

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**DÜŞÜK YOĞUNLUKLU LİF LEVHA ATIKLARININ BURGU
REAKTÖRDE PİROLİZİ**

Yüksek Lisans Tezi

Esra KARAKAYA

Danışman

Prof. Dr. Yıldırım TOPCU

SAMSUN
2020

TEZ KABUL VE ONAYI

Esra KARAKAYA tarafından, **Prof. Dr. Yıldray TOPCU** danışmanlığında hazırlanan ***Düşük Yoğunluklu Lif Levha Atıklarının Burgu Reaktörde Pirolyzi*** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 14.9.2020 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Yıldray TOPCU Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Yıldray TOPCU Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Selim CEYLAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Rukiye AYDIN Samsun Üniversitesi Temel Bilimler Bölümü		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım yüksek lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklarda gösterilenlerden oluştuğunu, enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

20/08/2020

Esra KARAKAYA

ÖZET

Düşük Yoğunluklu Lif Levha Atıklarının Burgu Reaktörde Pirolizi

Esra KARAKAYA

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Yüksek Lisans, Ağustos/2020

Danışman: Prof. Dr. Yıldray TOPCU

Mobilya endüstrisi Türk ekonomisinin önemli bir bileşenini oluşturmaktadır. Bu sanayi kolu teknolojiyle bütünleşerek sürekli gelişmekte ve yapılan üretimler sonucu çeşitli atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklardan biri olan Düşük Yoğunluklu Lif Levha (LDF) atıkları, yapılarında fenol-formaldehit reçine bulundurmaktadır. Bu sebeple çevre açısından tehlike oluşturan LDF atıkları, sektör için önemli bir sorun yaratmaktadır. Aynı zamanda LDF atıkları içerdiği yüksek karbon oranıyla biyokütle kaynakları arasında yer almaktadır. Biyokütle kaynaklarının dönüşüm yöntemleri ile enerji kaynağı olarak değerlendirilme imkânı bulmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi de pirolizdir. Biyokütleden piroliz teknolojisi ile karbonca zengin katı (biyo-kok veya bio-char), sıvı (bio-oil) ve gaz (bio-gas, biyo-gaz) elde edilmektedir. Bu tez çalışmasında yerel bir sanayi kuruluşundan temin edilen LDF atıklarının biyokütle potansiyeli incelenmiştir. Atıklar, burgu reaktör kullanılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur. İnert azot ortamında sıcaklık değişiminin etkisini gözlemlemek amacıyla farklı sıcaklıklar da (500, 600 ve 700 °C) deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan piroliz deneyleri sonucu, elde edilen bio-char ve bio-oil ürünlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Hammadde ve katı-sıvı piroliz ürünlerinin karakterizasyonu için elementel analiz, FTIR, SEM-EDS, TG/DTA/DTG, GC-MS, BET ve ısı analiz yöntemleri kullanılmış, uygulama örneği olarak CO₂ adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde bio-char ürünlerinin elementel analiz sonuçları sıcaklık artışıyla birlikte yapıdaki karbon miktarının azaldığını dolayısıyla yakıt kalitesinin azaldığı göstermektedir. Yapılan ısı analiz deneyleri bu sonucu destekler niteliktedir. Piroliz katı ürünlerine yapılan SEM-EDS analizi incelendiğinde sıcaklık artışıyla gözenekli yapının önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Yapılan BET analizi sonucu ve CO₂ adsorpsiyon sonuçları bu durumu desteklemektedir. Elde edilen bio-oil ürünlerinin GC-MS sonuçlarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde sıcaklık artışıyla yapıdaki alkan ve aromatik grubu bileşiklerin oranının arttığı dolayısıyla piroliz bio-oil ürünlerinin yakıt kalitesini olumlu etkilediği görülmektedir. FTIR analiz sonuçları da bu durumu destekler niteliktedir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları değerlendirildiğinde, çeşitli teknikler yardımıyla bu atığın işlem görmesi sektörün önemli bir sorununun önüne geçerken aynı zamanda yakıt kalitesi artırılmış değerli ürünlerin elde edilmesine de imkân sağlamaktadır.

Anahtar Sözcükler: Piroliz, Enerji, Burgu Reaktör, Sunta, LDF, Mobilya Endüstrisi

ABSTRACT

Pyrolysis of Low Density Fiberboard Wastes in an Auger Reactor

Esra KARAKAYA

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Master, August/2020

Supervisor: Prof. Dr. Yıldıray TOPCU

The furniture industry constitutes an important component of the Turkish economy. This branch of industry is constantly developing by integrating with technology and generates various wastes as a result of the production. Low Density Fiberboard (LDF) wastes, one of these wastes, contain phenol-formaldehyde resin in their structures. For this reason, LDF wastes, which pose a threat to the environment, create an important problem for the sector. At the same time, LDF wastes are among the biomass sources with their high carbon content. It finds the opportunity to be used as an energy source with the transformation methods of biomass resources. One of these methods is pyrolysis. Carbon-rich solid (bio-coke or bio-char), liquid (bio-oil) and gas (bio-gas, bio-gas) are obtained from biomass with pyrolysis technology. In this thesis study, the biomass potential of LDF wastes obtained from a local industrial enterprise was investigated. The wastes were subjected to pyrolysis using the screw reactor. In order to observe the effect of temperature change in an inert nitrogen environment, experiments were carried out at different temperatures (500, 600 and 700 °C). As a result of the pyrolysis experiments, the bio-char and bio-oil products obtained were characterized. Elemental analysis, FTIR, SEM-EDS, TG/DTA/DTG, GC-MS, BET and thermal analysis methods were used for the characterization of raw materials and solid-liquid pyrolysis products, and CO₂ adsorption was investigated as an application example. The elemental analysis results for bio-char products showed that the amount of carbon in the structure decreases with the increase in temperature; thus the fuel quality decreases. The thermal analysis experiments performed to support this result. The SEM-EDS analysis of pyrolysis solid products showed that at first, the porous structure increases and then decreases with the temperature rise. The results of the BET analysis and CO₂ adsorption results support this situation. When the change of GC-MS results of the bio-oil products with temperature is examined, it is seen that the ratio of alkane and aromatic group compounds in the structure increases with the increase of temperature, so that the pyrolysis bio-oil products affect the fuel quality positively. FTIR analysis results also support this situation. When the characterization studies are evaluated, the treatment of this waste with the help of various techniques prevents an important problem of the sector, while at the same time, it enables to obtain valuable products with increased fuel quality.

Keywords: Pyrolysis, Energy, Auger Reactor, Chipboard, LDF, Furniture Industry

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezimi, lisans ve yüksek lisans eğitimlerim boyunca her zaman yanımda olan, yıldıgım, yorulduğum anlarda bile bana maddi manevi destek sağlayan, eğitim hayatım boyunca kendimi geliştirmeme vesile olan, bu hayatta sonsuz sevgisi ile beni kucaklayan aileme ithaf ediyorum.

Lisansüstü eğitimimin başlangıcından itibaren bilgisiyle yol gösteren, çalışmalarımın fikir aşamasında, planlanmasında ve gerçekleştirilmesinde vaktini ve emeğini esirgemeyen, önemli düşünce ve hayat tecrübelerinden sürekli olarak istifade ettiğim saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Yıldıray TOPCU'ya teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca deneysel çalışmalarımda, laboratuvar imkanlarından ve tecrübesinden sıkça faydalandığım saygıdeğer hocam Doç.Dr. Selim CEYLAN'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu yolda üzerimde emekleri olan ve beni destekleyen tüm sevdiklerime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Biyokütle Enerjisi	3
2.2. Biyokütle Kaynakları	3
2.3. Biyokütle Çevrim Teknolojileri	4
2.4. Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri	5
2.5. Piroliz	5
2.6. Burgu Reaktörler (Auger Reaktör).....	7
2.7. Odunsu Biyokütle ve Orman Ürünleri	8
2.8. Ağaç Ürünleri Üretim Prosesi	9
2.8.1. Ham ağaç ürünleri.....	9
2.8.2. Ağaç panel ürünleri.....	9
2.8.3. Hammadde hazırlama ve yongalama	11
2.8.4. Kurutma	12
2.8.5. Panel üretimi	12
2.8.6. Bitirme işlemleri	12
2.8.7. Laminasyon işlemleri.....	12
2.8.8. Dünyada ve Türkiyede orman endüstrisi	12
2.9. Odunsu Biyokütlenin Kimyasal Bileşimi	13
2.10. Fenol-Formaldehit Reçinesinin Özellikleri ve Termik Davranışı	13
2.11. Literatür Özetleri	15
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	19
4.MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
4.1. Materyal.....	20
4.2. Yöntem	20
4.2.1. Atık LDF biyokütlesinin piroliz işlemine tabi tutulması	20
4.3. Hammadde ve Ürünlere Uygulanan Analizler	22

4.3.1. FTIR analizi	22
4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu - Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS) analizi	22
4.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA).....	23
4.3.4. CO ₂ adsorpsiyon çalışmaları.....	23
4.3.5. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizi	23
4.3.6. Elementel analiz.....	24
4.3.7. Üst ısı değeri (HHV) analizi	24
4.3.8. BET analizi	25
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
5.1. LDF Biyokütlesinin Yapı Analizi ve Karakterizasyonu	26
5.1.1. LDF biyokütlesinin yaklaşık ve tam analizi	26
5.1.2. LDF'nin piroliz davranışı	27
5.1.3. LDF biyokütlesinin FTIR analizi.....	29
5.1.4. LDF biyokütlesinin SEM-EDS analizi	29
5.1.5. LDF biyokütlesinin BET analizi.....	30
5.1.6. LDF biyokütlesinin HHV analizi.....	30
5.2. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	31
5.2.1. Katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları.....	31
5.2.2. Katı ürünlerin SEM-EDS analizi	33
5.2.3. Katı ürünlerin elementel analizi.....	35
5.2.4. Katı ürünlerin BET analiz sonuçları	35
5.2.5. Katı ürünlerin HHV analiz sonuçları	36
5.2.6. Katı ürünlerin CO ₂ adsorpsiyon sonuçları	36
5.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	37
5.3.1. Sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları	37
5.3.2. Sıvı ürünlerin FTIR analiz sonuçları	41
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	47
EKLER.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

°C	Santigrat
g	Gram
dk	Dakika
CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
CH ₄	Metan
H ₂	Hidrojen
N ₂	Azot
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
%	Yüzde
MJ	Megajoule
J	Joule
mL	Mililitre
m	Metre
mm	Milimetre
mg	Miligram
cm	Santimetre
C	Karbon
Cl	Klor
O	Oksijen
S	Kükürt
s	Saniye
µm	Mikrometre

KISALTMALAR

BET	Brunauer, Emmet ve Teller
BC	Bio-char
BO	Bio-oil
LDF	Low density fiberboard
OSB	Oriented Strand Board
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
mm	Milimetre
MDF	Medium density fiberboard
ASTM	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
DTG	Diferansiyel termogravimetri
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
MS	Kütle spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
TG	Termogravimetri
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning electron microscopy)
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (Energy dispersive X-Ray spectroscopy)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.3. Biyokütle Çevrim Teknolojileri	17
Şekil 2.4. Piroliz İşlemi Ürünleri	18
Şekil 2.5. Ağaç Panel Ürünleri.....	22
Şekil 2.6. Ağaç Panel Üretimi Proses Şeması	23
Şekil 2.7. Dünyada ve Türkiyede Orman Ürünlerinin İhracat Değişimi	25
Şekil 2.8. Kompozit Malzemeler.....	26
Şekil 2.9. Fenol Formaldehit(PF) ve Tannin Fenol Formaldehit(TPF) Reçinelerinin Termal Davranışları	27
Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan LDF Atığının Eleme ve Kurutma İşlemi Sonrası Görünümü	34
Şekil 4.2. Piroliz Reaksiyonu Akış Şeması	35
Şekil 4.2.1. Deneyde Kullanılan Burgu Reaktör	36
Şekil 5.1. LDF Biyokütlesinin TGA(a) ve DTG(b) Eğrileri.....	42
Şekil 5.2. LDF Biyokütlesinin FTIR Spektrumu.....	44
Şekil 5.3. LDF Biyokütlesinin SEM Görüntüsü.....	45
Şekil 5.4. Piroliz Sonucu Oluşan Bio-Char Ürünleri.....	47
Şekil 5.5. BC-500, BC-600, BC-700 Ürünlerinin FTIR Spektrumları	48
Şekil 5.6. (a) BC-500 (b) BC-600 (c) BC-700 Ürünlerinin SEM Görüntüleri	50-51
Şekil 5.7. Piroliz Sonucu Oluşan Bio-Oil Ürünleri	54
Şekil 5.8. (a) BO-500 (b) BO-600 (c) BO-700 Ürünlerinin GC-MS Sonuçları	55-56
Şekil 5.9. BO-500, BO-600, BO-700 Ürünlerinin FTIR Spektrumları	58

TABLolar DİZİNİ

Tablo 5.1. LDF Biyokütlesinin ve Literatürde Yer Alan Odunsu Biyokütle Örneklerinin Yaklaşık ve Tam Analizi.....	40
Tablo 5.2. LDF Biyokütlesinin ve Literatürde Yer Alan Farklı Biyokütlelerin HHV Değerleri	46
Tablo 5.3. BC-500, BC-600, BC-700 Ürünlerinin FTIR Analiz Sonuçları	48
Tablo 5.4. BC-500, BC600, BC-700 Ürünlerinin Elementel Analiz Sonuçları	52
Tablo 5.5. BC-500, BC-600, BC-700 Ürünlerinin BET Analiz Sonuçları	52
Tablo 5.6. BC-500, BC-600, BC-700 Ürünlerinin HHV Sonuçları	53
Tablo 5.7. BC-500, BC-600, BC-700 Ürünlerinin CO ₂ Adsorpsiyon Sonuçları	54
Tablo 5.8. BO-500, BO-600, BO-700 Ürünlerinin Kimyasal Bileşimi	57
Tablo 5.9. BO-500, BO-600, BO-700 Ürünlerinin FTIR Analiz Sonuçları	59

1.GİRİŞ

Ülke politikalarında gelişmişliğin iki temel göstergesi vardır; bunlardan biri enerji diğeri ise teknolojidir. Enerjinin tanımına baktığımızda kısaca iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Bir diğeri gelişmişlik göstergesi ise teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Teknolojisi gelişmiş ülkeler ve enerji kaynakları açısından zengin ülkeler üstün yaşam biçimine sahip ülkeler olarak nitelendirilebilir. Uluslararası ilişkilerin ve diplomasinin yönünü belirleyen bu iki önemli alanda geçmişten günümüze sürekli iyileştirme çalışmaları yapılmaktadır. Enerji ülkelerin ekonomik gelişmelerinde de kritik bir role sahiptir. Enerji olmadan endüstri, endüstri olmadan refah bir toplum olamayacağı için enerjisiz bir ülke düşünülemez (Ünalın, 2002). Enerji hayatımızda bu kadar önemli bir yere sahipken her geçen gün artan nüfusa paralel olarak tüketimi de artmaktadır. Eskiden fosil yakıtlar kullanılarak karşılanan enerji ihtiyacı artan nüfus ile birlikte azalmaya başlamıştır. Tüketimle birlikte CO₂ miktarındaki artış küresel ısınmaya bağlı ciddi problemlere de yol açmaktadır. Ayrıca fosil yakıtlar kullanmanın en öne çıkan sakıncalarından biri de rezervlerin azalmasıyla fiyatların artmasıdır. Bu sebeplerden dolayı alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu noktada karşımıza fosil yakıtlara bağımlılığı azaltan ve daha temiz bir çevre olanağı sunan yenilenebilir enerji kaynakları çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları doğal ve yerli kaynaklardan elde edilir. Böylece alternatif enerjiler çevreyi korumanın yanında, yerel demokrasinin en önemli özelliği olan, yerel kararların yerel halk tarafından alınıp, uygulamasının da bir aracı olacaktır (Mutlu, 2002). Yenilenebilir enerji kaynakları rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik enerji, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi, deniz kökenli enerji kaynakları ve bu çalışmanın da temel konusu olan biyokütle enerjisi olarak sıralanabilir. Biyokütle diğeri alternatif enerji türlerine göre (güneş, rüzgâr, jeotermal vb.) birçok avantaja sahiptir. Bol miktarda ve yaygın şekilde bulunması, sürekliliğinin sağlanabilmesi biyokütlenin diğeri alternatif enerji türlerine göre üstünlükleridir. Biyokütle kaynakları arasında odun atıkları, su bitkileri (sucul bitkiler ve yosunlar), evsel ve endüstriyel atıklar, tarımsal ürünler ve hayvan atıkları sayılabilmektedir. Biyokütle türleri çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanarak (yakma, gazlaştırma, piroliz vb.) yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyo-yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir (Vu Ly vd, 2015).

Yaygın kullanılan dönüşüm süreçlerinden bir tanesi de pirolizdir. Piroliz yöntemi, maddelerin oksijensiz ortamda termal yolla bozundurulması işlemidir (Brassard vd, 2017; Veses vd, 2014). Biyokütleden piroliz teknolojisi ile sıvı (biyoyakıt veya bio-oil), karbonca zengin katı (bio-kök veya bio-char) ve hidrokarbonca zengin gaz (bio-gaz) ürünler elde edilmektedir (Tripathi vd, 2016; Groscurth vd, 2000). Biyokütlenin pirolizi üzerine geçmişten günümüze sayısız çalışma bulunmaktadır. Farklı teknikler ve farklı biyokütleler kullanılarak yapılan bu çalışmaların ortak amacı alkan ve aromatik grubu içeriği yüksek bio-oiller ve karbon içeriği yüksek bio-köklar elde etmektir. Son yıllarda popüler olan tekniklerden biri de burgu reaktörde piroliz işlemidir. Burgu reaktör, sürekli çalışabilen bir reaktör sistemi olup katı, sıvı ve gaz ürünün kolay ayrılabilirdiği bir işleyişi vardır (Brassard vd, 2017; Ferreira vd, 2017; Veses vd, 2014; Morgano vd, 2017). Yapılan bu tez çalışmasının amacı termokimyasal dönüşüm proseslerinden biri olan piroliz ile biyokütleden, enerji değeri arttırılmış ürünler elde etmektir. Bu amaçla, biyokütle kaynağı olarak seçilen ve mobilya endüstrisinin vazgeçilmez malzemelerinden biri olan *'Düşük Yoğunluklu Lif Levha (LDF veya Sunta)* atıklarının burgu reaktörde pirolizi ve elde edilen katı (bio-char veya biyo-kök) ve sıvı (bio-oil veya biyo-yağ) ürünlerinin karakterizasyonu bu tez çalışmasında sunulmuştur.

