbonizasyonunda PE, PP gibi polimerlerde gaz verimi çok yüksek olup bu gaz bileşimi spesifik bileşen(ler) olacak şekilde çalışmalar yapılarak yeniden monomer olarak kullanılabilir.
- PET atıklarının karbonizasyonunda sıcaklık koşulları (maksimum sıcaklık ve sıtma hızı) detaylandırılarak monoetilen glikol türevleri ve aromatik türev bileşikleri ekonomik olarak değerlendirilebilir.
- Gaz ürünlerin bileşim analizleri yapılarak sentez gazı özellikleri incelenebilir. Katalizör kullanılarak endüstriyel önemli farklı bileşiklerin üretiminde kullanılabilir.
- Sıvı ve gaz bileşiminin her ikisi karbonizasyon sıcaklığında yakma işlemine tabi tutularak enerji üretiminde kullanılabilir. Bu şekildeki bir yaklaşım karbonizasyon ve sistemin enerji ihtiyacı için çok önemli olup sonuç ürün maliyetinin düşürülmesinde çok büyük öneme sahiptir.
- Karbonizasyon işleminin doğrudan yakma yerine biyokütle hammadde ise ortalama %30 daha az emisyonu neden olacağından yeşil mutabakat ve karbon ayak izi açısından çok

önemli çevresel katkısı olacağı açıktır. Hammadde polimer olduğunda ortalama %10 civarında daha az emisyonu neden olacaktır. Gelecekte yakma yerine karbonizasyon işleminin yeşil mutabakat ve karbon ayak izi açısından çok fazla ön plana çıkacağı açıktır. Artan şehirleşme ile birlikte atık miktarlarının korkunç miktarlarda artması karbonize katının demir çelik endüstrilerinde kullanımını konuyu başka bir boyuta taşımaktadır. Kullanılan hammadde türüne göre kül içeriğinin düşük olması ve külün bileşimi demir çelik gibi farklı endüstri kollarında karbonize katı kullanımını cazip hale getirmektedir.

- HTC prosesinden elde edilen katı ürünün çeşitli çözücülerle sıvı ekstraksiyonlarından elde edilen karışımların GC-MS analizi sonuçlarına göre genel olarak en fazla ortak bileşenler; furfural, furfural alkol, fenolik bileşikler, kresol türevleri, glikol türevleri, ksilen türevleri, bazı benzen türevleri, vanilin, eugenol türevleri, siklopentandion türevi yanında bazı örneklerde 2-furancarboxaldehide, 5-methyl bileşiği yeni nesil PET üretiminde hammadde olarak furfural ile birlikte önemlidir. Bu nedenle özellikle Furan ve Furfural türevi bileşiklerinin endüstriyel öneminden dolayı daha ileri ve detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Abderrahim, B., Abderrahman, E., Mohamed, A., Fatima, T., Abdesselam, T., & Krim, O.** (2015). Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: comparative study, *World J. Environ. Eng*, 3(4), 95–110.
- Ābele, A., Merijs-Meri, R., Žiganova, M., Iesalniece, Z., & Bochkov, I.** (2023). Effect of Agricultural Biomass Residues on the Properties of Recycled Polypropylene/Polyethylene Composites, *Polymers*, 15(12), 2672.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B.** (2011). Biomass pretreatment: fundamentals toward application, *Biotechnology Advances*, 29(6), 675–685.
- Ahangar, F. A., Rashid, U., Ahmad, J., Tsubota, T., & Alsalmeh, A.** (2021). Conversion of Waste Polyethylene Terephthalate (PET) Polymer into Activated Carbon and Its Feasibility to Produce Green Fuel, *Polymers*, 13(22), 3952.
- Akinci, A., Akbulut, H., & Yilmaz, F.** (2007). The effect of the red mud on polymer crystallization and the interaction between the polymer-filler, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46(1), 31–36.
- Alhareb, A. O., Akil, H. B. M., & Ahmad, Z. A. B.** (2017). Poly (methyl methacrylate) denture base composites enhancement by various combinations of nitrile butadiene rubber/treated ceramic fillers, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(8), 1069–1090.
- Aljoumaa, K., Tabeikh, H., & Abboudi, M.** (2017). Characterization of apricot kernel shells (*Prunus armeniaca*) by FTIR spectroscopy, DSC and TGA, *Journal of the Indian Academy of Wood Science*, 14(2), 127–132. <https://doi.org/10.1007/s13196-017-0197-7>
- Amadei, A., De Filippis, P., Damizia, M., Bracciale, M. P., & De Caprariis, B.** (2023). Hydrothermal Liquefaction of Waste Biomass Model Compounds: a Study to Unravel the Complexity of Interactions in Biocrude Production from Mixtures of Cellulose-Albumin-Lipids, *Chemical Engineering Transactions*, 99, 385–390.
- Ansari, K. B., Hassan, S. Z., Bhoi, R., & Ahmad, E.** (2021). Co-pyrolysis of biomass and plastic wastes: A review on reactants synergy, catalyst impact, process parameter, hydrocarbon fuel potential, COVID-19, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106436.
- Atlas Big.* (2023). <https://www.atlasbig.com/en-us/countries-apricot-production>
- Avcı, A. Ö.** (2008). *Kayıtı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi.*
- Bahar, O.** (2005). Türkiye’de enerji sektörü üzerine bir değerlendirme, *Muğla Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 14, 35–59.
- Bai, S.-T., De Smet, G., Liao, Y., Sun, R., Zhou, C., Beller, M., Maes, B. U. W., & Sels, B. F.** (2021). Homogeneous and heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO₂ to methanol under mild conditions, *Chemical Society Reviews*, 50(7), 4259–4298.
- Barut, D., Tekin, H., Kılıç, İ. H., Seda, T. A. Ş., & Kurt, B. S.** (2019). Antepfıstığı (*Pistacia vera* L.) Yumuşak Dış Kabuğunun Kimyasal Bileşimi ve Antioksidan Potansiyelinin Belirlenmesi, *Zeugma Biological Science*, 2(1), 20–26.