2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların ya da yakın zamanda yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemenin genel adıdır. Biyokütle enerjisi ise bu biyolojik malzemelerin farklı yollarla enerji elde edilmesi olarak tanımlanabilir. Biyokütle enerjisi, sürdürülebilir, enerji açısından güvenli ve küresel ısınmayı azaltacak geleneksel fosil yakıtlar için alternatif bir kaynaktır (Gollakota vd, 2018). Biyokütleden; fiziksel süreçler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve biriktleme) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal süreçler) ile yakıt elde edilmektedir (Türe, 2001).

AVANTAJLARI;

- Hemen her yerde yetiştirilebilir olması,
- Ucuz bir kaynak olması,
- Her ölçekte enerji üretimi için uygun olması,
- Kolaylıkla depolanabilmesi,
- Atık maddeler olarak değerlendirilmesi ve çevresel sorunları azaltması,
- Diğer enerji kaynaklarına göre sera gazı emisyon değerlerinin düşük olması,
- Atmosferde CO₂ dengesini sağlaması,
- Asit yağmurlarına yol açmaması,

Bu nedenlerden dolayı biyokütle son yıllarda oldukça tercih edilmektedir (Çağal, 2009).

DEZAVANTAJLARI;

- Düşük çevrim verimine sahip olması,
- Tarım alanları için rekabet oluşturması,

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları geniş bir yelpazeye sahiptir. Biyokütle kaynakları genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir (IEA, 2009; Çağal, 2009);

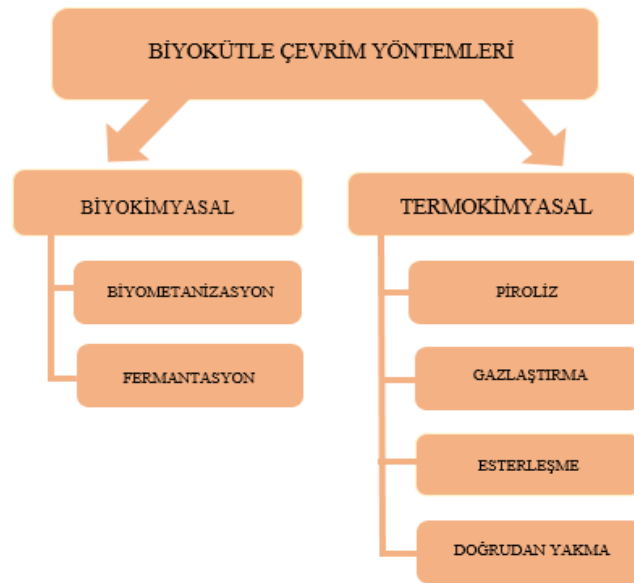
- Akarsuların taşıdığı atıklar,
- Ağaç veya işlem görmüş ağaç atıkları (yonga, zımpara tozu, ağaç kabuğu vs.),

- Tarımsal üretim sonucu oluşan artık ve atıklar (ağaç dalları, saman, hayvan atıkları, vb.),
- Fabrikaların meydana getirdiği endüstriyel atıklar,
- Kentsel atıklar (çöpler, kanalizasyon çamuru vb.),
- Doğrudan enerji elde etmek amacıyla ekilen bitkiler (ayçiçeği, kenevir vb.).

Biyokütle kaynaklarının oldukça geniş olması ve ülkelere göre bile farklılık göstermesi sebebiyle net bir sınıflandırma yapmak doğru değildir. Genel olarak, enerji üretiminde kullanılan biyokütle kaynakları; tarımsal kökenli oluşan kaynaklar, orman kökenli kaynaklar, kentsel atıklar ve endüstriler tarafından oluşturulan atıklar şeklinde genel bir gruplandırma yapılabilir (Aslantaş, 2018). Yapılan çalışmalara göre; biyokütle kaynakları yapılarında fosil yakıtlara rekabet sağlayacak ölçüde karbonhidrata sahiptirler (Parikka, 2003). Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının verilerine göre Türkiye'nin biyokütle atık potansiyelinin yaklaşık 8,6 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) olduğu tahmin edilmektedir.

2.3. Biyokütle Çevrim Teknolojileri

Biyokütle kaynaklarının ham halinin enerji içeriğinin düşük olması sebebiyle doğrudan yakıt olarak kullanımı uygun olmamaktadır. Bu sebeple yakıt kalitesinin artırılması amacıyla biyokütle çevrim teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Biyoküteller, kaynağın niteliğine bağlı olarak biyokimyasal ve termokimyasal süreçlere tabi tutulabilir.



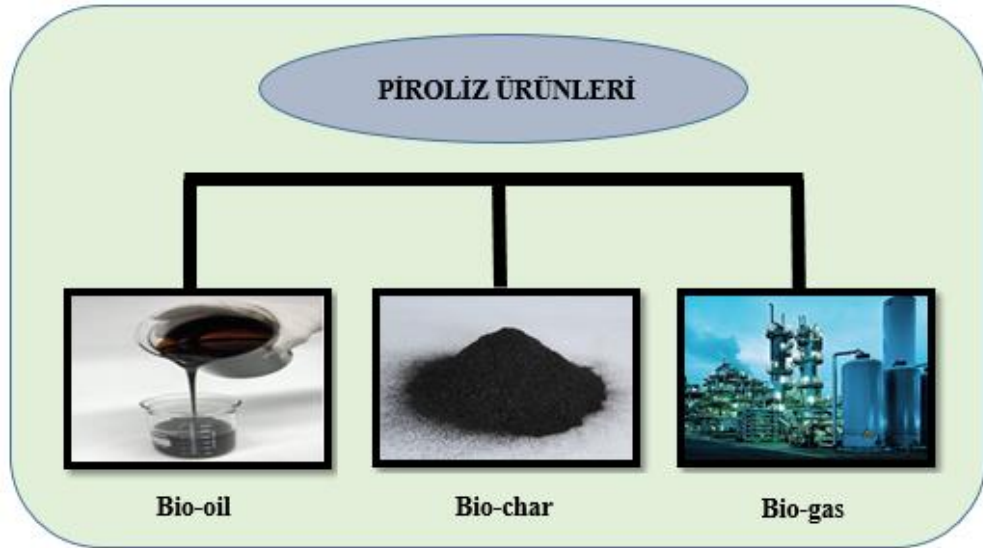
Şekil 2.3. Biyokütle çevrim teknolojileri

2.4. Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri

Termokimyasal dönüşüm prosesleri ısı ile etkiyle biyokütlenin yakıt ve değerli kimyasallar gibi ürün gruplarına dönüştürülmesi esasına dayanır. Bu dönüşüm yöntemleri eski çağlardan bu yana kullanılan ısınma ve pişirme, kok kömürü üretmek gibi farklı amaçlar ile ortaya çıkmış en eski işlemlerdir. Atık biyokütle türlerini istenen biyoyakıt ürünlerine dönüştürmek için gazlaştırma, esterleşme, piroliz ve doğrudan yakma gibi çeşitli termokimyasal işlemler kullanılır (Garg vd, 2016). Hemen hemen tüm biyokütle türleri termokimyasal dönüşüm için kaynak olarak kullanılabilir. Termokimyasal süreçler arasında piroliz, kullanım kolaylığı nedeniyle alternatif dönüşüm teknolojileri haline gelmiştir (Onay vd, 2001). Ayrıca piroliz, biyokütleden faydalanılmasında en umut verici teknolojilerden biridir.

2.5. Piroliz

En yaygın termokimyasal yöntemlerden biri olan piroliz, biyokütlenin değerli yakıtlara ve ürünlere dönüşümünde kullanılan bir yöntemdir. Bir biyokütle pirolizinde organik madde inert bir gaz ortamında yoğunlaşmayan gazlara, yoğunlaşabilen gazlara (yoğunlaşma sonucu oluşan sıvı biyoyakıt) ve katı ürüne dönüşmektedir. Böylece, biyokütle yapısında bulunan organik bileşenlerin oksijensiz ortamda yüksek verim elde edilebilen kullanışlı katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi sağlanır. Sıvı şekilde elde edilen ürünler biyo-yağ, bio-oil, biyoyakıt gibi çeşitli şekillerde isimlendirilmektedir. Elde edilen bu sıvı ürün, genel olarak koyu kahverengi, yüksek polaritede ve kuru ağırlıkça %35-40 oranında oksijen içeren bir organik sıvıdır. Elde edilen bu sıvı ürün kolay depolanabilir ve taşınabilir. Piroliz sonucu elde edilen katı ürün biyo-kok veya bio-char olarak isimlendirilir. Elde edilen bu katı ürün yüksek karbon içeriğinden dolayı yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca zirai alanda toprak katkı maddesi olarak da kullanımı mevcuttur. Biyo-kok üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Son yıllarda piroliz sonucu sıcaklığın ve uçucu maddelerin etkisiyle yapısında meydana gelen gözenekler nedeniyle yüksek yüzey alanına sahip olması aktif kömür olarak adsorpsiyon proseslerinde kullanımını da arttırmıştır (Zhang vd, 2019; Jung vd, 2017). Piroliz sonucu elde edilen bir diğer ürün ise gaz üründür. Yoğunlaşmayan gazlar (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 ...) yanma değerine sahip olup ısıtma gibi farklı alanlarda kullanımı mevcuttur.



Şekil 2.4. Piroliz işlemi ürünleri

Biyokütlenin piroliz işlemi hızlı ve yavaş piroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Daha çok tercih edilen hızlı piroliz 400-600 °C sıcaklık aralığında yüksek ısıtma hızlarında yapılır. Yüksek sıcaklık ve ısıtma hızların da gerçekleştirilen hızlı piroliz işlemi ile katı ve gaz ürünlere kıyasla daha fazla sıvı biyoyakıt üretilmektedir. Piroliz işlemleriyle kazanılan değerli kimyasallar, çözücüler, çeşitli yakıtlar ve diğer ürün grupları ticari üretimler için kullanılmaktadır. Piroliz işlemlerinde elde edilen sıvı biyoyakıt yüksek oranda oksijen içerdiğinden yanma verimi düşük olsa da petrol bazlı bazı kimyasalların üretiminde hammadde olarak da kullanılabilir (Kelkar vd, 2015). Petrol bazlı ürünlerle kıyas yapıldığında özellikleri farklılık gösterse de ticari motorlarda yapılan bazı değişikliklerden sonra yakıt olarak kullanım imkânı sunmaktadır. Bunun yanında hafif fuel-oil'in yerine fırınlarda, kaynatıcılarda ve hatta enerji üreten türbin sistemlerinde kullanılması amaçlanmaktadır (Veses vd, 2015).

Bu alanda yapılan çalışmaların her gün artmasıyla farklı parametreler göz önüne alınarak piroliz reaksiyonları gerçekleştirilir. Biyokütlenin hammadde çeşidi ve bileşimi, reaksiyon sıcaklık ve aralığı, basınç, reaksiyon süresi, katalizör etkisi ve derecesi, ürün seçiciliği gibi farklı parametre etkilerinin ortaya konulması ileri biyokütle piroliz proses sistemlerinin gelişmesine sebep olmuştur (Çağal, 2009). Özellikle son yıllarda, proses koşullarına ek olarak, teknoloji türü de önemli bir faktördür ve ürünlerin verimini en üst düzeye çıkarmak için yeni reaktörler geliştirmek adına büyük çabalar sarf edilmektedir (Tripathi vd, 2016; Akhtar ve Amin, 2012).

2.6. Burgu Reaktörler (Auger Reaktör)

Reaktör, piroliz sürecinin ana bileşenlerinden biridir. Biyokütlenin pirolizinde *kabarcıklı akışkan yatak*, *sirkülasyon akışkan yatak*, *sabit yatak* gibi reaktör tipleri kullanılmaktadır. Piroliz reaktörleri içinde özel bir tasarım sahip olarak vidalı (burgu) reaktör tipi de bulunmaktadır. Tek veya çift vidalı olmak üzere ikiye ayrılırlar ancak daha çok kullanım basitliği nedeniyle tek vidalı reaktörler tercih edilmektedir. Burgu reaktör tipinde biyokütle sürekli olarak tek veya çift üniteden beslenir. Reaktör içerisindeki yatay eksene paralel olarak konumlandırılmış sarmal, dönerek ürünü ısıtma bölgesi sonuna kadar eksen boyunca hareket ettirir. Sarmal etrafından ilerleyen biyokütle sıcaklık etkisiyle bozunmaya başlar, gaz ürünler oluşturur.

Oluşan gaz ürünler reaktörün diğer tarafından alınır. Gaz karışımı soğutucudan geçirilerek sıvı biyoyakıt ayrılır. Yoğunlaşamayan gaz karışımı ise dışarı çıkarılarak gaz akış ölçerden geçirilir ve toplama haznesine alınır.

Belli bir zaman dilimi sonucu biyokok toplama kabında biyokok birikmeye başlar. Burgu reaktör kullanımı açısından bazı avantajlara sahiptir.

- Burgu reaktörlerin kullanım tipi basittir. Ayrıca sıcaklık kontrolü sağlanabilir, vidanın dönme hızı ayarlanabilir, sürükleyici gazın akış hızı ayarlanabilir.
- Piroliz işlemleri için az miktarda taşıyıcı gaz gerektirir.
- Isı transferi sağlamak için ısı taşıyıcıları (çelik bilye, seramik bilyeler, kum, vb.) kullanımı için uygundur.
- Piroliz reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi için daha az enerji talebine yol açan (burgu teknolojisinin enerji açısından oldukça verimli olmasını sağlayan) ve piroliz tesisinin sermaye maliyetini düşüren spesifik bir reaktör boyutuna sahiptir.
- Yatay, eğimli ve/veya dikey tesisatlarda kullanılacak çok yönlü ergonomik bir yapıya sahiptir.
- Farklı tipoloji ve partikül boyutlarında hammaddeler ile çalışma esnekliği sağlar.
- Büyük biyokütle miktarları için kullanılabilir.
- Tasarlanması, işletilmesi ve bakımı basittir.
- Düşük yoğunluklu parçacıkların tamamen bozundurulmadan önce ısıtma bölgesinden çıkmasını önler (Campuzano vd, 2019).

- Burgu reaktörlerde elde edilen biyoyakıtın verimi çalışma koşullarına göre farklılık gösterir. Fakat akışkan yataklı bir reaktörde yapılan çalışma sonucu biyoyakıt verimleri kıyaslandığında daha yüksek biyoyakıt verimi söz konusudur.
- Burgu reaktörlerde buharlaşma süresi, akışkan yataklı reaktöre göre çok daha uzundur ve bu nedenle ikincil reaksiyonların olasılığını artırır ve bu da biyokok veriminin artmasına sebep olur (Isahak vd, 2012; Brassard vd, 2017).

Her reaktörde olduğu kadar burgu reaktörlerin az da olsa dezavantajları mevcuttur.

- Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında hareketli parçalarda mekanik aşınma meydana gelebilir ve bunun sonucu olarak reaktörde tıkanma olabilir.
- Büyük ölçeklerde ısı transferi zorlukları olabilir.
- Spesifik çalışma koşullarına ve hammadde özelliklerine bağlı olarak, segregasyon olaylarına yol açabilir ve karışım etkinliğini azaltabilir (Campuzano vd, 2019).

2.7. Odunsu Biyokütle ve Orman Ürünleri

Ağaç ürünleri üretim sektörü günlük yaşam alanların da kullanılan ürünlerin üretimini sağlayan aynı zamanda farklı sektörlerle de yan ürün teminini sağlayan bir sanayi dalıdır. Bu sektör; inşaat, gemi, sanayi, metal, plastik ve cam sanayi ile etkileşim halinde olup ara ürün teminatı da sağlamaktadır. Bu sektörde kullanılan hammadde odundur. Hammadde olan oduna farklı işlemler uygulanarak işlenir ve tercih edilen ürün türüne göre üretim yapılır. Yapılan işlemler bükme, yarma, kesme, soyma, biçme, yongalama, liflendirme, yapıştırma, presleme, buharlama, kurutma ve emprenyeleme şeklinde sıranabilir (Kılıç, 2014). Ağaç ürünleri üretimi ham ağaçtan yapılan ürünler ve işlenmiş ağaçtan yapılan ürünler olmak üzere iki farklı şekilde yapılır. Bu üretim proseslerinde üretim öncesi ve üretim sonrası olmak üzere çeşitli atıklar meydana gelmektedir. İçerdiği yüksek karbon oranı ile biyokütle potansiyeline sahip olan bu atıklar, odunsu biyoküteller sınıfında yer almaktadır ve küresel enerji talebini karşılayabilecek önemli biyokütle kaynakları arasında gösterilmektedir (Salman, 2001). Günümüzde ormancılık ve ağaç sanayi atıklarından faydalanılarak biyoenerji üretimine yönelim artmış ve ormansal ürünler biyoenerji üretiminde en sık kullanılan hammaddeler olarak yerini almıştır.

Orman kökenli biyokütle kaynakları şu şekilde sıralanabilir (Parikka, 2003):

- Ağaçların kesilmesinden sonra geride kalan, uç dallar, yapraklar, yan dallar ve ağaç köklerinden oluşan atıklar,
- Ağaçların işlenmesinden sonra geride kalan, kabuk, kıymık talaş ve bıçkı tozları gibi artıklar,
- Kabuk, çekirdek ve tohum gibi meyve atıklarından oluşan yan ürünler,

Dünyada yaklaşık 3870×10^6 hektar orman alanı bulunmakta ve bu ormanlık alanlar dünya yüzeyinin %30'unu kaplamaktadır. Bu miktarın yaklaşık %95'ini doğal ormanlar oluştururken %5'lik kısmını ise yapay ormanlar oluşturmaktadır. Ayrıca, ağaç hasadından elde edilen ürünlerin %75'e yakın bir kısmı yenilenebilir kaynağı olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Bu potansiyelin tamamının kullanılması halinde ise yaklaşık 1700 kJ'lük enerji üretilebilmektedir (Parikka, 2003). Bu miktarın içerisinde, geleneksel ormancılık yöntemleriyle ağaçların kesilmesi ve işlenmesi sonrası geride bırakılan artıklar bulunmamaktadır (FAO, 2009).

2.8. Ağaç Ürünleri Üretim Prosesi

Ağaç ürünleri üretim süreçlerini ham ağaç ürünleri ve panel ağaç ürünleri olmak üzere iki başlık altında toplamak mümkündür.

2.8.1. Ham ağaç ürünleri

Ham ağaçtan yapılan ürünlerin üretim aşamasında ağaç genellikle temel işlemlerden geçirilerek şekillendirilir. Bu işlemler; bükme, yarma, kesme, soyma, biçme ve emprenyeleme olarak sıranabilir. Ardından ürün yüzeyine uygulanan işlemler ile kullanıma hazır hale getirilir. Ham ağaç ürünleri sınıfına; kereste, masif ve lamine parke, kaplama ve kontraplak, ahşap yapı ürünleri ve ahşap günlük kullanım eşyaları yer almaktadır (CSB, 2009).

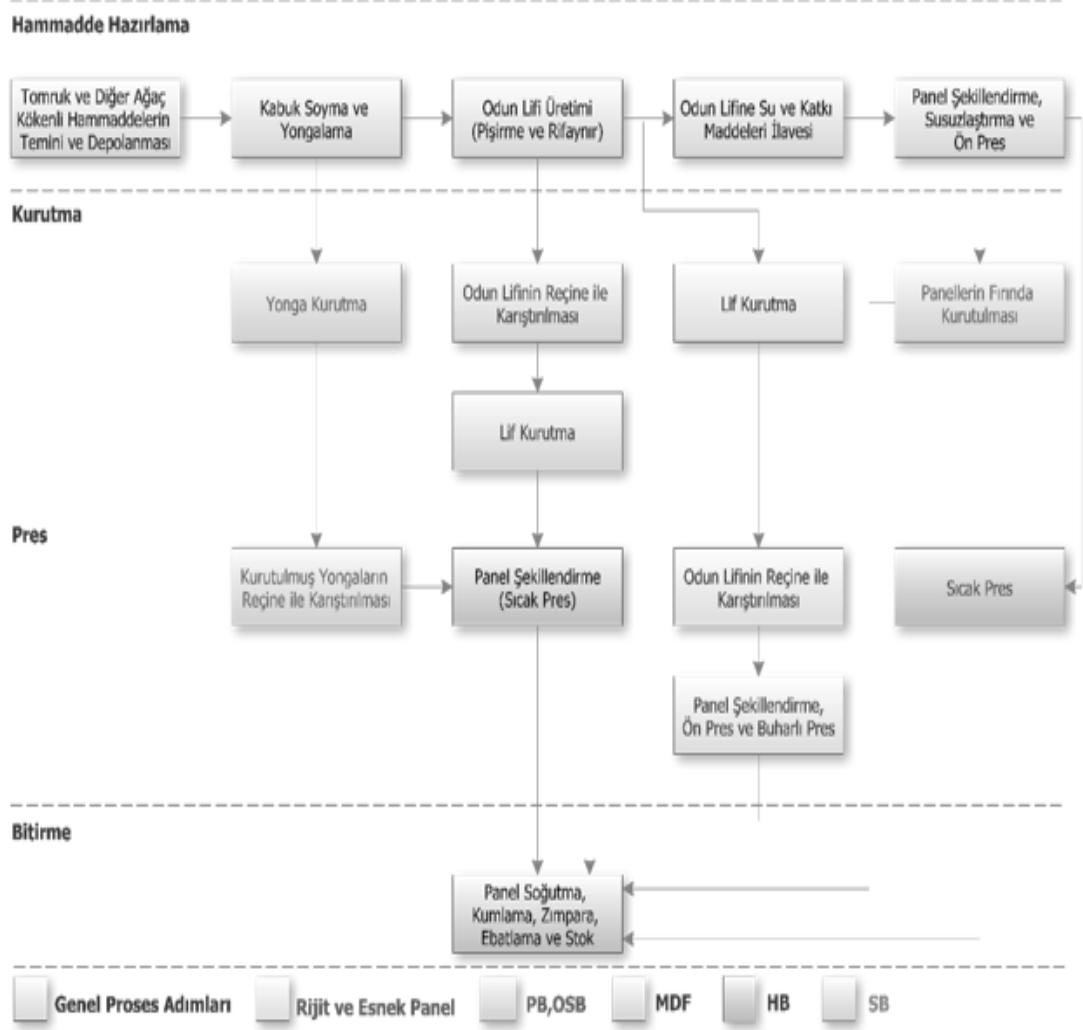
2.8.2. Ağaç panel ürünleri

Panel üretimi, yongaların sentetik reçine tutkalları ile karıştırılmasıyla elde edilen karışımın belirli sıcaklık ve basınç altında yapıştırılması ve biçimlendirilmesi ile elde edilen levhalar şeklinde tanımlanmaktadır. Ağaç panel üretim sektöründe üretilen başlıca ürünler yonga levha (yongapan), MDF, OSB (oriented strand board) ve sunta(LDF) gibi ürünlerdir (Arslantaş, İ. 2001).

GLT Glulam - glued - laminated timber	CLT Cross-laminated timber	PSL Parallel strand lumber	LSL Laminated strand lumber	LVL Laminated veneer lumber
SWP Solid wood panel	PB Plywood board	LDF/MDF/HDF Low/medium/high-density fiberboard	VP Veneered particleboard	PB Particleboard
OSB Oriented strand board	LS Light sandwich (honeycomb) panels	WPC Wood plastic composites	TM Thermally modified wood	WFI Wood fibre insulation boards

Şekil 2.5. Ağaç panel ürünleri (Kuzman vd., 2020)

Ağaç panel ürünlerinin bazı yapısal özellikleri (mukavemet değerleri gibi) ve kullanım alanları farklılık gösterse de genel olarak aşağıda verilen temel işlem basamaklarını içeren sürekli bir proses ile üretilmektedirler.



Şekil 2.6. Ağaç panel üretimi proses şeması (CSB, 2009)

2.8.3. Hammade hazırlama ve yongalama

Ağaç panel üretiminde panel türüne göre farklı hammaddeler kullanılabilir. Ancak kesim işlemi tamamlanarak tesise getirilen ağaçlardan elde edilen cips ve yongalar, ağaç panel üretiminin genellikle hammaddesini oluşturmaktadır. Hammade olarak tomrukların kullanıldığı proseslerde ilk olarak kabuk soyma işlemi yapılır bu işlemin ardından tomruklar yongalama işlemine alınır. Yongalama işlemi üretilecek ürüne göre değişen bir basamaktır. Genellikle iki kademedен oluşan kapalı sistemlerdir. İlk aşamada daha uzun ve kalın odun parçaları elde edilir. Bu aşama da elde edilen yongalar örneğin OSB üretimi için yeterli bir boyuttur ve direk kullanılabilir. İkinci aşamada ise yongaların kıyılarak daha da küçültülmesi sağlanır. Yongalamanın sonunda boyutlarına göre sınıflandırılarak depolanır (Salman, 2001; CSB, 2009).

2.8.4. Kurutma

Yongalama işleminin ardından yapılarında yer alan nemi istenen seviyeye getirmek için kurutma işlemi uygulanır. Bu aşamadan sonra yongalar boyutlarına göre sınıflandırılarak depolanır (Salman, 2001).

2.8.5. Panel üretimi

Kurutulmuş yongalar panel üretim aşamasında tutkal veya reçine karışımları ile karıştırılır ardından şekillendirilir ve sıcak pres uygulamasıyla sıkıştırılır. Proseste sıklıkla kullanılan reçinelerden bazıları; üre-formaldehit, fenol-formaldehit, fenol-üre-formaldehit ve polimerik metilen diizosiyanattır (Dizman, 2014).

2.8.6. Bitirme işlemleri

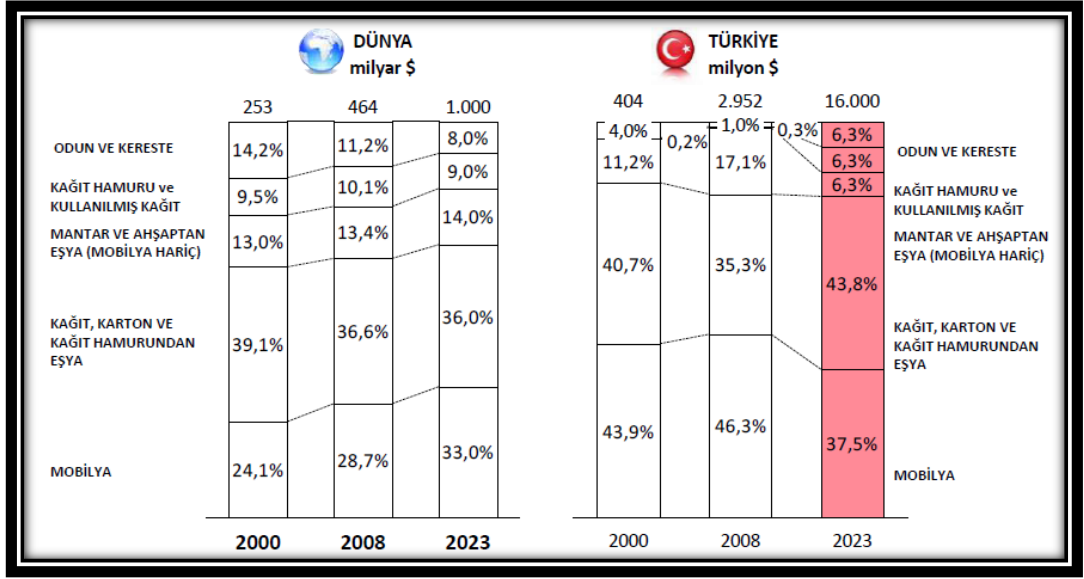
Presleme işlemi sonrası panelleri istenilen ebatlara getirmek amacıyla boyutlandırma işlemi uygulanır. Bu işlemden sonra son olarak yüzeyde kalan kusurlarının giderilmesi amacıyla ürün yüzeyine zımparalama işlemi veya kumlama işlemi de uygulanabilir (CSB, 2009). Yüzey kusurlarının giderilmesi aşamasında yapılan zımparalama işleminde ürünün kendisi de bir atık oluşturmaktadır. Bizim çalışmamızda kullanmış olduğumuz atık da üretimin bu aşamasında meydana gelmektedir. Son halini alan paneller bu işlemlerin sonunda direk olarak satışa sunulur ya da ilave kaplama ve yüzey işlemleri uygulanır.

2.8.7. Laminasyon işlemleri

Üretilen panellere isteğe bağlı olarak çeşitli malzemeler yardımıyla laminasyon işlemi uygulanır. Bu işlemde de melamin bazlı reçine ve katkı kimyasalları kullanılarak bir karışım hazırlanır. Paneller elde edilen bu karışım içerisinde bekletilir veya püskürtme gibi farklı teknikler yardımıyla laminasyon işlemi tamamlanır (Şen ve Yalçın, 2009).

2.8.8. Dünyada ve Türkiyede orman endüstrisi

Gelişen sanayi ve teknoloji ile birlikte artan talep doğrultusunda dünyada ve ülkemizde orman endüstrisi her geçen gün gelişmekte ve üretim kapasiteleri artmaktadır. Ticaret bakanlığı verilerine göre bu alanda ülkemizde faaliyet gösteren işletme sayısı 34 binin üzerindedir. Şekil 2.7 incelendiğinde Dünyada ve Türkiye pazarında artan ihracat faaliyetleri görülmektedir.



Şekil 2.7. Dünyada ve Türkiyede orman ürünlerinin ihracat değişimi (TİM, 2010)

2.9. Odunsu Biyokütlenin Kimyasal Bileşimi

Odunsu biyokütlenin yapısı üç bileşenden meydana gelir (Pekgözlü ve Gülsoy, 2017);

Selüloz: Ağaca esneklik ve eğilme kabiliyeti veren beyaz renkte bir maddedir. Ağaç içindeki oranı, kuru ağaç ağırlığının %50-60'ı kadardır. Kimyasal formülü $C_5H_{10}O_5$ tir

Lignin: Selüloz yapısının miselleri arasına yerleşmiş olan lignin maddesi selülozun aksine esneklik kabiliyeti olmayan gevrek bir maddedir ve ağaca sertliğini kazandırır. Lignin ağaçların otsu bitkilerden ayrılmasını sağlayan maddedir. Ağacın yapısındaki lignin miktarı %14-23 oranındadır.

Hemiselüloz: Hemiselülozlar, kimyasal bileşikleri itibarıyla polisakaritlerden oluşurlar. Ağaç içerisinde %15-25 oranında bulunurlar.

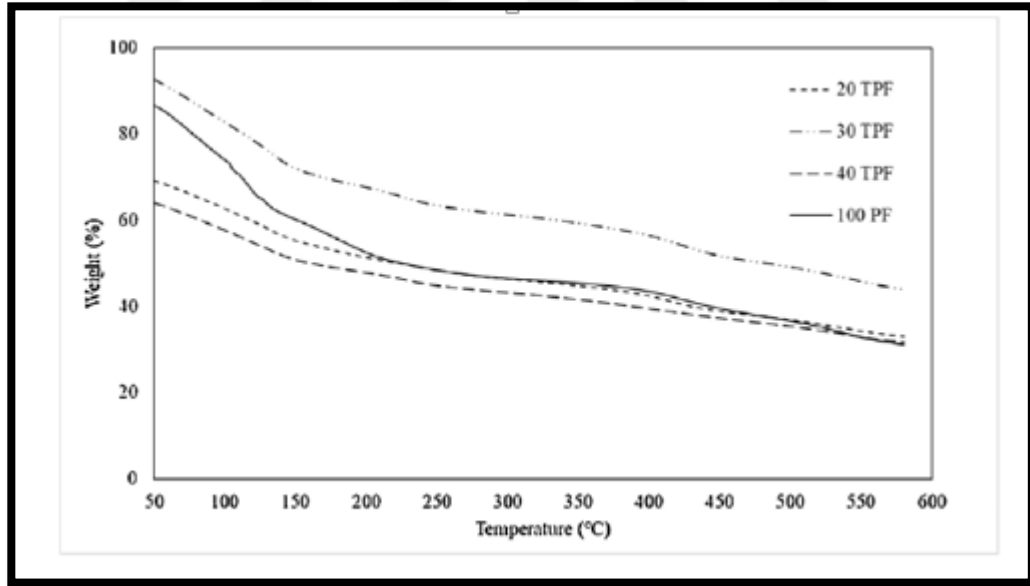
2.10. Fenol-Formaldehit Reçinesinin Özellikleri ve Termik Davranışı

Formaldehit orta yoğunlukta lif levha (MDF), yonga levha, sunta (LDF), kontraplak gibi odun esaslı panellerdeki tutkalların üretiminde kullanılan renksiz, zehirli ve güçlü kokuya sahip bir kimyasal maddedir. Formaldehit tehlikeli kimyasallar sınıfında yer almakta olup kanserojen etkisinin yanında vücudun çeşitli yerlerinde alerjik reaksiyona da sebep olmaktadır (CSB, 2012). Son yasal düzenlemelerden sonra formaldehit emisyonuna neden olan formaldehit esaslı tutkal ile üretilen ürünlerin serbest formaldehit içeriğine yasal sınırlamalar getirilmiştir.



Şekil 2.8. Kompozit malzemeler (CSB, 2012)

Şekil 2.8.'de yer alan kompozit malzemeler formaldehit tutkalıyla üretilmesi sebebiyle yapılarında formaldehit barındıran ürünlerdir. Formaldehit emisyonuna etki eden başlıca faktörler; odun türü, üre/formaldehit (Ü/F) mol oranı, sertleştiricilerin türü, pres koşulları, tutkal miktarı, depolama süresidir (CSB, 2015).



Şekil 2.9. Fenol formadehit (PF) ve Tannin Fenol Formaldehit (TPF) reçinelerinin termal davranışları (Hafız vd. 2020)

Şekil 2.9.'da saf fenol formaldehit ve tannin fenol formaldehit reçinelerine ait termogravimetrik eğriler verilmiştir. Saf fenol formaldehit reçinesine ait eğri incelendiğinde, ilk bozunma basamağının 50 °C ile 130 °C arasında meydana geldiği görülmektedir.

Bu aşamada 103,68 °C'de ki ağırlık kaybı % 12,9 olarak tespit edilmiştir. Bu kayıp yapıdaki suyun ve CO benzeri uçucu bileşiklerin kaybına bağlı olabilir. İkinci bozunmanın 170-250 °C civarında meydana geldiği görülmektedir ve bitişik reçine zincirinin bozunmasına atfedilebilirken daha fazla sertleştirme işlemi gerçekleşmiştir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, 400 °C ve 600 °C arasındaki bozulma C ve CO serbest bırakılması ile sert reçine segmentlerin ayrışmasına bağlı olabilir. Bu aşamadaki ağırlık kaybı, CH₄ ve karbon oluşumuna, aldehitler ve fenoller oluşturmak için metilen köprülerinin parçalanmasına bağlı olabilir.

2.11. Literatür Özetleri

Biyokütle oldukça geniş bir yelpazeyi kapsadığından literatürde bu alanda binlerce çalışma mevcuttur ve son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacın artması sebebiyle bu alanda tüm dünyada her gün yüzlerce yeni çalışma rapor edilmektedir. Tez çalışmasının konusu olan mobilya endüstrisi atığı niteliğindeki odunsu biyokütlenin burgu reaktörde pirolizi konusuyla ilgili olan çalışmaların bir bölümü aşağıda özetlenmiştir:

- Ravindran ve arkadaşları (2015), yapmış oldukları araştırmalar sonucu biyo-yagın kalitesi ve veriminin büyük ölçüde sıcaklık, hammadde, nem içeriği ve reaktörde kalış süresi gibi işlem parametrelerine bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Yapmış oldukları çalışmada sıcaklığın biyo-yagın kalitesi ve verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla ABD'nin güneydoğu kesiminde bol miktarda bulunan çam ağacını biyokütle kaynağı olarak kullanmışlardır. Çam ağacı biyokütlesinin, burgu reaktörde seçilen sıcaklıklarda (425-500 °C) pirolizi sonucu biyoyakıt üretmişler ve elde edilen biyoyakıtları karakterize etmişlerdir. Çeşitli sıcaklıklarda üretilen biyo-yagın fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. Biyo-yagın fiziksel analizi yoğunluk, pH, viskozite, su, kül, katı içeriği ve ısıtma değeri ölçümlerini içerirken kimyasal bileşimini bir gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda, piroliz sıcaklığındaki artışla fenol ve türevlerinin konsantrasyonunun arttığını, metoksifenol ve türevlerinin konsantrasyonunun azaldığı sonucuna varmışlardır. Asetik asit ve diğer asitlerin konsantrasyonunun, sıcaklıktaki artışla neredeyse sabit kaldığını veya arttığını, biyo-yagın pH değerinin sıcaklık artışıyla azaldığını gözlemlemişlerdir.