- Başakçılardan Kabakcı, S., & Baran, S. S.** (2019). Hydrothermal carbonization of various lignocellulosics: Fuel characteristics of hydrochars and surface characteristics of activated hydrochars, *Waste Management*, *100*, 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.021>
- Bekar, N.** (2020). Yenilenebilir Enerji Kaynakları Açısından Türkiye'nin Enerji Jeopolitiği, *Türkiye Siyaset Bilimi Dergisi*, *3*(1), 37–54.
- Bhushan, S., Kalra, A., Simsek, H., Kumar, G., & Prajapati, S. K.** (2020). Current trends and prospects in microalgae-based bioenergy production, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(5), 104025.
- Bilgin, S.** (2010). *Pirinç kabuğuna ilave edilen Ag⁺ iyonunun karakterizasyonu*, Sakarya Üniversitesi (Turkey).
- Biswas, S., Rahaman, T., Gupta, P., Mitra, R., Dutta, S., Kharlyngdoh, E., Guha, S., Ganguly, J., Pal, A., & Das, M.** (2022). Cellulose and lignin profiling in seven, economically important bamboo species of India by anatomical, biochemical, FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy*, *158*, 106362.
- Boukir, A., Fellak, S., & Doumenq, P.** (2019). Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD), *Heliyon*, *5*(9).
- Boumanchar, I., Chhiti, Y., Alaoui, F. E. M., Elkhoulakhi, M., Sahibed-Dine, A., Bentiss, F., Jama, C., & Bensitel, M.** (2019). Investigation of (co)-combustion kinetics of biomass, coal and municipal solid wastes, *Waste Management*, *97*, 10–18.
- Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C., & Yanik, J.** (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers, *Fuel*, *89*(8), 1911–1918.
- Bridgwater, A. V., & Bridge, S. A.** (1991). A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies, *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*, 11–92.
- Burra, K. G., & Gupta, A. K.** (2018). Kinetics of synergistic effects in co-pyrolysis of biomass with plastic wastes, *Applied Energy*, *220*, 408–418.
- Çemrek, Ş.** (2011). *Kayıp çekirdeği ve kestane kabuklarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi*, ESOGÜ, Fen Bilimler Enstitüsü.
- Chattopadhyay, J., Pathak, T. S., Srivastava, R., & Singh, A. C.** (2016). Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis, *Energy*, *103*, 513–521.
- Chen, L., Wang, S., Meng, H., Wu, Z., & Zhao, J.** (2017). Synergistic effect on thermal behavior and char morphology analysis during co-pyrolysis of paulownia wood blended with different plastics waste, *Applied Thermal Engineering*, *111*, 834–846.
- Çiçekçi, A., Dönmez, B., Kavcı, E., & Laçın, Ö.** (2020). Malahit Yeşilinin Şeftali Çekirdeği Kabuğu Üzerine Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamiği, *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *5*(2), 103–111.
- Çoker, S.** (2017). *Kocaeli ilindeki kamu hastanelerinde tıbbi atık yönetimi*.
- Cseri, L., Topuz, F., Abdulhamid, M. A., Alammari, A., Budd, P. M., & Szekely, G.** (2021). Electrospun Adsorptive Nanofibrous Membranes from Ion Exchange Polymers to Snare Textile Dyes from Wastewater, *Advanced Materials Technologies*, *6*(10), 2000955.

- Dai, L., Wang, Y., Liu, Y., He, C., Ruan, R., Yu, Z., Jiang, L., Zeng, Z., & Wu, Q.** (2020). A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Science of the Total Environment*, 749, 142386.
- Demir, İ., Altun, Ş., & Yaşar, F.** (2022). *Batman ili antep fıstığı potansiyeli ve kabuklarının biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesi.*
- Dhingra, D., Michael, M., Rajput, H., & Patil, R. T.** (2012). Dietary fibre in foods: a review, *Journal of Food Science and Technology*, 49(3), 255–266.
- Dönmez, İ. E., Selçuk, S., Sargın, S., & Özdeveci, H.** (2016). Kestane, fındık ve antepfıstığı meyve kabuklarının kimyasal yapısı, *Turkish Journal of Forestry*, 17(2), 174–177.
- Dorado, C., Mullen, C. A., & Boateng, A. A.** (2014). H-ZSM5 catalyzed co-pyrolysis of biomass and plastics, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(2), 301–311.
- Du, J., Dou, B., Zhang, H., Wu, K., Gao, D., Wang, Y., Chen, H., & Xu, Y.** (2023). Non-isothermal kinetics of biomass waste pyrolysis by TG-MS/DSC, *Carbon Capture Science & Technology*, 6, 100097.
- Duranay, N., & Yılgin, M.** (2018). Kısa Analiz Verileri Kullanılarak Biyokütlenin Üst Isı Değerinin Hesaplanması, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(2), 103–108. <https://doi.org/10.21541/apjes.342951>
- Encinar, J. M., & González, J. F.** (2008). Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes kinetic study, *Fuel Processing Technology*, 89(7), 678–686.
- Erdem, K. O. Ç., & Şenel, M. C.** (2013). Dünyada ve Türkiye’de enerji durumu-genel değerlendirme, *Mühendis ve Makina*, 32–44.
- Feng, L., Zhao, G., Zhao, Y., Zhao, M., & Tang, J.** (2017). Construction of the molecular structure model of the Shengli lignite using TG-GC/MS and FTIR spectrometry data, *Fuel*, 203, 924–931.
- Feofilova, E. P., & Mysyakina, I. S.** (2016). Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review), *Applied Biochemistry and Microbiology*, 52(6), 573–581.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., & Kellogg, D.** (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(2), 331–349.
- Folkedahl, B. C., Snyder, A. C., Strege, J. R., & Bjorgaard, S. J.** (2011). Process development and demonstration of coal and biomass indirect liquefaction to synthetic iso-paraffinic kerosene, *Fuel Processing Technology*, 92(10), 1939–1945.
- Fu, P., Yi, W., Bai, X., Li, Z., Hu, S., & Xiang, J.** (2011). Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues, *Bioresource Technology*, 102(17), 8211–8219.
- Ge, L., Zhao, C., Zuo, M., Du, Y., Tang, J., Chu, H., Wang, Y., & Xu, C.** (2023). Effects of Fe addition on pyrolysis characteristics of lignin, cellulose and hemicellulose, *Journal of the Energy Institute*, 101177.
- Gençoğlu, M. T.** (2002). Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye açısından önemi, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(2), 57–64.
- Giudicianni, P., Cardone, G., & Ragucci, R.** (2013). Cellulose, hemicellulose and lignin

slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 213–222.