Elde edilen biyokömürün ısıl değerinin piroliz sıcaklığındaki artışla arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca nem içeriğinin piroliz sıcaklığındaki değişiklikten etkilenmediği, kül içeriğinin ise piroliz sıcaklığındaki artışla arttığını gözlemlemişlerdir.

- Ferreira ve arkadaşları (2015), yapmış oldukları çalışmalar sonucu mobilya endüstrisi atığı olan MDF'nin burgu reaktör kullanarak piroliz işlemini gerçekleştirmiştir. Yapılan deneylerde 2 farklı sıcaklık (450 ve 600 °C) ve 3 farklı alıkonma süresi (9, 15, 34 dk) kullanmışlardır. Piroliz sonucu elde edilen bio-kök, bio-oil ve bio-gazın karakteristik özelliklerini ısıl analiz, FTIR, SEM, yaklaşık ve tam analiz teknikleriyle karakterize etmişlerdir. En iyi verimin, katı üründe 450 °C-15 dk, sıvı üründe 600 °C-15 dk, gaz üründe 600 °C-15 dk şeklinde olduğu sonucuna varmışlardır.
- Solar ve arkadaşları (2016), biyokütle atıklarının pirolizinden elde edilen odun kömürünün kalitesinin sıcaklık ve kalma süresinin etkisini incelemek amacıyla İspanya'nın kuzeyinde yer alan deniz çamı olarak bilinen odunsu biyokütlenin atıklarını, burgu reaktörde piroliz işlemini gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde 3 farklı sıcaklık (573-723-873 °C) ve 2 farklı alıkonma süresi (32-64 dk) kullanarak elde edilen piroliz ürünlerini karakterize etmişlerdir. Bu çalışmanın amacı, en yüksek kalitede odun kömürü elde etmek ve aynı zamanda piroliz buharlarının ısıl işlemde geçirilmesiyle gazın verimini ve kalitesini optimize etmektir. Elde edilen piroliz ürünleri termogravimetrik analiz, elementel analiz, ısıl değer, GC-MS, GC-FID teknikleri uygulanarak karakterize edilmiştir. Elde edilen katı üründe sıcaklık artışıyla elde edilen odun kömürünün kalitesinin arttığını gözlemlemişlerdir.
- Puy ve arkadaşları (2011), çam talaşı biyokütlesinin burgu reaktörde pirolizi sonucu elde edilen bio-oilin verimini incelemişlerdir. İki farklı türe ait orman atıklarından elde edilen çam yongalarını karıştırarak deneylerde hammadde olarak kullanmışlardır. Bu amaçla farklı sıcaklıklar, farklı alıkonma süreleri ve farklı biyokütle akış hızları kullanılmıştır. On deney, inert atmosfer altında, şu sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir: (i) farklı reaksiyon sıcaklığında (1073, 973, 873, 823 ve 773 K); (ii) farklı katı kalış süresi (5, 3, 2 ve 1,5 dakika); ve (iii) farklı biyokütle akış hızı (3.9, 4.8 ve 6.9 kg/h). Deneyler boyunca belirli aralıklarla üç fraksiyonun (katı, sıvı ve gaz) numuneleri alınmıştır.

Sıvı fraksiyon, simüle edilmiş damıtma ve GC/MS aracılığıyla karakterize etmişlerdir. Katı fraksiyon ve gaz fraksiyonu, sırasıyla bir TCD detektörü ile birleştirilmiş gaz kromatografisi ile karakterize edilmiştir. Sonuçları incelediklerinde, sıvı üretimi için en yüksek verimin (%59) ve optimum ürün karakterizasyonunun çalışılan en düşük sıcaklıkta (773 K) ve 2 dk'dan daha uzun katı kalma süreleri uygulandığında elde edildiğini gözlemlemişlerdir.

- Veses ve arkadaşları (2014), kalsiyum bazlı katalizörleri kullanarak 450 °C'de odunsu biyokütlenin katalitik pirolizini burgu reaktörde gerçekleştirmişlerdir. İki farklı katalizör, CaO ve CaO.MgO kullanmışlardır. Her iki katalizörün kullanımı sonucu da iyileştirilmiş biyo-yaglar elde etmişlerdir.

Biyoyağlarda önemli olan asitlik ve oksijen içeriği önemli ölçüde azalırken, katalitik olmayan teste göre hem pH hem de kalorifik değerin arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca proses simülasyonu, özellikle CaO'nun eklenmesinin, burgu reaktörde en düşük ısı taşıyıcı sirkülasyonuna ihtiyaç duyulduğundan, enerjik entegrasyonu destekleyebileceğini gözlemlemişlerdir.

- Gopakumar ve arkadaşları (2014), bir burgu reaktörü kullanarak çam ağacından çeşitli sıcaklıklarda üretilen biyo-yagın fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. En yüksek bio-yag verimini elde etmek için dört farklı sıcaklık (425, 450, 475 ve 500 °C) seçmişlerdir. Biyo-yagın kalitesi ve verimi; sıcaklık, hammadde, nem içeriği ve kalma süresi gibi proses parametrelerine büyük ölçüde bağlıdır. Bu çalışmada, sıcaklığın biyo-yag kalitesi ve verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ABD' nin güneydoğu kesiminde bol miktarda bulunan bir biyokütle kaynağı olan çam ağacı kullanılarak elde edilen biyo-yagın pH, nem, ısıtma değeri, katı içeriği ve kül gibi fiziksel özellikleri incelemişlerdir. Sıcaklık artışının bio-yag verimini olumlu etkilediği sonucuna varmışlardır.

- Begüm ve arkadaşları (2020), odunsu bir biyokütle örneği olan Japon karaçamını kullanarak fenol açısından zengin bio-oil üretimini amaçlamışlardır. Bu amaçla, burgu reaktör ve akışkan yataklı reaktörü seri olarak birbirlerine bağlayarak piroliz işlemini gerçekleştirmişlerdir. Akışkan ortamın etkisi ve sıcaklık değişiminin ürün verimine etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada fenol içeriği yüksek bio-oiller üretmişlerdir.

- Papari ve arkadaşları (2019), ağaç talaşı biyokütlesinin burgu reaktörde pirolizini gerçekleştirmişler. Deneysel çalışmada iki aşamalı bir fraksiyon sistemi kullanarak orta/hızlı piroliz sistemi tasarlamışlardır. Elde ettikleri bio-oillerin su ve asidik bileşiklerin yapıdan uzaklaştırılmasının yağın kalitesi üzerinde ki verimini incelemeyi amaçlamışlardır. Yapmış oldukları çalışmalar sonucu verimi arttırılmış bioyağlar elde etmişlerdir.
- Ceylan ve arkadaşları (2018), odunsu biyokütle örneği olan orta yoğunluklu lif levhanın (MDF) burgu reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen gaz ürünleri TGA/FTIR, sıvı ürünleri ise GC/MS ile karakterize etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada, piroliz kinetiğini de incelemek amacıyla yaygın olarak uygulanan Dağıtılmış Aktivasyon Enerjisi Modeli tercih edilmiş ve ortalama aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, MDF'den potansiyel olarak yenilenebilir yakıtlar sağlayabileceğini, MDF' nin bertarafı ile çevresel sorunları da önleyebileceğini gözlemlemişlerdir.

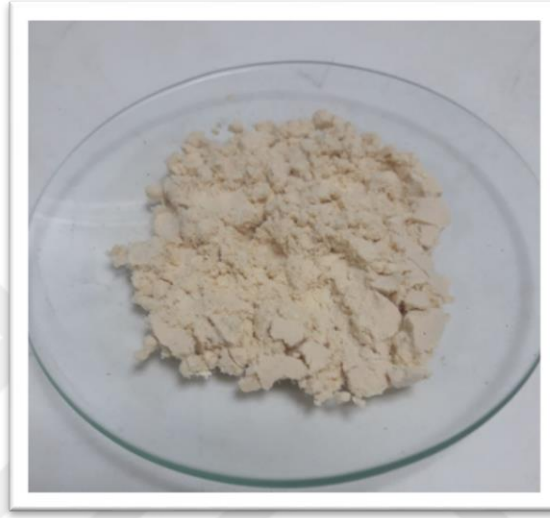
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Enerjiye olan talebin artışı ve ihtiyaçları karşılama arzındaki eksiklik, dünyada sosyal ve ekonomik açılardan ciddi bir endişe yaratmaktadır ve mevcut taleplerin karşılanması için çevreyi de kirletmeyen alternatifler bulunmaya çalışılmaktadır. Biyokütle, sosyo-ekonomik ve çevresel şartları göz önünde bulundurarak; enerji açısından güvenli, sürdürülebilir ve küresel ısınmayı da azaltabilecek bir kaynak olarak, fosil yakıtlar için alternatif olmaya aday gösterilmektedir (Gollakota vd, 2018; Tekin, 2013). Biyokütle, işleme tabi tutulmadan ham haliyle düşük enerji içeriğine sahip olmasından dolayı, yüksek enerji içerikli katı, sıvı ve gaz yakıtlara veya değerli kimyasallara dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz yöntemi yüksek enerji ve karbon içerikli ürünler elde edilebilmesi avantajlarını sunmaktadır. Ticarileştirme açısından da önemli potansiyele sahip olduğundan, özellikle son yıllarda ilgiyle takip edilmektedir (Singh vd, 2015a; Bridgwater vd, 1999; Elliott vd, 2015). Piroliz işlemi için sıcaklık etkisi, katalizör etkisi, biyokütle etkisi ve reaksiyon süresi gibi çeşitli parametrelerin etkisi literatür özetlerinde de belirtildiği gibi araştırmacılar tarafından farklı şekillerde uygulanmaktadır. Bu çalışmada, Samsun ilinde büyük ölçekte sunta üretimi gerçekleştiren bir sanayi kuruluşundan temin edilen LDF (sunta) atıklarının burgu reaktörde pirolizi gerçekleştirilecektir. Atıklar, LDF üretim sürecinde tabakaların işlenmesi (kesme, zımparalama vb.) esnasında oluşmakta olup LDF'nin mobilya sektöründe kullanım amacıyla yapılan kaplama, boyama vb. işlemden geçirilmemiş ham haline karşılık gelmektedir. Farklı sıcaklıklar kullanılarak yapılan piroliz işlemi ile aynı zamanda sıcaklığın sıvı ve katı biyoyakıt dönüşümüne etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca LDF'nin yapısında bulundurduğu yüksek karbon miktarıyla bio-char verimini olumlu yönde etkileyeceği de düşünülmektedir. LDF atığı mobilya sektöründe gelişim gösteren ülkemizde bol miktarda bulunmakta ve içerdiği fenol formaldehit reçinesi sebebiyle çevre açısından ciddi sorun oluşturmaktadır. Ancak mobilya endüstrisi atığı olarak önemli bir biyokütle potansiyeline sahip olması sebebiyle uygun yollarla pirolize tabi tutulmasının sektörün önemli bir atık sorununu çözeceği ve değerli yakıt ürünlerinin elde edileceği düşünülmektedir.

4.MATERYAL YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında biyokütle olarak mobilya sektörünün önemli bileşenlerinden biri olan ve sunanın (LDF) üretim sürecinde ele geçen ‘*Düşük Yoğunluklu Lif Levha (LDF) Atıkları*’ kullanılmıştır. Bu amaçla Samsun ilinde büyük ölçekte sunta üretimi yapan bir sanayi kuruluşundan temin edilen LDF atığı numunesinin deneyler öncesi ön işlemlerden geçirilmiş hali Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

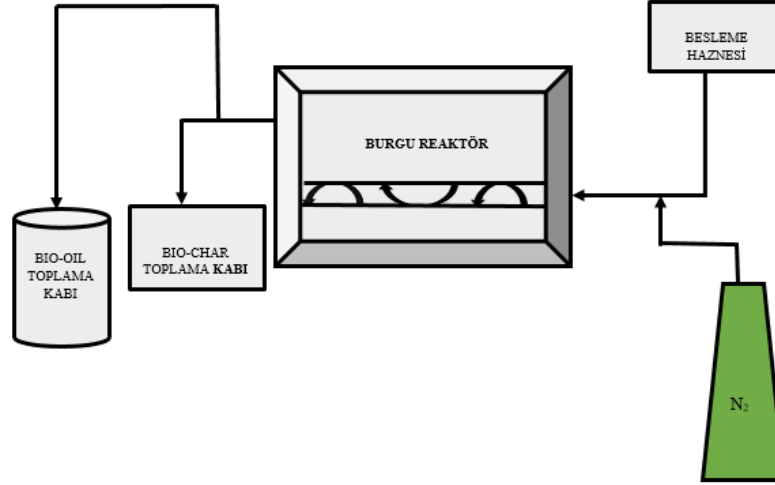


Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan LDF atığının eleme ve kurutma işlemi sonrası görünümü

4.2. Yöntem

4.2.1. Atık LDF biyokütlesinin piroliz işlemine tabi tutulması

Bu tez çalışmasında, seçilen atık LDF biyokütlesinin piroliz işleminin burgu reaktörde yapılması hedeflendiğinden, bu reaktörün kullanıldığı en yakın literatür çalışmalarından faydalanılarak (Ferreira vd, 2015; Kelkar vd, 2015; Ceylan vd, 2018; Brassard vd, 2017) en yaygın kullanılan yöntem ve parametreler seçilerek uygulanmıştır. Piroliz işlemi, bu amaç için özel yapılmış burgu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2’de uygulanan piroliz işlem basamakları gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Piroliz reaksiyonu akış şeması

Biyokütle olarak seçilen *Düşük Yoğunluklu Lif Levha (LDF)* atıkları literatüre uygun olarak 70°C’de yaklaşık 24 saat kurutulmuştur. Eleme işlemi ile 125-250 µm tanecik boyutu aralığındaki numune seçilmiş ve kapalı kapta oda koşullarında muhafaza edilmiştir. LDF atıkları her deney öncesi 100 gram tartılarak bir saat etüvde bekletildikten sonra piroliz işlemine hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numunelerin piroliz işlemi 500, 600 ve 700 °C sıcaklık şartlarında, 6 saniye alıkonma süresi ve 12 saniye sürüklenme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Her deney öncesi 100 gram LDF atığı reaktöre beslenmiş ve piroliz süresi 1,5 saat olarak belirlenmiştir. Bu işlemde laboratuvar tipi burgu reaktör kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan burgu reaktöre ait deney düzeneği Şekil 4.2.1.’de gösterilmiştir. Reaktöre sağ tarafındaki besleme haznesinden pirolizi yapılacak olan biyokütle beslenmiştir. Reaktör içerisindeki sarmalın dönme hızı, içindeki biyokütlenin süreklenme hızı 1,11 g/dk. olacak şekilde ayarlanmıştır. Burgu sayesinde reaktör içinde ilerleyen besleme karışımı sıcaklığın etkisiyle bozularak gaz ürünler oluşmuştur. Gaz karışımı soğutuculardan geçirilerek sıvı biyoyakıt ayrılmıştır. Burgunun sürüklemesiyle reaktörün çıkışında bulunan toplama haznesinde katı (bio-char) ürünleri toplanmış ve elde edildiği sıcaklık değerini temsil edecek şekilde sırasıyla BC-500, BC-600 ve BC-700 şeklinde etiketlenerek ileri analizler için muhafaza edilmiştir. Sıvı (bio-oil) ürünler diklorometan çözücüsü içinde toplanmış ve deney sonunda 40 °C’de döner buharlaştırıcı (Rotary Evaporator) ile çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Çözücüden ayrılan sıvı ürünler organik faz (bio-oil fazı) ve su fazı şeklinde 2 fazdan meydana gelmektedir.

Bu işlemler sonucunda organik faz (bio-oil fazı) çalışılan sıcaklık değerinin temsil edecek şekilde BO-500, BO-600 ve BO-700 şeklinde etiketlenerek karakterizasyon çalışmaları için uygun şekilde depolanmıştır. Elde edilen sıvı ürünler (bio-oil) uçuculuğu dikkate alınarak analiz işlemlerine kadar +4 °C’de buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.2.1. Deneyde kullanılan burgu reaktör

4.3. Hammadde ve Ürünlere Uygulanan Analizler

4.3.1. FTIR analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), inorganik veya organik bileşiklerin karakterizasyonu için kullanılmakta olan bir spektroskopi tekniğidir. Bu teknik ile maddelerin kimyasal yapısında bulunan fonksiyonel gruplar karakteristik titreşim frekansları vasıtasıyla belirlenebilmektedir. Bu çalışmada, LDF biyokütlesi ve piroliz sonucunda elde edilen bio-oil ve bio-char ürünlerinin karakterizasyonu bölümümüzde yer alan FTIR spektrometresi cihazında (Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD) incelenmiştir. İşlemler neticesinde elde edilen spektrum piklerinden LDF, bio-oil ve bio-char ürünlerinin yapısındaki fonksiyonel gruplar literatür verileriyle karşılaştırılarak belirlenmiştir.

4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu - Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS) analizi

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla kullanılan bir tekniktir. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ise element türleri ve miktarlarının belirlenmesi amacıyla kullanılan bir tekniktir.

LDF ve piroliz sonucu elde edilen bio-char ürünlerinin SEM-EDS analizi Ondokuz Mayıs Üniversitesi bünyesinde yer alan Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (KİTAM) hizmet alımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için JEOL marka, JSM-7001F model cihaz kullanılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri ve EDS analiz verilerinin sıcaklık ile değişimi incelenmiştir.

4.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir numunenin kütlesinin, kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programı altında sıcaklığa (termal) veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bir tekniktir. Hammaddenin (LDF) uçucu madde, sabit karbon, kül gibi bileşimlerinin belirlenerek yaklaşık analizi ve ayrıca inert atmosferde piroliz davranışının belirlenmesi için bölümümüzde yer alan Termogravimetrik Analiz cihazı (Shimadzu DTG-60) kullanılmıştır. Yaklaşık 10 mg numune alınarak Pt kroze içerisine ölçüm için yüklenmiştir. Deneyler inert azot atmosferi altında 50 mL/dk azot gazı akış hızı ile farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20, 40 ve 80 °C/dk) gerçekleştirilmiştir.