- Givirovskaia, D., Givirovskiy, G., Haapakoski, M., Hokkanen, S., Ruuskanen, V., Salo, S., Marjomäki, V., Ahola, J., & Repo, E.** (2022). Modification of face masks with zeolite imidazolate framework-8: A tool for hindering the spread of COVID-19 infection, *Microporous and Mesoporous Materials*, 334, 111760.
- Gizem, K., & Koçer, N. N.** (2010). Malatya ilinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 26(3), 240–247.
- Gümürlügil, E. A.** (2016). *Taş kömürü ve biyokütlelerin katalitik birlikte pirolizi*, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gündüz, F., Akbulut, Y., Koyunoğlu, C., Önal, Y., & Karaca, H.** (2022). Obtaining the best temperature parameters for co-carbonization of lignite (yatağan)-biomass (peach seed shell) by structural characterization, *Heliyon*, 8(9), e10636.
- Haarlemmer, G., Guizani, C., Anouti, S., Déniel, M., Roubaud, A., & Valin, S.** (2016). Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood, *Fuel*, 174, 180–188.
- Halder, P., Kundu, S., Patel, S., Parthasarathy, R., Pramanik, B., Paz-Ferreiro, J., & Shah, K.** (2019). TGA-FTIR study on the slow pyrolysis of lignin and cellulose-rich fractions derived from imidazolium-based ionic liquid pre-treatment of sugarcane straw, *Energy Conversion and Management*, 200, 112067.
- Heitner, C., Dimmel, D., & Schmidt, J.** (2016). *Lignin and lignans: advances in chemistry*, CRC press.
- Höök, M., & Aleklett, K.** (2010). A review on coal-to-liquid fuels and its coal consumption, *International Journal of Energy Research*, 34(10), 848–864.
- Huang, Y., & Zhao, G.** (2016). Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by KOH activation, *Holzforchung*, 70(3), 195–202.
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A.** (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098.
- Ibrahim, M. N. M., Zakaria, N., Sipaut, C. S., Sulaiman, O., & Hashim, R.** (2011). Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production, *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 112–119.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P.** (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, *Chemical Engineering Journal*, 283, 789–805.
- Johansson, A.-C., Sandström, L., Öhrman, O. G. W., & Jilvero, H.** (2018). Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, 102–113.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T., He, J., Kumar, R., & Lu, Q.** (2020). Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110305.
- Karaca, H., Koyunoğlu, C., Özdemir, A., & Ergun, K.** (2019). Co-processing behavior of Gölbaşı lignite and poplar sawdust by factorial experimental design method, *Energy*, 183, 1040–1048.

- Karagöz, B.** (2011). *Yumurta kabuğu, antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon performansları*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kariuki, A.** (2021). *Plastics, Marine Litter, and Climate in the Pacific Region*.
- Kaynak, E.** (2012). *Polipropilen esaslı tekstil malzemelerine kaplama yöntemiyle uygulanabilen güç tutuşur malzemeler geliştirilmesi*, Anadolu Üniversitesi.
- Kırcı, H.** (2001). Selüloz Türevleri Ve Kullanım Yerleri, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4(2), 119–130.
- Konak, A.** (2019). Türkiye'nin Doğal Gaz Bağımlılığı Ve Alternatif Enerji Kaynakları Üretimine Gerekliği, *Uluslararası Afro-Avrasya Araştırmaları Dergisi*, 4(7), 196–209.
- Kong, J., & Yu, S.** (2007). Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures, *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 39(8), 549–559.
- Kristanto, J., Azis, M. M., & Purwono, S.** (2021). Multi-distribution activation energy model on slow pyrolysis of cellulose and lignin in TGA/DSC, *Heliyon*, 7(7).
- Kubo, S., & Kadla, J. F.** (2005). Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study, *Biomacromolecules*, 6(5), 2815–2821.
- Küçük, İ.** (2019). *Farklı biyokütlelerden karbondioksit kullanılarak karbon moleküler elek özelliğinde aktif karbon üretimi ve uygulamaları*.
- Kulikova, Y., Sukhikh, S., Ivanova, S., Babich, O., & Sliusar, N.** (2022). Review of studies on joint recovery of macroalgae and marine debris by hydrothermal liquefaction, *Applied Sciences*, 12(2), 569.
- Kumar, A., Yan, B., Cheng, Z., Tao, J., Hassan, M., Li, J., Kumari, L., Oba, B. T., Aborisade, M. A., & Jamro, I. A.** (2023). Co-pyrolysis of hydrothermally pre-treated microalgae residue and polymeric waste (plastic/tires): Comparative and dynamic analyses of pyrolytic behaviors, kinetics, chars, oils, and in-situ gas emissions, *Fuel*, 331, 125814.
- Kumar, R., Strezov, V., Weldekidan, H., He, J., Singh, S., Kan, T., & Dastjerdi, B.** (2020). Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109763.
- Kurban, H.** (2021). *Antep fıstığı dış kabuk yağlarının fiziksel ve kimyasal kompozisyonu*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kurian, J. K., Garipey, Y., Orsat, V., & Raghavan, G. S. V.** (2015). Microwave-assisted lime treatment and recovery of lignin from hydrothermally treated sweet sorghum bagasse, *Biofuels*, 6(5–6), 341–355.
- Kursunoglu, S., & Demir, I.** (2022). The potential of pistachio shell-based activated carbons for metal removal from aqueous solutions: a review, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44(4), 8572–8590.
- Li, T., Chen, C., Brozena, A. H., Zhu, J. Y., Xu, L., Driemeier, C., Dai, J., Rojas, O. J., Isogai, A., Wågberg, L., & Hu, L.** (2021). Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material, *Nature*, 590(7844), 47–56.
- Liao, Y., de Beek, B. O., Thielemans, K., Ennaert, T., Snelders, J., Dusselier, M.,**

- Courtin, C. M., & Sels, B. F.** (2020). The role of pretreatment in the catalytic valorization of cellulose, *Molecular Catalysis*, 487, 110883.
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R.** (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization, *Fuel*, 103, 943–949.
- Lu, Y., Lu, Y.-C., Hu, H.-Q., Xie, F.-J., Wei, X.-Y., & Fan, X.** (2017). Structural characterization of lignin and its degradation products with spectroscopic methods, *Journal of Spectroscopy*, 2017, 1–15.
- Ma, L., & Sels, B. F.** (2020). Catalytic Technologies for Renewable Biomass Conversion, In *Advanced Sustainable Systems* 4(10), 2000171.
- Makrygiannis, I., Athanasiadis, V., Chatzimitakos, T., Bozinou, E., Mantzourani, C., Chatzilazarou, A., Makris, D. P., & Lalas, S. I.** (2023). Exploring the Chemical Composition and Antioxidant Properties of Apricot Kernel Oil, *Separations*, 10(6), 332.
- Marchessault, R. H., & Sundararajan, P. R.** (1983). Cellulose, In *The polysaccharides* (pp. 11–95).
- Market, A. P.** (2023). *Tarım Ürünleri Piyasaları*.
- Mendes, F. L., Ximenes, V. L., de Almeida, M. B. B., Azevedo, D. A., Tessarolo, N. S., & de Rezende Pinho, A.** (2016). Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 395–404.
- Mettler, M. S., Vlachos, D. G., & Dauenhauer, P. J.** (2012). Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels, *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7797–7809.
- Mishra, R. K., Chistie, S. M., Naik, S. U., & Kumar, P.** (2022). Thermocatalytic co-pyrolysis of waste biomass and plastics: studies of physicochemical properties, kinetics behaviour, and characterization of liquid product, *Journal of the Energy Institute*, 105, 192–202.
- Namal, O. Ö., & Kalıpçı, E.** (2017). *Sulu çözültiden modifiyeli kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi boyasının giderimi*, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi.
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R.** (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material, *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97–118.
- Önal, Y.** (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1719–1728.
- Özçimen, D.** (2007). *Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özsin, G., Kılıç, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A. E., & Pütün, E.** (2020). A thermokinetic study on co-pyrolysis of oil shale and polyethylene terephthalate using TGA/FT-IR, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37, 1888–1898.
- Özsin, G., & Pütün, A. E.** (2018). A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics, *Journal of Cleaner Production*, 205, 1127–1138.