4.3.4. CO₂ adsorpsiyon çalışmaları

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban, adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Bu çalışmada piroliz sonucu elde edilen bio-char ürünlerinin potansiyel ticari uygulamalarına örnek teşkil etmesi amacıyla CO₂ tutma kapasiteleri incelenmiştir. Bu işlem Termogravimetrik Analiz cihazı yardımı ile (Shimadzu DTG-60) incelenmiştir. Deneyler 20 mg civarında madde kullanılarak Pt kroze içinde gerçekleştirilmiştir. Numune inert azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında 110 °C'ye getirilerek bu sıcaklıkta 30 dk bekletilmiştir, böylelikle bünyesindeki uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından atmosfer CO₂ olarak değiştirilmiş ve sıcaklık 25 °C'ye düşürülmüştür. Bu sıcaklıkta 180 dk bekletilerek adsorpsiyon miktarı belirlenmiştir.

4.3.5. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizi

Bu yöntem düşük tayin limitleri ve niceliksel analiz potansiyeli olan bileşiklerin tanımlanmasını sağlamak için iki güçlü tekniği birleştirir. Gaz kromatografi, kolonda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı analizi için kullanılan cihazdır.

Gaz kromatografisi karışımdaki gazları birbirinden ayırıp iyonlaştırırken kütle spektrometresi bu maddelerin kütlelerine bağlı olarak tayinini vermektedir. Piroliz sonucu elde edilen bio-oil ürünleri Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında hizmet alımıyla, GC- MS (Agilent GC-MS 7890A - (5975C inert MSD); Kolon modeli: HP5MS) analizine tabi tutulmuştur.

Bu analizde GC-MS fırını öncelikle 50 °C'ye ısıtılmıştır. 5 °C/dk ısıtma hızında 100 °C'ye getirilerek 1 dakika boyunca 100 °C'de bekletilmiştir. Daha sonra 10 °C/dk ısıtma hızında 150 °C'ye getirilmiş bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Tekrar 5 °C/dk ısıtma hızında 250 °C'ye çıkarılmış 5 dakika bekletilmiştir. Son olarak 5 °C/dk ısıtma hızıyla 300 °C'ye çıkarılmış 2 dakika boyunca 300 °C'de muhafaza edilmiştir. Elde edilen kromotogramlardan, sıcaklık değişiminin etkisi incelenmiştir.

4.3.6. Elementel analiz

Elementel analiz cihazı, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S)'ün aynı anda belirlenebildiği bir cihazdır. Ayrıca yapıdaki Oksijenin tayinine de imkân sağlamaktadır. Hammadde (LDF) ve bio-char ürünlerinin elementel analizi (% C, H, S ve N) Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet alımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, Costech ECS 4010 marka cihaz kullanılarak ASTM D5373-16 standart metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Numunedeki C, H, N ve S miktarları eş zamanlı olarak ölçülmüş, oksijen miktarı ise (inorganik kısım ile birlikte) yüzde farktan çıkarılarak hesaplanmıştır.

4.3.7. Üst ısı değer (HHV) analizi

Üst ısı değer (HHV) analizi, bir yanma tepkimesinde oluşan suyun sıvı fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisini tanımlamaktadır. LDF biyokütlesinin ve bio-char ürünlerinin HHV analizi Ondokuz Mayıs Üniversitesi bünyesinde yer alan, IKA C5000 marka bomba kalorimetrisi cihazıyla yapılmıştır. Bu cihaz bombalı yakma prensibine göre çalışmaktadır. Yapılan analiz ASTM E711-87 standart metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

4.3.8. BET analizi

Bu analizde, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır. LDF biyokütlesinin ve elde edilen bio-char ürünlerinin yüzey alanı ve gözenek hacmi ölçümleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet alımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için BET (Quantachrome, IQ-Chemi) analiz cihazı kullanılmıştır. BET yüzey alanı, 77 K'de azot adsorpsiyon izotermlerinden elde edilmiştir. Gaz adsorpsiyon ölçümünden önce, numuneler 12 saat boyunca 200 °C'de degaz işlemine tabi tutulmuştur.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında Samsun ilinde yer alan bir sanayi kuruluşundan Bölüm 4.1’de belirtildiği şekilde temin edilen *Düşük Yoğunluklu Lif Levha (LDF)* biyokütlesine burgu reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Temin edilen numunenin ham haline ve piroliz sonucu elde edilen bio-oil (sıvı ürün) ve bio-char (katı ürün) ürünlerine elementel analiz, TGA, FTIR, SEM-EDS, CO₂ adsorpsiyonu, GC-MS, BET ve ısı analiz teknikleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler, tablo ve şekillerde gösterilmiştir.

5.1. LDF Biyokütlesinin Yapı Analizi ve Karakterizasyonu

5.1.1. LDF biyokütlesinin yaklaşık ve tam analizi

Tablo 5.1. LDF biyokütlesi ve literatürde yer alan odunsu biyokütle örneklerinin yaklaşık ve tam analizi

Yaklaşık Analiz (%)			
	LDF	MDF ^a	ÇAM TALAŞI ^b
Uçucu Madde	82,81	78,30	78,52
Sabit Karbon	6,80	21,17	14,88
Kül	2,87	0,53	0,39
Nem	7,52	7,26	6,21
Tam Analiz (%)			
Karbon, C	46,69	52,68	48,28
Hidrojen, H	6,47	6,43	6,34
Azot, N	0,20	3,26	0,21
Sülfür, S	0,00	0,03	0,00
Diğer (Oksijen ve İnorganik Kısım) *	46,54	37,46	45,17
Klor, Cl	-	0,14	-

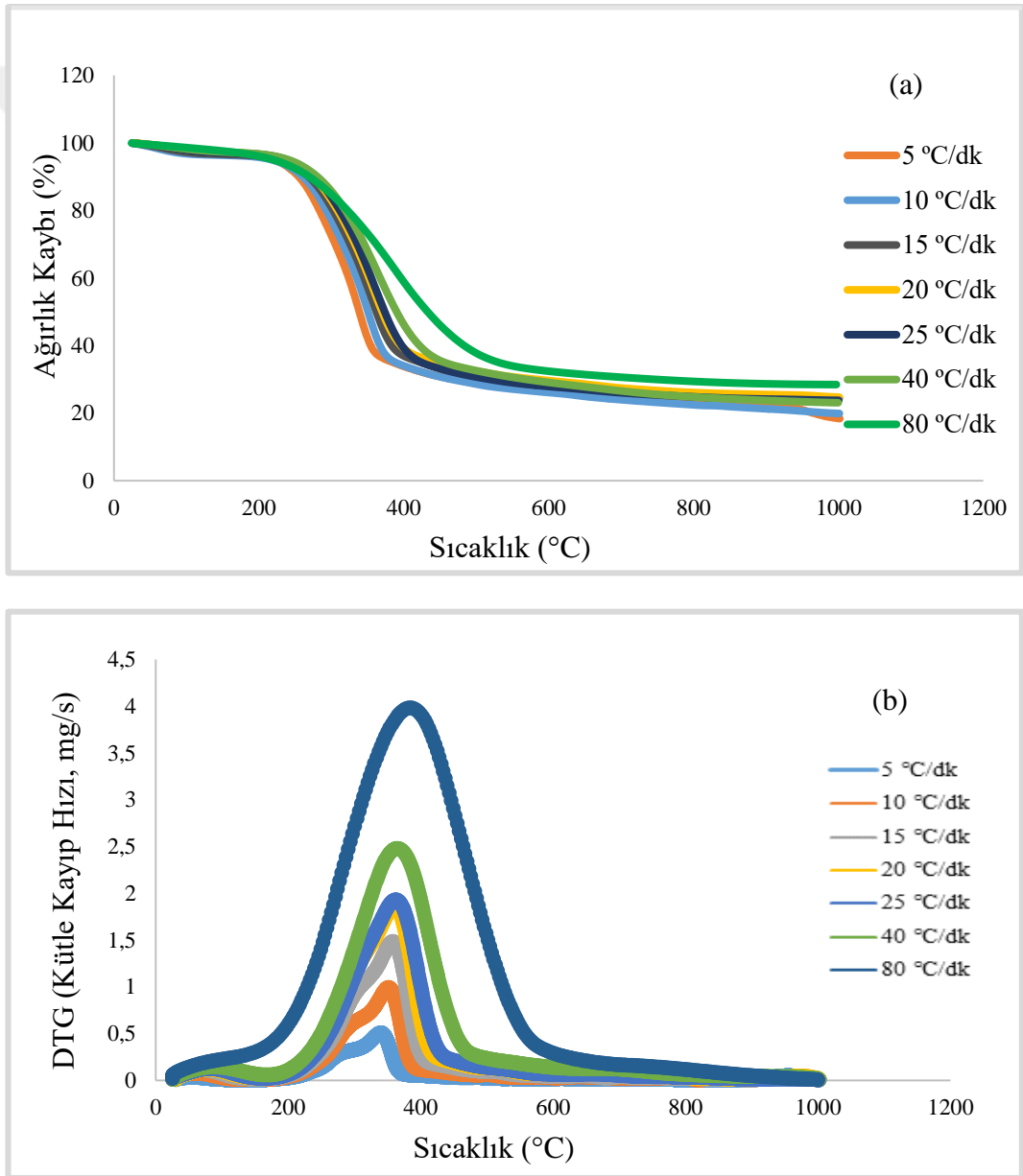
*farktan hesaplanmıştır. ^{a,b}karşılaştırma amacıyla literatürden alınmıştır (Ferreira vd., 2015; Puy vd.,2011).

LDF türlerinin kimyasal bileşimleri, genetik, ekolojik özelliklere ve büyüme koşullarına göre farklılık gösterebilir. LDF düşük kül içeriği ve yüksek uçucu madde özelliğiyle piroliz için uygun bir maddedir. Düşük kükürt konsantrasyonu sayesinde kükürt bileşiklerinin salınımını azaltır. Bununla birlikte örnek olması açısından Ferreira ve arkadaşlarının herhangi bir mobilya sektöründen elde edilen orta yoğunluklu lif lefha (MDF) atıklarının yaklaşık ve tam analiz değerleri verilmiştir. Aynı zamandan odunsu bir biyokütle örneği olan çam talaşı biyokütlesinin de yaklaşık ve tam analiz değerleri verilmiştir. Verilen örnekler incelendiğinde elementel analiz verilerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Atık LDF’nin sabit karbon ve kül bileşimi ise MDF ve çam talaşından belirgin bir şekilde farklı çıkmıştır.

LDF'nin kül içeriğinin yüksek, sabit karbon miktarının ise düşük çıkmasının, üretim esnasında, özellikle zımparalama gibi yüzey işlemleri esnasında oluşan bu atığın içerdiği zımpara tozundan ötürü imorganik bileşiminin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.1.2.LDF'nin piroliz davranışı

Ön işlemlerden geçirilmiş LDF' nin piroliz davranışını belirlemek için termal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Numunenin inert N₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15, 20, 25, 40, 80 °C/dk), oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar kaydedilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 5.1(a) ve Şekil 5.1(b)'de verilmiştir.

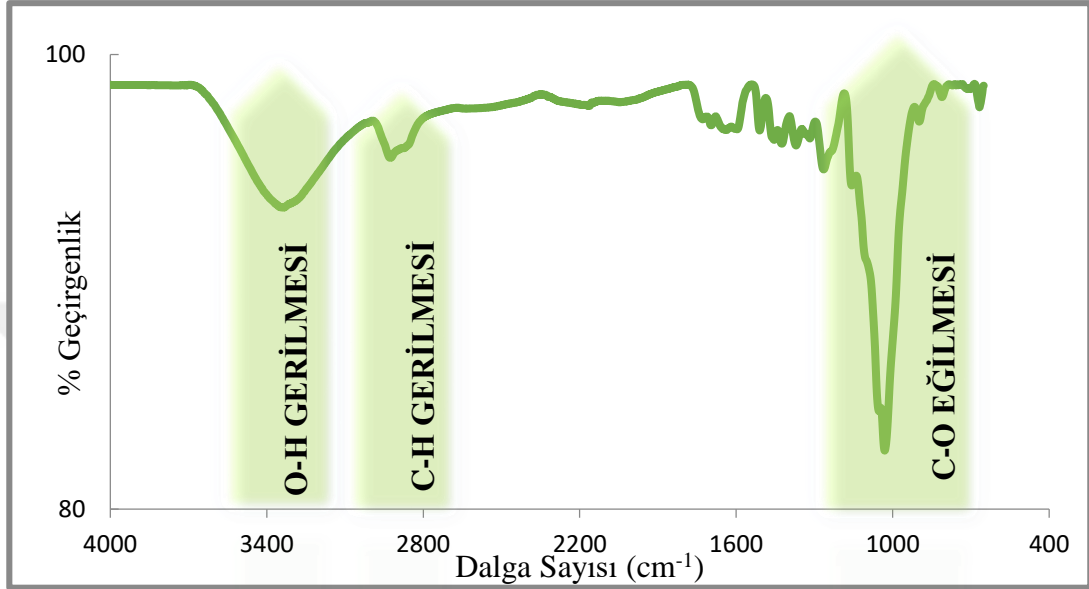


Şekil 5.1. LDF biyokütlesinin TGA (a) ve DTG(b) eğrileri

LDF biyokütle atıklarının piroliz sürecinde ağırlık kayıp basamaklarının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analiz eğrilerinden (TGA) faydalanılmıştır. Farklı ısıtma hızlarında kaydedilen TGA eğrileri (Şekil 5.1(a)) incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça bozunmanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği, sıcaklık azaldıkça benzer şekilde bozunma süreçlerinin nispeten daha düşük sıcaklıklarda tamamlandığı görülmektedir. Bozunma hızlarını gösteren DTG eğrileri (Şekil 5.1(b)) incelendiğinde, bozunma üç basamakta meydana gelmiştir. LDF biyokütlesine ait ilk bozunma yaklaşık 200 °C civarında yapıdaki suyun uzaklaşması ile meydana gelmiştir. LDF biyokütlesinin ana bozunma aralığı (ikinci bozunma) DTG eğrilerinden 200-500 °C aralığı olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında yapıdaki uçucu ürünler (fenol formaldehit), hemiselüloz ve selülozun uzaklaştığı gözlenmiştir. Daha yüksek ısıtma hızlarına çıkıldığında (80 °C/dk) bu sıcaklık 600 °C'yi bulmaktadır. Bu basamaktan sonra 1000 °C'ye kadar lignin oldukça yavaş bir şekilde uzaklaşarak bozunma tamamlanmaktadır. 15 °C/dk'nın altındaki ısıtma hızlarında DTG eğrileri incelendiğinde, 200-400 °C arasında uçucu ürünler (fenolformaldehit), hemiselüloz ve selülozun yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelen bozunma basamaklarının iki aşamadan meydana geldiği ve daha belirgin olduğu görülmektedir. Şekil 2.9. Fenol formadehit (PF) ve Tannin Fenol Formaldehit (TPF) reçinelerinin termal davranışları (Hafız vd.2020) termogramında yer alan saf fenolformaldehite ait bozunma eğrisi incelendiğinde, fenol formadehitin 50 °C' de bozunmaya başlayarak yapıdan uzaklaştığı, 200-250 °C arasındaki sıcaklıklara çıkıldığında ise büyük bir kısmının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Hemiselülozun bozunma sıcaklığının da 200-300 °C arasında olduğu bilindiğinden, atık LDF'nin iki aşamalı bozunma eğrisinde ilk bozunmanın hemiselüloz ve uçucu ürünlerin(fenolformaldehit) yapıdan uzaklaşmasına karşılık geldiği, ikinci bozunma basamağında ise (300-400 °C) selülozun yapıdan uzaklaştığı tespit edilmektedir. 15 °C/dk'nın üstündeki ısıtma hızlarında uçucu ürünler (fenol formaldehit), hemiselüloz ve selülozun uzaklaşması tek basamakta gerçekleşiyor görünmekte ve bu basamağa ilişkin bozunmanın tamamlanması 600 °C'nin üzerine çıkmaktadır. Yapılan termik analiz çalışmaları değerlendirildiğinde, burju reaktörde piroliz işlemi için sıcaklık değerlerinin 500, 600 ve 700 °C olarak seçilmesinin uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

5.1.3. LDF biyokütlesinin FTIR analizi

Burgu rektörde piroliz işlemi öncesinde LDF biyokütlesinin yapısında bulunan bileşiklerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektrumları kaydedilmiştir. LDF biyokütlesine ait FTIR spektrumları Şekil 5.2’de gösterilmektedir.

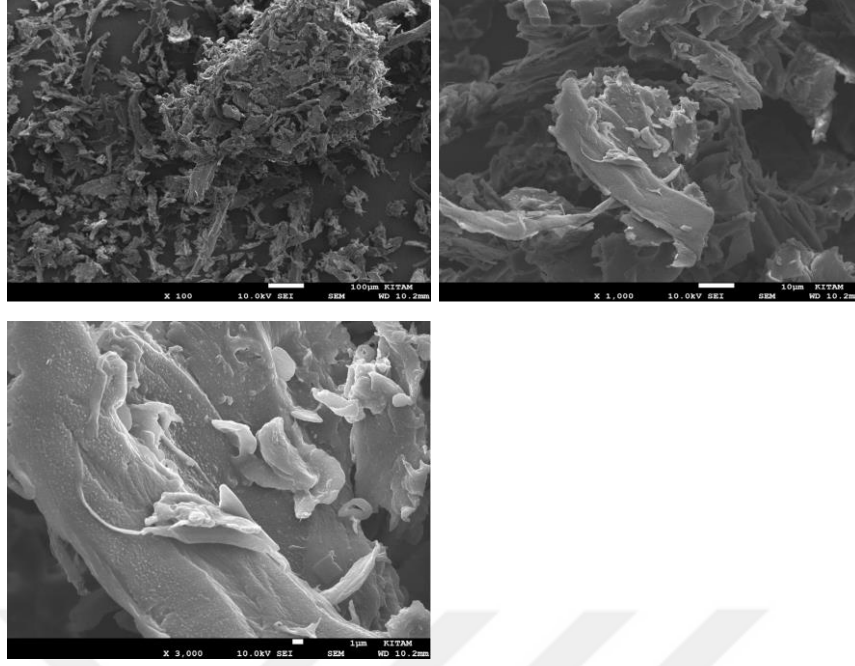


Şekil 5.2. LDF biyokütlesine FTIR spektrumu

Şekil 5.2.’de ham LDF biyokütlesinin FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumlara göre 3331 cm⁻¹’deki pik O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ham LDF’nin yapısındaki nemi göstermektedir. 2920 cm⁻¹’deki pik C-H gerilmesine aittir ve metil gruplarının varlığını göstermektedir. Spektruma göre 1030 cm⁻¹ civarındaki şiddetli pik de, C-O eğilme titreşimini aittir birincil alkoller ve alifatik eterleri ifade etmektedir (Ceylan vd, 2018).

5.1.4. LDF biyokütlesinin SEM-EDS analizi

Bu tez çalışmasında burgu reaktörde kullanılacak olan LDF biyokütlesinin SEM analizi yapılmış ve taramalı elektron mikroskobu ile farklı büyütme oranlarında (1, 10 ve 100 µm) görüntüleri alınmıştır. EDS analizi ile içerdiği metallerin bileşim yüzdeleri belirlenmiştir. LDF biyokütlesinin SEM görüntüleri Şekil 5.3’de sunulmuştur.



Şekil 5.3. LDF biyokütlesinin SEM görüntüsü

LDF biyokütlesinin SEM görüntüleri incelendiğinde düzensiz lifli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Literatür ile kıyaslandığında benzer morfolojik yapıya sahip olduğu değerlendirilmektedir (Ferreira vd., 2015). Atık LDF'nin gözenekli bir yapıya sahip olmamasının adsorplama kapasitesinin düşük olduğunu göstermektedir. LDF biyokütlesine SEM analiziyle birlikte EDS analizi de uygulanmıştır. Yapıda eser miktarda Ca, Mg, K gibi elementlerin varlığı gözlemlenmiştir.

5.1.5. LDF biyokütlesinin BET analizi

LDF biyokütlesinin yüzey alanının incelenmesi amacıyla ham haline BET analizi uygulanmıştır. LDF biyokütlesinin BET yüzey alanı $0,90 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Literatürde yer alan odunsu bir biyokütle örneği olan MDF biyokütlesinin yüzey alanı ise $0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak verilmiştir (GAN vd.,2014). Sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu değer piroliz sonucu elde edilen bio-char ürünlerinin yüzey alanlarıyla kıyaslanacaktır.

5.1.6. LDF biyokütlesinin HHV analizi

LDF biyokütlesinin ham halinin enerji içeriğini yorumlamak amacıyla üst ısıl değeri (HHV) belirlenmiştir. Böylece piroliz sonucu elde edilen bio-char ürünlerinin ısıl değeriyle karşılaştırılma yapılması amaçlanmaktadır.

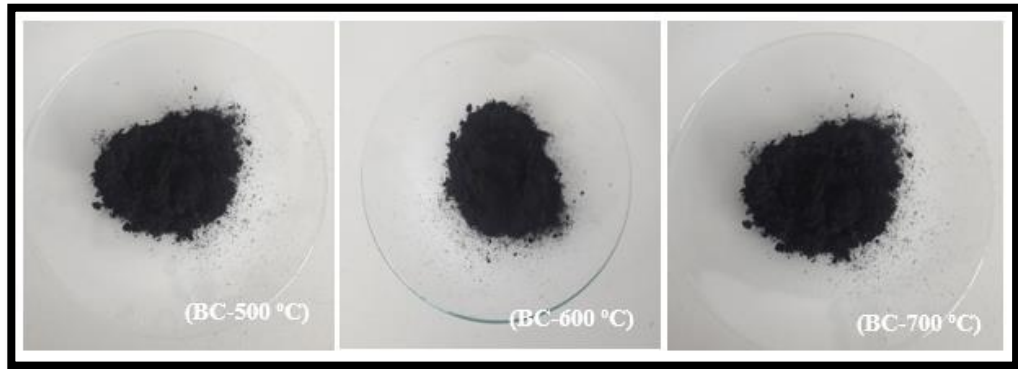
Tablo 5.2. LDF biyokütlesinin ve literatürde yer alan farklı biyokütlelerin HHV değerleri

NUMUNE ADI	HHV (MJ/kg)	KAYNAK
LDF	20,7	Bu çalışma
MDF ^a	19,0	Ferreira vd., 2015
LASTİK-AĞAÇ-TALAŞ KOMPOZİTİ ^b	18,3	Ghani vd., 2013
ODUN ^c	18,2	Yang vd., 2014
ARPA-SAMAN ^d	17,0	Brassard vd., 2017

LDF biyokütlesinin HHV değeri ve literatürde yer alan odunsu biyokütle örnekleri ve kompozit karışımların HHV değerleri verilmiştir. Literatür ile kıyas yapıldığında LDF biyokütlesinin HHV değerinin diğer biyokütlelere göre kısmen fazla olduğu, bu farkın LDF'nin içerdiği fenol formaldehit reçinesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

5.2 Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

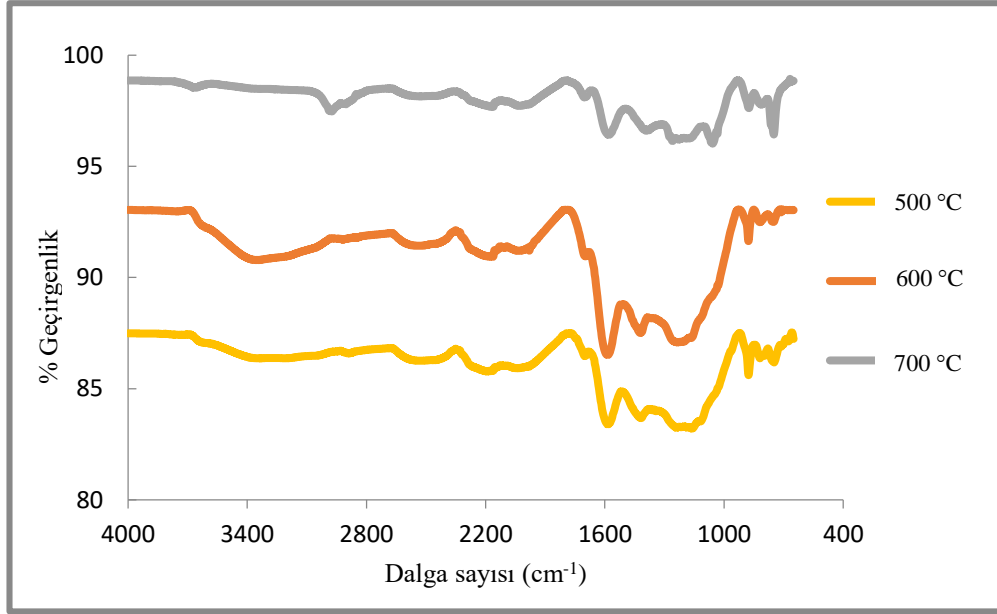
LDF biyokütlesinin 500-600-700 °C sıcaklıklarında burgu reaktörde pirolizi sonucu oluşan bio-char (BC) ürünleri sırasıyla BC-500, BC-600, BC-700 olarak adlandırılmıştır. Bu ürünlerin görünümü Şekil 5.4'de gösterilmektedir. Elde edilen bu bio-char ürünlerine FTIR, elementel analiz (% C, H, N, ve S), BET, ısıl analiz, CO₂ adsorpsiyonu ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır.



Şekil.5.4.Piroliz sonucu oluşan bio-char ürünleri

5.2.1. Katı ürünlerin FT-IR analiz sonuçları

BC-500, BC-600 ve BC-700 ürünlerinin FTIR spektrumları Şekil 5.5.'de, analiz sonuçları ise Tablo 5.3.'de verilmiştir.



Şekil 5.5. BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin FTIR spektrumları

Tablo 5.3. BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin FTIR analiz sonuçları

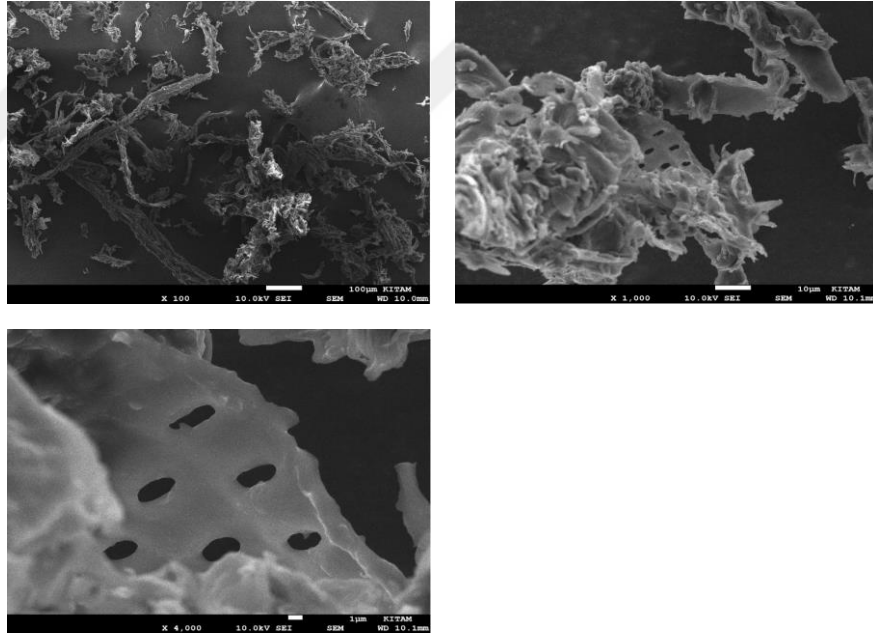
Fonksiyonel grup	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Türler
BC-500		
C-O gerilme	2335	CO ₂
C-O gerilme	1759	Aldehit, keton, asit
BC-600		
C-O gerilme	2167	CO
C-O gerilme	1419	Alkan, alkoller, fenol, eter ve esterler
BC-700		
O-H gerilme	3652	H ₂ O
C-H gerilme	2974	CH ₄
C-O eğilme	1059	Alkan, alkoller, fenol, eter ve esterler
C-O eğilme	750	CO ₂

LDF biyokütlesinin pirolizi sonucu oluşan katı ürünlerin FTIR spektrumu incelendiğinde, çeşitli fonksiyonel gruplara ait karakteristik pikler görülmektedir. BC-500 ürünü incelendiğinde 2335 cm⁻¹ gözlenen pikler C-O gerilme titreşimlerine aittir. Yapıda karbondioksit tutulduğunu göstermektedir. 1759 cm⁻¹ görülen pik ise aldehit, keton ve asit gruplarının yapıda var olduğunu göstermektedir. BC-600 ürünü incelendiğinde 2167 cm⁻¹ de pik gözlenmektedir. C-O gerilmesinden kaynaklı bu pik yapıda aldehit ve karboksilli asit gruplarının varlığını göstermektedir. Bu durum da BC-600 ürününün adsorplama kapasitesinin varlığını göstermektedir.

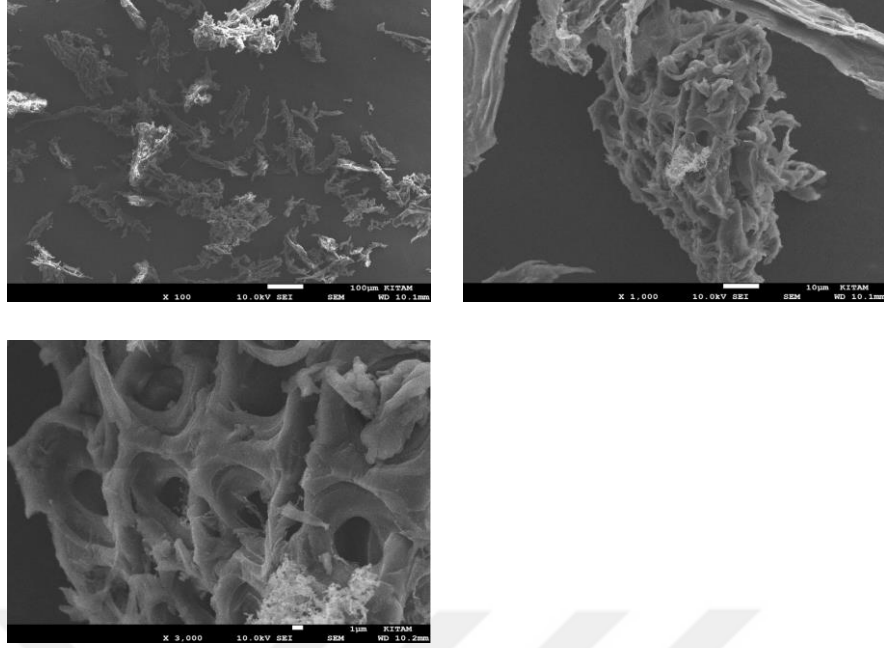
1419 cm^{-1} de görülen pik yapıda alkan, alkoller, fenol, eter ve ester gruplarının varlığını göstermektedir. BC-700 ürünü incelendiğinde ise yapıda su olduğu görülmektedir. 2974 cm^{-1} de görülen pik C-H gerilmesinden kaynaklıdır ve yapıda CH_4 olduğunu göstermektedir. 1059 cm^{-1} de görülen pik de alkan, alkoller, fenol, eter ve esterler gruplarının varlığını göstermektedir. 750 cm^{-1} de görülen pik de C-O eğilmesine karşılık gelmektedir.kaynaklıdır. FTIR spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde bio-char ürünlerinin spektrumlarında –beklendiği şekilde- ham LDF'ye göre organik fonksiyonel gruplara ait pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir.

5.2.2. Katı ürünlerin SEM-EDS analizi

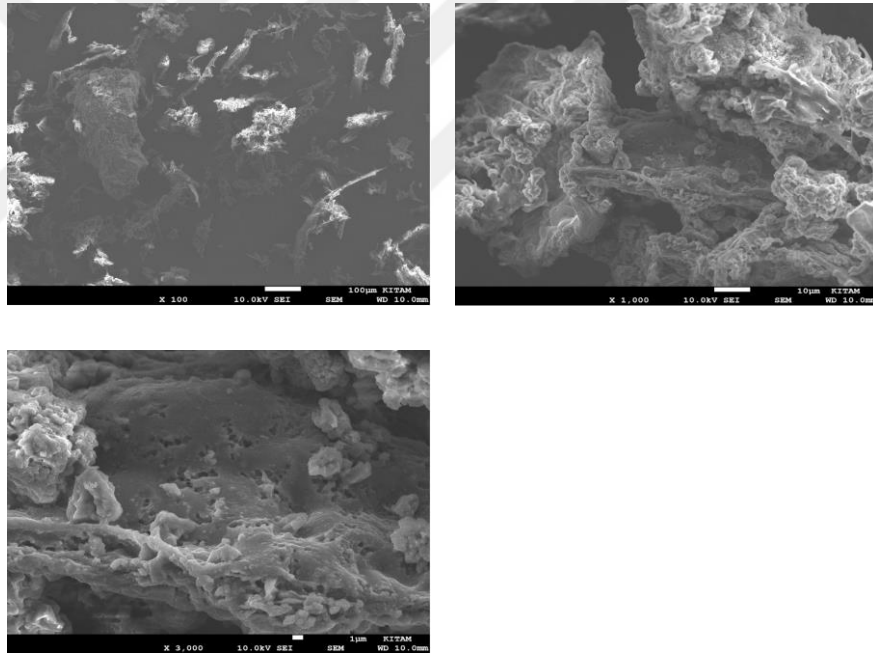
Bu tez çalışmasında burgu reaktörde 500, 600 ve 700 $^{\circ}\text{C}$ ' de piroliz sonrası oluşan bio-char ürünlerinin SEM analizi yapılmış ve taramalı elektron mikroskobu ile farklı büyütme oranlarında (1, 10 ve 100 μm) görüntüleri alınmıştır. EDS analizi ile bio-char ürünlerinin içerdiği metallerin yüzdeleri belirlenmiştir. Bio-char ürünlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.6.'da sunulmuştur.



Şekil 5.6(a).BC-500 SEM görüntüleri



Şekil 5.6(b). BC-600 SEM görüntüleri



Şekil 5.6(c). BC-700 SEM görüntüleri

LDF biyokütlesinin pirolizi sonucu elde edilen bio-char ürünlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerini sırayla incelediğimizde, LDF biyokütlesinin ham haline göre daha gözenekli yapıların elde edildiği görülmektedir. Özellikle 1 µm'lik görüntülerde gözenekli yapılar daha belirgin görülmektedir. Farklı sıcaklıkta elde edilen ürünlerin görüntülerine bakıldığında BC-600 ürününün, BC-500 ve BC-700 ürünlerine göre daha gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar sıcaklık artışının 600 °C'den sonra gözenekliliği olumsuz etkilediğini göstermektedir. Katı ürünlerin EDS sonuçları incelendiğinde ham haline benzer şekilde yapıda eser miktarda Mg, K, Ca ve Si elementlerinin varlığı gözlenmiştir.

5.2.3. Katı ürünlerin elementel analizi

BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin elementel analiz sonuçları incelenmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı biyoyakıtlarda yakıt kalitesinin belirleyen en önemli etken karbon miktarıdır. Karbon içeriğinin yüksek olması o yakıtı değerli kılar. Elde edilen bio-char ürünlerinin ham haline göre ve kendi aralarında sıcaklık değişiminin etkisi göz önüne alınarak kıyas yapıldığında piroliz sonucu elde edilen ürünlerin karbon içeriğinin arttığı görülmektedir. Bu ham haline göre yakıt kalitesinin arttığını göstermektedir. Bununla birlikte sıcaklık artışıyla yapıdaki karbon miktarının azaldığı görülmektedir. Yani sıcaklık artışı elde edilen bio-char ürün verimini olumsuz etkilemektedir. Elementel analiz sonuçları Tablo 5.4.'de sunulmuştur.

Tablo 5.4. BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Numune	% C	% N	% H	% S
BC-500	82,62	16,12	1,26	0,00
BC-600	73,80	18,98	1,53	0,00
BC-700	60,27	19,13	2,91	0,00

5.2.4. Katı ürünlerin BET analiz sonuçları

Elde edilen bio-char ürünlerinin SEM analizinde gözlemlenen gözenekli yapılardan yola çıkarak BET analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar gözeneklilikle uyum göstermektedir. BET sonuçları Tablo 5.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.5. BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin BET analiz sonuçları

Numune Adı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
BC-500	14,749
BC-600	34,941
BC-700	10,401

Katı ürünlerin BET analiz sonuçları incelendiğinde BC-600 ürününün yüzey alanının BC-500 ürününün yüzey alanından fazla olduğu görülmektedir. BC-700 ürününe baktığımızda ise BC-600 ürününe göre yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Bu durum sıcaklık artışının yüzey alanını 600 °C'den sonra olumsuz etkilediğini göstermektedir. BET analiz sonuçları katı ürünlerin SEM görüntüleriyle de uyumludur.