- Patel, A., Agrawal, B., & Rawal, B. R.** (2020). Pyrolysis of biomass for efficient extraction of biofuel, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42(13), 1649–1661.
- Pathak, U., Kumari, S., Kumar, A., & Mandal, T.** (2020). Process parametric optimization toward augmentation of silica yield using Taguchi technique and artificial neural network approach, *Energy, Ecology and Environment*, 5(4), 294–312.
- Peters, K. E., Xia, X., Pomerantz, A. E., & Mullins, O. C.** (2016). Geochemistry applied to evaluation of unconventional resources, In *Unconventional oil and gas resources handbook* (pp. 71–126).
- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J., & Tester, J. W.** (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies, *Energy & Environmental Science*, 1(1), 32–65.
- Phakedi, D., Ude, A. U., & Oladijo, P. O.** (2021). Co-pyrolysis of polymer waste and carbon-based matter as an alternative for waste management in the developing world, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105077.
- Polat, İ., & Orhan, R.** (2019). Şeftali Çekirdeği Kabuğu Kullanarak Metilen Mavisi Boyasının Giderilmesi İçin Sabit Yataklı Kolonun Adsorpsiyon Performansı, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(3), 861–870.
- Pourshakiba, M.** (2012). *Pirinç kabuğu külünden, nano gözenekli kalsiyum silikat üretimi, karakterizasyonu ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Prata, J. C., Silva, A. L. P., Walker, T. R., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T.** (2020). COVID-19 pandemic repercussions on the use and management of plastics, *Environmental Science & Technology*, 54(13), 7760–7765.
- Prégent, J., Vandsburger, L., Blanchard, V., Blanchet, P., Riedl, B., Sarkissian, A., & Stafford, L.** (2015). Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N₂ dielectric barrier discharges open to ambient air, *Cellulose*, 22, 811–827.
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A.** (2009). Thermogravimetric analysis (TGA), *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 241–317.
- Qudaih, R., Talab, I., Syed, S., Janajreh, I., & Hamdan, M.** (2011). Material characterization and gasification of Jordanian oil shale, *International Journal of Energy, Environment and Economics*, 19(4), 339.
- Ramos, A., Monteiro, E., & Rouboa, A.** (2022). Biomass pre-treatment techniques for the production of biofuels using thermal conversion methods—A review, *Energy Conversion and Management*, 270, 116271.
- Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. M., & Afonso, C. A. M.** (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chemistry*, 13(4), 754–793.
- Ryu, H. W., Kim, D. H., Jae, J., Lam, S. S., Park, E. D., & Park, Y.-K.** (2020). Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons, *Bioresource Technology*, 310, 123473.
- Salan, T., & Almab, M. H.** (2014). Antep Fıstığı Atık Kabuklarının Enerji, Kimyasal Madde ve Biyomalzeme Üretiminde Değerlendirilmesinde Kullanılabilecek

Termokimyasal Yöntemlere Genel Bir Bakış, *Yeşil Altın Antepfıstığı Zirvesi, Yeşil Altın Antepfıstığı Çalıştayı, Gaziantep, Turkey.*

- Şamdan, C.** (2019). *Tarımsal atıktan (Şeftali çekirdeği) üretilen modifiye aktif karbonun adsorpsiyon prosesindeki etkinliğinin araştırılması.*
- Sasaki, M., & Goto, M.** (2008). Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(9–10), 1609–1619.
- Schramm, C.** (2020). High temperature ATR-FTIR characterization of the interaction of polycarboxylic acids and organotrialkoxysilanes with cellulosic material, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 243, 118815.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H., & Hinterstoisser, B.** (2004). Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose, *Vibrational Spectroscopy*, 36(1), 23–40.
- Şenel, M. C.** (2012). Rüzgar türbinlerinde güç iletim mekanizmalarının tasarım esasları-dinamik davranış, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Şenol, H., Elibol, E. A., Açikel, Ü., & Şenol, M.** (2017). Türkiye’de biyogaz üretimi için başlıca biyokütle kaynakları, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 81–92.
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B.** (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon*, 47(9), 2281–2289.
- Shafizadeh, F.** (1982). Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3(4), 283–305.
- Shahbeig, H., Shafizadeh, A., Rosen, M. A., & Sels, B. F.** (2022). Exergy sustainability analysis of biomass gasification: a critical review, *Biofuel Research Journal*, 9(1), 1592.
- Shahbeik, H., Shafizadeh, A., Nadian, M. H., Jeddi, D., Mirjalili, S., Yang, Y., Lam, S. S., Pan, J., Tabatabaei, M., & Aghbashlo, M.** (2023). Using evolutionary machine learning to characterize and optimize co-pyrolysis of biomass feedstocks and polymeric wastes, *Journal of Cleaner Production*, 135881.
- Sharma, H. B., Sarmah, A. K., & Dubey, B.** (2020). Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109761.
- Sharypov, V. I., Beregovtsova, N. G., Kuznetsov, B. N., Membrado, L., Cebolla, V. L., Marin, N., & Weber, J. V.** (2003). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part III: Characterisation of heavy products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2), 325–340.
- Sharypov, V. I., Marin, N., Beregovtsova, N. G., Baryshnikov, S. V., Kuznetsov, B. N., Cebolla, V. L., & Weber, J. V.** (2002). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64(1), 15–28.
- Shen, T., Wang, Y., Liu, Q., Liu, J., & Liu, Z.** (2021). A comparative study on direct liquefaction of two coals and hydrogen efficiency to the main products, *Fuel Processing Technology*, 217, 106822.