5.2.5. Katı ürünlerin HHV analiz sonuçları

Elde edilen bio-char ürünlerinin üst ısıl değer (HHV) değerleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar elementel analiz sonuçlarıyla ve ham haliyle kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6.'da sunulmuştur.

Tablo 5.6. BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin HHV sonuçları

Numune Adı	HHV (MJ/kg)
BC-500	29,3
BC-600	27,2
BC-700	25,1

Katı yakıtların vermiş oldukları ısı enerjisi ile yakıt kaliteleri kıyaslanabilir. Piroliz sonrası elde edilen bio-char ürünleri, ham hali kıyaslandığında enerji değerinin arttığı görülmektedir. 500 °C'de piroliz işlemi sonrası, atık LDF'nin ham halinin üst ısıl değeri 20,7 MJ/kg'dan 29,3 MJ/kg'a yükselmiştir. Bu sonuç burju reaktörde piroliz işleminin yakıt kalitesini arttırdığını göstermektedir. Piroliz sıcaklığındaki değişimin ürün verimine etkisi incelendiğinde ise sıcaklık artışıyla bio-char ürünlerinin HHV değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum elementel analiz sonuçlarının da gösterdiği gibi karbon miktarının azalmasıyla ilişkilidir. Yani daha yüksek sıcaklıklardaki piroliz işlemi ile elde edilen bio-char ürünlerinin enerji değeri düşmektedir.

5.2.6. Katı ürünlerin CO₂ adsorpsiyon sonuçları

Elde edilen bio-char ürünlerinin SEM analizi sonucu gözlemlenen gözenekli yapısının adsorplama kapasitesine etkisini incelemek amacıyla CO₂ tutma potansiyeli incelenmiştir. TG cihazı ile yapılan bu işlem sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 5.7.'de sunulmuştur.

Tablo 5.7. BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin CO₂ adsorpsiyon sonuçları

Numune Adı	CO ₂ Adsorplama Kapasiteleri (%)
BC-500	1,30
BC-600	8,44
BC-700	1,64

BC-600 ürünü %8,44'lük CO₂ adsorpsiyonu ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bio-char olarak belirlenmiştir. Bio-char ürünlerine herhangi bir kimyasal aktivasyon işlemi yapılmadan adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Sonuçlar SEM görüntüleriyle de uyumludur. Piroliz sıcaklığı 500 °C'den 600 °C'ye çıktığında CO₂ adsorpsiyonu yapıdaki gözenekliliğin artışına paralel olarak artmakta; 700 °C'ye ulaşıldığında ise gözenekliliğin azalmasıyla birlikte adsorpsiyon da azalmaktadır. Kimyasal aktivasyon işlemi uygulandığı takdirde gözenekliliğin ve dolayısıyla CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin de arttırılabileceği düşünülmektedir.

5.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

LDF biyokütlesinin 500-600-700 °C sıcaklıklarında burğu reaktörde pirolizi sonucu oluşan bio-oil ürünleri sırasıyla BO-500, BO-600, BO-700 olarak adlandırılmıştır. Bu ürünlerin görünümü Şekil 5.7'de gösterilmektedir. Elde edilen bu bio-oil ürünlerinin karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve GC-MS teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

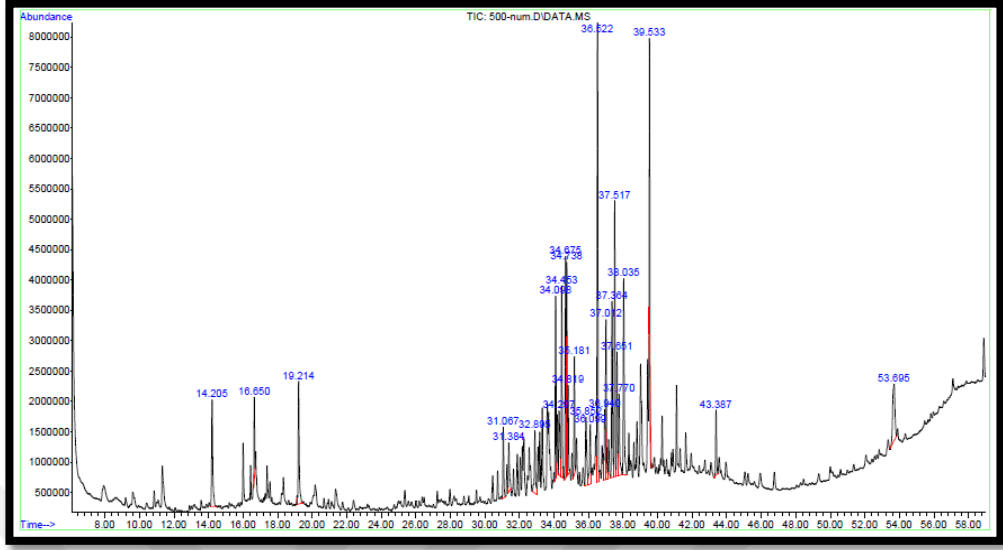


Şekil.5.7. Piroliz sonucu oluşan bio-oil ürünleri

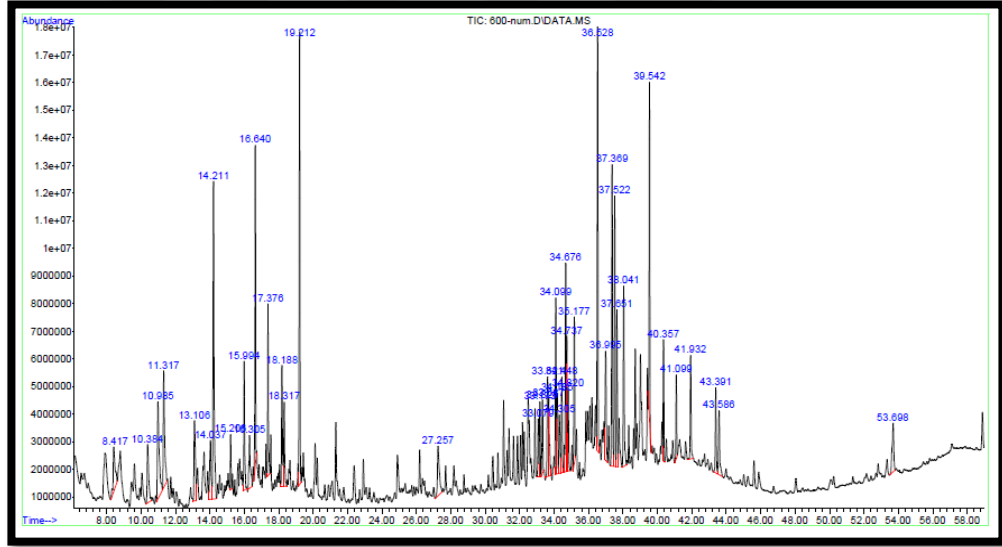
5.3.1. Sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

BO-500, BO-600 ve BO-700 ürünlerinin yapısında bulunan organik bileşiklerin belirlenmesi amacıyla GC-MS analizi yapılmıştır.

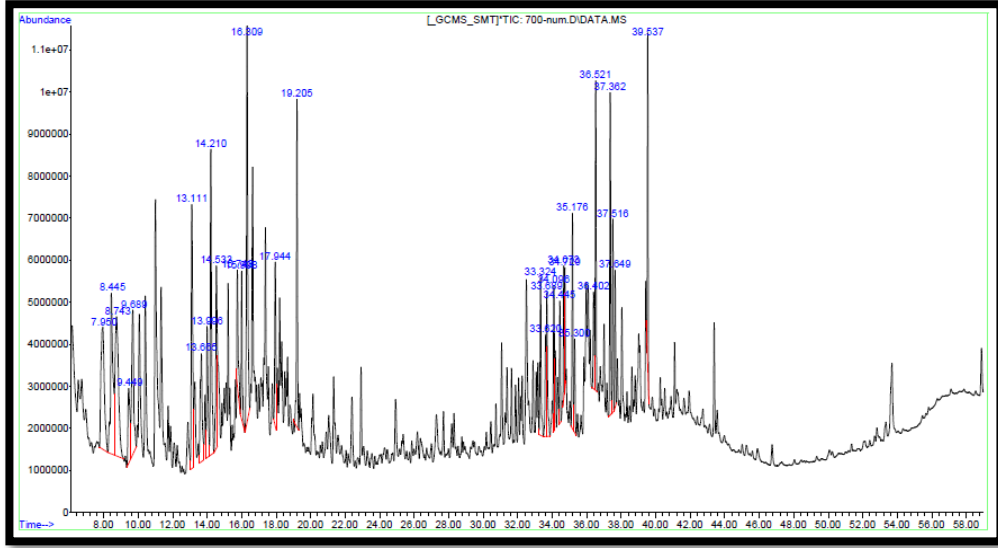
BO-500, BO-600 ve BO-700 bio-oil ürünlerine ait GC-MS kromatogramları Şekil 5.8.' de, sonuçları ise Tablo 5.8.'de verilmiştir.



Şekil 5.8(a). BO-500 GC-MS sonuçları



Şekil 5.8(b). BO-600 GC-MS sonuçları



Şekil 5.8(c). BO-700 GC-MS sonuçları

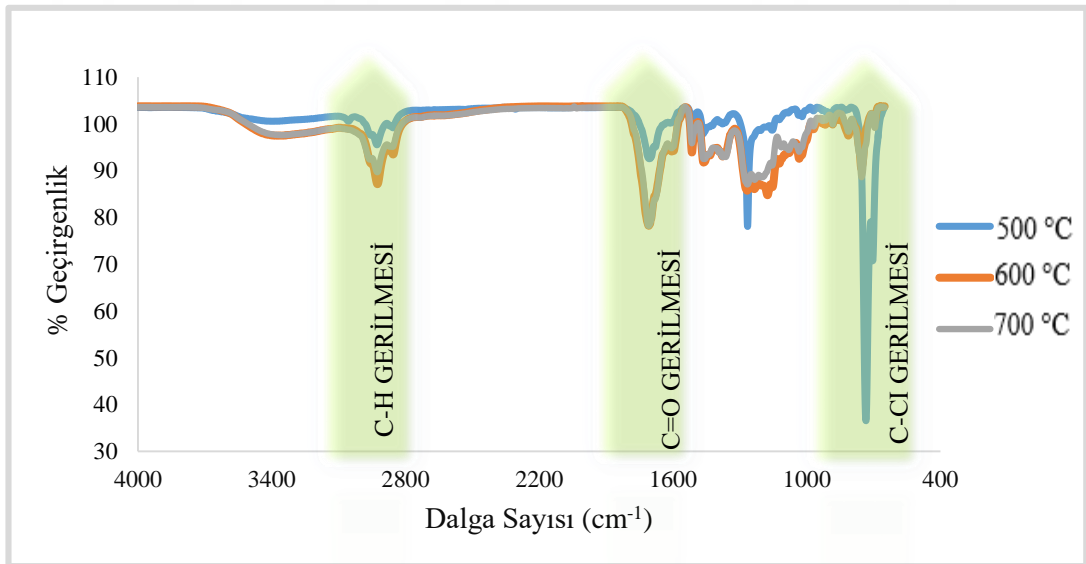
Tablo 5.8. BO-500, BO-600, BO-700 ürünlerinin kimyasal bileşimi

BİLEŞİK İSMİ	BO-500		BO-600		BO-700	
	Alınma Zamanı	Pik alanı	Alınma Zamanı	Pik alanı	Alınma Zamanı	Pik alanı
2-Metoksi-4-Metilfenol	14,205	3,66	14,213	6,14	14,213	5,59
2-Metoksi-4-Vinilfenol	16,649	1,52	16,642	3,83	-	-
2-Metoksi-4-(1-Propenil)	19,212	3,83	17,375	2,25	19,205	4,26
4-Metoksifenol	31,381	1,67	-	-	-	-
3-Metoksifenol	34,099	4,41	10,983	3,22	-	-
3,4-Dimetil-3 Siklopentam-1-Karboksilat	34,455	5,00	-	-	-	-
1,2-Dihidrobenzo [b] floranten	34,736	5,42	-	-	-	-
1- (1-Naftil) -1-propanol	34,818	2,19	-	-	-	-
9-oktadesenoik asit	35,181	2,84	-	-	-	-
Fenilntrakinon	35,855	2,75	-	-	-	-
Fenantren-1-karbaldehit	36,521	12,03	-	-	-	-
1-metil-7- (propan -2-il) fenantren	37,366	4,99	-	-	-	-
3,5-Dimetoksistilben	37,655	3,34	37,655	2,34	-	-
1-Fenantrenekarboksilik asit	37,733	2,82	41,099	1,15	-	-
Dehidroabetik asit	39,536	5,09	39,543	4,19	39,536	3,51
Fenil propanoik asit	53,697	3,96	-	-	-	-
Fenol	-	-	8,413	1,60	8,443	5,00
2-Metilfenol	-	-	10,383	1,67	-	-
2-Metoksifenol	-	-	11,317	2,95	-	-
2-4-Dimetilfenol	-	-	13,109	2,15	13,109	5,41
3-Metilbütanoat	-	-	14,035	1,62	-	-
4-Etil- 2- Metoksi fenol	-	-	15,998	2,03	15,998	2,18
2-Metil Naftalin	-	-	16,301	1,37	-	-
4-Hidroksi 3-Metoksi Benzaldehit	-	-	18,190	1,95	-	-
2-Etil-3-metilbütanal	-	-	33,322	1,19	-	-
1,7-Dimetil fenantren	-	-	34,188	1,48	-	-
1,1-Dimetil-7-(1-Metiletil) Fenantren	-	-	34,448	1,62	34,448	1,64
1-Metil-7-(1-Metiletil)	-	-	37,366	4,90	-	-
3,4-Dimetil-5-(2-Metilfenol)	-	-	37,521	4,01	-	-
5-Metil-2-Fufural	-	-	-	-	7,954	5,94
1-Etil-4-Metilbenzen	-	-	-	-	8,747	6,98
1,2-Dietil benzen	-	-	-	-	9,443	2,19
3-Metil-1,2-Siklopentandion	-	-	-	-	9,687	4,37
1-Bütünbenzen	-	-	-	-	13,287	1,91
3-5-Dimetilfenol	-	-	-	-	13,665	2,07
3-Metil-1,2-Benzendiol	-	-	-	-	15,746	1,84
4-Metil-1,2-Benzendiol	-	-	-	-	16,309	7,10
4-Etil-1,3-Benzendiol	-	-	-	-	17,946	2,56
4-Etoksibenziliden	-	-	-	-	37,514	2,42
1,3-Dimetoksibenzen	-	-	-	-	37,647	1,70

Şekil 5.8.'de görüldüğü üzere, LDF biyokütlesinin pirolizi sonucu elde edilen bio-oil ürünlerinin GC-MS kromotogramları sırasıyla BO-500, BO-600, BO-700 olarak verilmektedir. Toplam alanı %1'den fazla olan bileşikler tanımlanmış ve Tablo 5.8.'de toplu olarak sunulmuştur. Tüm bio-oil ürünleri 5-28 karbonlu organik bileşiklerin karışımından oluşmaktadır. LDF pirolizinden elde edilen organik bileşikler karmaşık bir bileşik karışımından oluşmaktadır. Bu bileşikler genellikle aromatik ve diğer (alkol, asit ve aldehit) bileşikler olarak sınıflandırılabilir. Bio-oil ürünlerinde alkan ve aromatik grup içeriği yüksek olan ürünlerin elde edilmesi istenir. Bu yakıt kalitesini belirleyen faktörlerden biridir. Diğer taraftan FTIR spektrumunda, 3040-2988 cm^{-1} 'de gözlenen zirveler, GC-MS sonuçlarıyla belirlenen aromatik gruplu bileşiklere yorumlanabilir. BO-500, BO-600, BO-700 ürünleri incelendiğinde aromatik yapının en yüksek BO-700 ürününde olduğu görülmektedir. Bu durum sıcaklık artışının sıvı yakıt kalitesini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

5.3.2. Sıvı ürünlerin FTIR analiz sonuçları

BO-500, BO-600, BO-700 ürünlerinin kaydedilen FTIR spektrumları ile FTIR analiz sonuçları Şekil 5.9.'da verilmiştir. FTIR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar ise Tablo 5.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9. BO-500, BO-600, BO-700 ürünlerinin FTIR spektrumları

Tablo 5.9. BO-500, BO-600, BO-700 ürünlerinin FTIR analiz sonuçları

Fonksiyonel grup	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Türler
BO-500		
C-H gerilme	2929	Alifatik ve aromatik hidrokarbon
C=O gerilme	1701	Aldehit, keton, asit
C-C, C-O, C-N gerilme	1265	Fenol, Yağ, Eter, Alkol
C-Cl gerilme	734	Alkil halojenler
BO-600		
C-H gerilme	2927	Alifatik ve aromatik hidrokarbon
C=O gerilme	1710	Aldehit, keton, asit
C-Cl gerilme	755	Alkil halojenler
BO-700		
C-H gerilme	2923	Alifatik ve aromatik hidrokarbon
C=O gerilme	1711	Aldehit, keton, asit
C-Cl gerilme	755	Alkil halojenler

BO-500 ürününün FTIR spektrumu incelendiğinde 3040-2900 cm⁻¹ arasında 2929 cm⁻¹ gözlenen ve şiddeti az olan bu pikler alifatik ve aromatik hidrokarbonlara ait C-H gerilme titreşimleridir. Spektrumda görüldüğü üzere asit, aldehit ve keton türevli bileşiklerden kaynaklı C=O (karbonil) gerilme titreşimine ait olan pik 1700 cm⁻¹'de görülmektedir. 1265 cm⁻¹ de gözlenen orta şiddetli pik C-C, C-O, C-N gerilmelerinden kaynaklı piktir fenol, yağ, eter, alkol gruplarına işaret etmektedir. 734 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli pik ise C-Cl gerilmesine karşılık gelmektedir ve yapıda alkil halojenlerin varlığını göstermektedir. BO-600 ve BO-700 numunesi incelendiğinden benzer piklerin varlığı mevcuttur. Asit, aldehit ve keton türevli bileşiklerden kaynaklı C=O (karbonil) gerilme titreşimine ait olan piklerin şiddetleri az da olsa artış göstermektedir. Bunun yanında alifatik ve aromatik hidrokarbonlara ait piklerinde şiddetinde artış mevcuttur. Bio-oil ürünlerinin FTIR spektrumunda görülen fonksiyonel gruplar literatürde bildirilen benzer çalışmalar ile kıyaslandığında bio-oil ürünlerine ait FTIR spektrumundaki fonksiyonel gruplar ile uyumludur (Ceylan ve Goldfarb, 2015; Liu vd, 2015; Niu vd, 2016; Odeh, 2015; Plis vd, 2015; Chukwuneka vd. 2019).