- Shen, Y.** (2020a). A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products, *Biomass and Bioenergy*, 134(January), 105479. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105479>
- Shen, Y.** (2020b). A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products, *Biomass and Bioenergy*, 134, 105479.
- Shukla, R. K., & Kant, R.** (2020). Assessment of phytochemical screening by Fourier Transform Infrared spectroscopic analysis of peach (*Prunus persica*) seed biomass from Uttarakhand region of India, *Journal of Applied and Natural Science*, 12(4), 519–524.
- Sim, S. F., Mohamed, M., Lu, N. A. L. M. I., Sarman, N. S. P., & Samsudin, S. N. S.** (2012). Computer-assisted analysis of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra for characterization of various treated and untreated agriculture biomass, *BioResources*, 7(4).
- Singh, K., & Zondlo, J.** (2017). Co-processing coal and torrefied biomass during direct liquefaction, *Journal of the Energy Institute*, 90(4), 497–504.
- Socrates, G.** (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, *John Wiley & Sons*.
- Söyler, N.** (2018). *Atık lastik-biyokütle karışımlarının birlikte pirolizinin termokinetik analizi ve ürünleri karakterizasyonu/Necmi Söyler; tez danışmanı Selim Ceylan*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Stackhouse, C. A., Yan, S., Wang, L., Kisslinger, K., Tappero, R., Head, A. R., Tallman, K. R., Takeuchi, E. S., Bock, D. C., & Takeuchi, K. J.** (2021). Characterization of Materials Used as Face Coverings for Respiratory Protection, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(40), 47996–48008.
- Ståhlberg, T., Fu, W., Woodley, J. M., & Riisager, A.** (2011). Synthesis of 5-(Hydroxymethyl) furfural in ionic liquids: paving the way to renewable chemicals, *ChemSusChem*, 4(4), 451–458.
- Stenseng, M., Jensen, A., & Dam-Johansen, K.** (2001). Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 765–780.
- Sun, S., Yuan, Y., Chen, R., Xu, X., & Zhang, D.** (2021). Kinetic, thermodynamic and chemical reaction analyses of typical surgical face mask waste pyrolysis, *Thermal Science and Engineering Progress*, 26, 101135.
- Titirici, M.-M., White, R. J., Falco, C., & Sevilla, M.** (2012). Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6796–6822.
- Tsutsumi, Y., Kondo, R., Sakai, K., & Imamura, H.** (1995). *The difference of reactivity between syringyl lignin and guaiacyl lignin in alkaline systems*. TÜİK, *Bitkisel Üretim İstatistikleri*, 2022. (2022). <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2022-45504>
- Tumuluru, J. S., & Wright, C. T.** (2010). *A review on biomass densification technologie for energy application*.
- Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., & Ashrafur, S. M.** (2018). An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies, *Energies*, 11(11), 3115.

- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., & Vassilev, V. S.** (2015). Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview, *Fuel*, *158*, 330–350.
- Wang, B., Sun, D., Wang, H.-M., Yuan, T.-Q., & Sun, R.-C.** (2018). Green and facile preparation of regular lignin nanoparticles with high yield and their natural broad-spectrum sunscreens, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *7*(2), 2658–2666.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z.** (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Progress in Energy and Combustion Science*, *62*, 33–86.
- Wang, Z., Shen, D., Wu, C., & Gu, S.** (2018). State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass, *Green Chemistry*, *20*(22), 5031–5057.
- Wang, Z., Wang, Q., Hu, R., Pan, C., Wang, X., Ren, S., Lei, Z., Kang, S., Yan, J., & Shui, H.** (2019). Effect of thermal extraction on hydro-liquefaction property of residual coal, *Fuel*, *251*, 474–481.
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S.** (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources, *Journal of Materials Research and Technology*, *4*(1), 26–32.
- Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., & Wang, D.** (2013). Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review, *Applied Energy*, *104*, 801–809.
- Xue, Y., Kelkar, A., & Bai, X.** (2016). Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer, *Fuel*, *166*, 227–236.
- Yalcin, N., & Sevinc, V.** (2001). Studies on silica obtained from rice husk, *Ceramics International*, *27*(2), 219–224.
- Yao, Z., Cai, D., Chen, X., Sun, Y., Jin, M., Qi, W., & Ding, J.** (2022). Thermal behavior and kinetic study on the co-pyrolysis of biomass with polymer waste, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1–12.
- Yu, S., Yang, X., Li, Q., Zhang, Y., & Zhou, H.** (2023). Breaking the temperature limit of hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass by decoupling temperature and pressure, *Green Energy & Environment*.
- Zhang, X., Lei, H., Chen, S., & Wu, J.** (2016). Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review, *Green Chemistry*, *18*(15), 4145–4169.
- Zhang, Y.** (2010). Hydrothermal liquefaction to convert biomass into crude oil, *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*, *42*(37), 201–232.
- Zhao, B., Wang, H., Hu, Y., Gao, J., Zhao, G., Ray, M. B., & Xu, C. C.** (2020). Hydrothermal co-liquefaction of lignite and lignocellulosic biomass with the addition of formic acid: study on product distribution, characteristics, and synergistic effects, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *59*(50), 21663–21675.
- Zhao, J., Yang, R., Iervolino, R., & Barbera, S.** (2013). Changes of chemical structure and mechanical property levels during thermo-oxidative aging of NBR, *Rubber Chemistry and Technology*, *86*(4), 591–603.
- Zheng, Y., Tao, L., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., & Zheng, Z.** (2018). Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density

polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 185–197.

Zümrüt, Ü., & Gökçen, Ö. (n.d.). Cerrahi Maskelerin Araştırılması Ve Çocuklarda Maske Kullanımı, *Turkish Journal of Fashion Design and Management*, 3(1), 11–24.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : **Yeliz TOPTAŞ**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2012-2016, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** :2016-2018, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- **Doktora** : 2018-2023, İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ve DİĞER ÇALIŞMALAR (Makaleler)

- **Yılmaz, Ş., Zengin, A., Akbulut, Y., & Şahan, T. (2019)**. Magnetic nanoparticles coated with aminated polymer brush as a novel material for effective removal of Pb (II) ions from aqueous environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(20), 20454-20468. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05360-2>
- **Akbulut, Y., & Zengin, A. (2020)**. A molecularly imprinted whatman paper for clinical detection of propranolol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 304, 127276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127276>
- **Gedik, B. K., Önal, Y., Başar, C. A., & Akbulut, Y. (2020)**. Chemical Vapor Deposition Synthesis of Carbon Nanotube Using Pyrolysis Gas Products of Apricot Kernel Shell. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 12(4), 556-563. DOI: <https://doi.org/10.1166/ase.2020.2575>
- **Aslan, M., Önal, Y., Akbulut, Y. & Akmil Başar, C. (2021)**. INVESTIGATION OF DRYING KINETICS OF APRICOTS IN DIFFERENT ENVIRONMENTS. *İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ SAĞLIK HİZMETLERİ MESLEK YÜKSEK OKULU DERGİSİ*, 9 (2) , 385-401. DOI: 10.33715/inonusaglik.834743
- **Akbulut, Y. & Önal, Y. (2021)**. Activation and Characterization of Unye (Ordu) Clay with Nitric Acid. *NATURENGS*, 2 (2) , 16-28. DOI: 10.46572/naturengs.931954
- **Korkmaz, A. A., & Akbulut, Y. (2022)**. Interpretation of combustion properties of raw-pyrolyzed lignite with kinetic data. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1080/19392699.2022.2104266>
- **Gündüz, F., Akbulut, Y., Koyunoğlu, C., Önal, Y., & Karaca, H. (2022)**. Obtaining the best temperature parameters for co-carbonization of lignite (yatağan)-biomass (peach seed shell) by structural characterization. *Heliyon*, e10636. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10636>.