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada biyokütle olarak seçilen atık LDF'nin burgu reaktörde, farklı sıcaklıklarda (500, 600, 700 °C) gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucu katı (bio-char) ve sıvı (bio-oil) biyoyakıtlar elde edilmiştir. Biyokütle ve elde edilen biyoyakıtların yakıt özellikleri incelenerek literatürle karşılaştırılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Genel olarak sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- LDF biyokütlesinin uçucu madde, sabit karbon, kül gibi bileşenlerini belirlemek ve biyokütle olarak kullanılabilirliğini incelemek amacıyla yaklaşık ve tam analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları literatürde yer alan odunsu biyokütle türü olan MDF ve çam talaşı ile kıyaslanmıştır. Bu inceleme sonucu LDF biyokütlesinin uçucu madde oranının ve kül oranının MDF ve çam talaşı örneklerinden yüksek olduğu, sabit karbon miktarının düşük olduğu, nem miktarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. LDF, MDF ve çam talaşı biyokütlelerinin elementel analiz değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir.
- LDF biyokütlesinin piroliz davranışı termogravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda elde edilen verilerden, odunsu biyokütlenin yapısında yer alan uçucu bileşenlerin (fenol formaldehit, hemiselüloz, selülüz ve lignin) bozunma davranışları incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda yapıdaki 200-500 °C sıcaklık aralığında sırasıyla fenol formaldehit, hemiselüloz, selülüz yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. Daha yüksek ısıtma hızlarına çıkıldığında bu sıcaklık 600 °C'yi bulmaktadır. Bu aşamadan sonra ligninin bozunmaya başladığı ve 1000 °C'ye kadar yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir.
- Piroliz sonrası BC-500, BC-600, BC-700 ürünlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, ham halinin lifli yapısının piroliz sonrasında yüksek sıcaklık ve uçucu maddelerin etkisiyle kısmen gözenekli yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. Piroliz sıcaklığındaki artış ile birlikte gözenekliliğin önce arttığı daha sonra ise azaldığı görülmektedir. Yani BC-600 bio-charı, BC-500 bio-charına göre daha fazla gözenekliliğe sahipken, sıcaklık 700 °C'ye çıktığında gözenekliliğin azaldığı görülmektedir. Bio-charların bir diğer kullanım alanı da toprak katkı maddesi amacıyla kullanımıdır.

Bu amaçla gerçekleştirilen EDS analiz sonuçları incelendiğinde piroliz sonrası yapıda toprak için değerli elementlerin (Ca, Mg, K) varlığı gözlemlenmiştir.

- Atık LDF biyokütlesi ve piroliz sonucu elde edilen bio-char ürünlerinin kısmi gözenekli yapıya sahip olması sebebiyle BET analizi uygulanarak yüzey alanları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında ham halinin oldukça düşük yüzey alanına sahip olduğu ($0,90 \text{ m}^2/\text{g}$) gözlemlenirken, piroliz sonrası yüzey alanlarında kısmen artış olduğu ancak yüzey alanı değerlerinin ($10-35 \text{ m}^2/\text{g}$) bu yapıları gözenekli olarak değerlendirmek için yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Piroliz sonrası sıcaklık artışıyla yüzey alanı önce artmış daha sonra tekrar azalmıştır. Bu sonuçlar, SEM görüntüleriyle de uyumludur.
- Elde edilen bio-char ürünlerinin kısmen gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle CO_2 adsorpsiyon çalışmaları yapılarak, bu amaçla ticari olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri, düşük olmakla birlikte (% 1-8,5) yapılacak olan kimyasal aktivasyon işlemleriyle daha yüksek gözenekliliğin elde edilebileceği ve bu alanda kullanım imkanı da bulabileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar, BET yüzey alanı ve SEM görüntüleriyle uyumludur.
- Piroliz katı ürünlerin (Bio-char) elementel analiz sonuçları incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte karbon miktarının azaldığı görülmektedir. Katı yakıtlarda önemli bir etken olan karbon miktarı yakıtın kalitesini gösterdiğinden en verimli katı yakıtın BC-500 olduğu tespit edilmiştir.
- LDF biyokütlesinin ve piroliz sonrası bio-char ürünlerinin HHV değerleri incelenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, piroliz sonrası ürünlerin ham haline göre HHV değerlerinin arttığı görülmektedir. Piroliz sonucu elde edilen bio-char ürünleri incelendiğinde, sıcaklık artışıyla HHV değerlerinin azaldığı ($29,3; 27,2; 25,1$) görülmektedir. Analiz sonuçları BC-500'ün üst ısıl değerinin en yüksek olduğunu dolayısıyla bu sonucun elementel analiz verileriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.
- Bio-charların FTIR spektrumları incelendiğinde, bio-char oluşumu esnasında karbonizasyon olayı gerçekleştiğinden yapıdaki organik fonksiyonel grupların pik şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir.

- Sıvı ürünlerin FTIR analiz sonuçları BO-500, BO-600 ve BO-700 ürünlerinin fonksiyonel gruplarca zengin olduğunu göstermektedir ve sıcaklık artışıyla birlikte bu fonksiyonel gruplar da artma gözlenmiştir.
- LDF biyokütlesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan organik bileşiklerin belirlenmesi amacıyla GC-MS analizi yapılmıştır. Bio-oil ürünlerinde yakıt kalitesini belirleyen bir özellik alkan ve aromatik grupların yüksek olmasıdır. Bununla birlikte yapıda oksijen içeren alkol ve aldehit gruplu bileşikler bio-oil ürününün taşınması ve depolanması sırasında polimerizasyon reaksiyonlarının oluşmasına yol açtığından istenmeyen bir durumdur. Aromatikler daha düşük oksijen miktarı taşıma kapasitesine sahip olduğundan sıvı ürün içinde miktarının artması kullanım potansiyelini de arttıracaktır. Bio-oil ürünlerindeki yüksek oksijen içeriği düşük aromatik madde içeriğine sebep olmakta ve yakıt kalitesini düşürmektedir. Piroliz sıvı ürünleri incelendiğinde sıcaklık artışıyla alkan ve aromatik grupların arttığı görülmektedir. Bu da BO-700 numunesinin yakıt kalitesinin diğerlerine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Türkiye'deki mevcut LDF atıklarının değerlendirilebilmesi, bir taraftan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına, öte yandan bu atıkların güvenli ve ekonomik bir şekilde bertaraf edilmesine olanak sağlayacaktır. Bu nedenle yüksek lisans tez çalışması kapsamında, hammadde olarak seçilen LDF'nin burgu reaktörde farklı sıcaklık aralıklarında pirolizi sonucu kullanım potansiyeli belirlenmiştir. Atık durumda ve maliyetsiz olarak bulunan bir biyokütle türü olan LDF hammadesinin pirolizi ile daha verimli ürünler (katı ve sıvı ürün) üretilmesi, bu biyokütlenin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda oldukça popüler olan burgu reaktör bu çalışmada tercih edilmiştir. Piroliz işleminin burgu reaktörde gerçekleştirilmesinin endüstriyel atık konumunda ve küçük partikül boyutuna sahip atık LDF gibi biyokütle örnekleri için uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

Ayrıca termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz yöntemi ile hammaddeye oranla yakıt potansiyeli yüksek katı ve sıvı ürünlerin elde edilerek literatüre kazandırılması ve aynı zamanda tehlikeli bir atık sınıfında yer alan LDF atıklarının değerlendirilme imkanı bulması bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiş hedeftir.

Sonraki çalışmalarda, LDF'nin burgu reaktördeki piroliz işlemleri farklı biyokütlelerle karışım şeklinde ve farklı parametreler uygulanarak gerçekleştirilebilir. Farklı reaktörler (sabit veya akışkan yataklı) kullanılarak piroliz işlemi uygulanabilir. Bio-char ürünlerine kimyasal aktivasyon uygulanarak yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlar elde edilebilir ve adsorpsiyon kapasiteleri incelenebilir.



KAYNAKLAR

- Arslantaş, İ. (2001). Çimentolu Yonga Levha ve Prefabrik Yapı Elemanları Üretim Tesisi Sanayi Profili. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü Yatırımlar ve Projelendirme Dairesi Başkanlığı, Ankara. Erişim: 26 Ağustos 2020.
- Aslantaş, A. (2018). *Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Enerjisinin Kullanımı ve Potansiyeli*. Yüksek Lisans, KTO Karatay Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Aslan, I. D., Özoğul, B., Geyikçi, F. ve Ceylan, S. (2018). Thermokinetic analysis and product characterization of Medium Density Fiberboard pyrolysis. *Bioresource Technology*. 258. 105-110.
- Bay, B. (2005). *Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyonu*. Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul, 166752.
- Brassard, P., Godbout, S. ve Raghavan, V. (2017). Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems Engineering*, 161, 80-92.
- Brassard, P., Godbout, S., Pelletier, F., Raghavan, V. ve Palacios, J. H. (2018). Pyrolysis of switchgrass in an auger reactor for biochar production: A greenhouse gas and energy impacts assessment. *Biomass and Bioenergy*. 116. 99–105.
- Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30 (12). 1479–1493.
- Campuzano, F., Martinez, J. D. ve Brown, R. C. (2019). Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 102. 372-409.
- Ceylan, S. ve Goldfarb, J. L. (2015). Green tide to green fuels: TG–FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis. *Energy Conversion and Management*. 101. 263–270.
- Chukwunke, J.L., Okolie, P.C. ve Ewulonu, M. C. (2019). Physico-chemical analysis of pyrolyzed bio-oil from *swietenia macrophylla* (mahogany) wood. *Heliyon*. 5(6). e02006.
- CSB (2009). Ağaç Ürünleri Üretimi (s.16) Erişim: 30 Haziran 2020, <https://webdosya.csb.gov.tr>.
- CSB (2012). Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi (s.46) Erişim 25 Ağustos 2020, <https://webdosya.csb.gov.tr>.
- CSB (2015). Atık Yönetimi Yönetmeliği (s.4) Erişim 20 Ağustos 2020, <https://www.resmigazete.gov.tr>.
- Çağal, F. E. (2009). *Biyokütle Enerjisi Potansiyelinin Türkiye Açısından Değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (238774).
- Dizman, E. (2014, Nisan). “Ahşabın Dış Ortam Koşullarına Karşı Korunması ve Performansının Belirlenmesi” BTÜ Seminer Günleri, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa.
- Elliott D. C., Biller P., Ross A. B., Schmidt A. J. ve Jones S. B. (2015). Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology*. 178. 147-156.
- FAO (2009). State of the World’s Forests (s.168) Erişim 10 Mart 2019. <http://www.fao.org>.
- Ferreira, S. D., Altafini, C. R., Perondi, D. ve Godinho, M. (2015). Pyrolysis of medium density fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. *Energy Conversion and Management*. 92. 223-233.

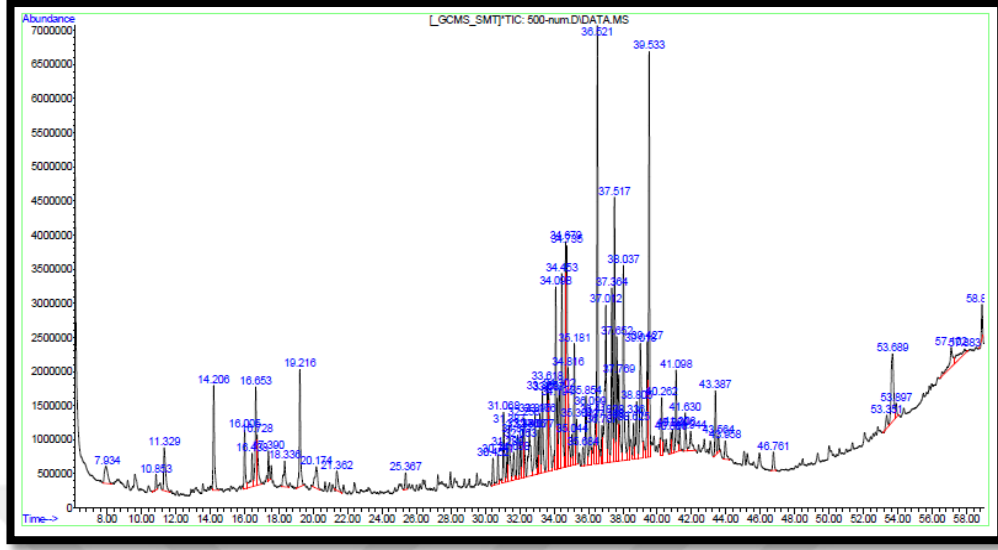
- Ferreira, S. D., Lazzarotto, I. P., Junges, J., Manera, C. ve Osório, E. (2017). Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. *Energy Conversion and Management*. 153. 163-174.
- Gan Q., Allen S. ve Matthews R.. (2004). Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactivity adsorption characteristics. *Waste Management*. 841-848.
- Garg, R., Anand, N. ve Kumar, D. (2016). Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. *Renewable Energy*. 96. 167-171.
- Ghani, W. A. K., Mohd, A., Bachmann, R. T., Taufiqyap, Y. H., Rashid, U. ve Al-muhtaseb, A. H. (2013). Biochar production from waste rubberewodesawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Industrial Crops & Products*. 44. 18-24.
- Groscurth, H. M., Almeida, A. D., Bauen, A., Costa, F. B., Ericson, S. O. ve Giegrich, J. (2000). Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union. *Energy*. 25. 1081-1095.
- Gollakota, A.R.K., Kishore, N. ve Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81(1). 1378-1392.
- Gopakumar, S., Gupta, R. ve Adhikari, S. (2010). Bir burgu reaktörü kullanılarak çam ağacından çeşitli sıcaklıklarda üretilen biyo-yağın fizyokimyasal özellikleri. *Biyolojik Kaynak Teknolojisi*. 101(21). 8389-8395.
- Hafiz, N. L. M., Tahir, P. M., Hua, L.S. ve Abidin, Z. Z. (2020). Curing and thermal properties of co-polymerized tannin phenol–formaldehyde resin for bonding wood. *Journal of materials research and technology*. 9(4). 6994-7001.
- IEA (2009). A Sustainable and Reliable Energy Source: A Review of Status and Prospects (s.108) Erişim 21 Haziran 2020. <http://www.ieabioenergy.com>.
- Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W. M., Yarmo, M. A. ve Hin, T. Y. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16. 5910–5923.
- İTO, *Orman Ürünleri Sanayi*. 2014, <http://www.izto.org.tr/tr/ar-ge-bulteni-onceki-raporlar> (21 Mayıs 2020), s.22.
- Jung, J. M., Lee, S. R., Lee, J., Lee, T., Tsang, D. C. W. ve Kwon, E. E. (2017). Biodiesel synthesis using chicken manure biochar and waste cooking oil. *Bioresource Technology*. 244, 810–815.
- Karaosmanoğlu, İ. (2006, Haziran). “Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları” ENKÜS 2006- İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kelkar, S., Saffron, C. M., Chai, L., Bovee, J., Stuecken, T. R., Garedeew, M., Li, Z. ve Kriegel, R. M., 2015. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Processing Technology*. 137. 170-178.
- Kuzman, M. K., Haviorava, E. ve Sandberg, D. (2017, Ekim). “Architects’ perception of modified wood: a parallel study in selected countries in Europe and selected regions in USA”. COST Action FP1407 3rd Conference, Avustralya.
- Liu, S., Chen, X., Liu, A., Wang, L. ve Yu, G. (2015). Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal. *Bioresource Technology*. 179. 414–420.
- Morgano, M. T., Leibold, H., Richter, F., Stapf, D. ve Seifert, H. (2017). Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment. *Waste Management*. 73. 487-495.

- Mutlu, A. (2002). Nükleer Demodelik mi, Sürdürülebilir Enerji mi. *Standart: Ekonomik ve Teknik Dergi*. 487. 64-72.
- Ni, Z., Liu, G., Yin, H., Wu, D. ve Zhou, C. (2016). Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR. *Fuel*. 172. 1-10.
- OAİB, *Levha Sanayii Sektör Raporu*. 2001, <http://www.turkishwood.org/> (21 Mayıs 2020), s. 44.
- Odeh, A. O. (2015). Oualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 43. 129-137.
- Onay, O., Beis, S. H. ve Kockar, O. M. (2001). Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 58-59, 995-1007.
- Parikka., M. (2003). Global Biomass Fuel Resources. *Biomass and Bioenergy*. 27.(6). 613-620.
- Pekgözlü, K. A., Gülsoy, S. K., Ayçiçek, Y. (2017). Karaçam (*Pinus nigra arnold.*) Odununun Lif Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Ağaç Gövde Yüksekliğinin Etkisi. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*. 19(2). 74-81.
- Plis, A., Lasek, J., Skawinska, A. ve Zuwała, J. (2015). Thermochemical and kinetic analysis of the pyrolysis process in *Cladophora glomerata* algae. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 115. 166-174.
- Puy, N., Murillo, R., Navarro, M.V., López, J.M., Rieradevall, J. ve Fowler, G. (2011). Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Management*. 31 (6). 1339-1349.
- Ravindran, H., Gopakumar, T. S., Adhikari, S. ve Fasina, O. (2015). Production of Bio-oil from Underutilized Forest Biomass Using an Auger Reactor. *Energy Sources*. 37(7). 750-757.
- Soare, A. ve Kersh, K. The bio based chemical industry though 2030 (s.9) Erişim 20 Aralık 2018. <http://www.slideshare.net/jokinidalgo/2014-the-bio-based-chemicalindustry-through-2030-lux-research>.
- Solar, J., Marco, I., Caballero, B.M., Rodriguez, N. ve Agirre, A. (2016), AdradosInfluence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor .*Biomass and Bioenergy*. 95. 416-423.
- Singh, R., Balagurumurthy, B. ve Bhaskar, T. (2015). Hydrothermal liquefaction of macro algae: Effect of feedstock composition. *Fuel*. 146. 69-74.
- Şen, S. ve Yalçın, M. (2009). Hizmet Ömrünü Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemenin Çevresel Tehditleri ve Geri Dönüşüm Prosesleri. *Ormançılık Dergisi*. 5(1). 91-106.
- Tekin, K. (2013). *Biyokütlenin Bor Katalizörleri Varlığında Hidrotermal Dönüşümü*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (334743).
- Tripathi, M., Sahu, J. N. ve Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 55. 467-481.
- TEV (2001). Biyokütle Enerjisi (s.1-5) Erişim 20 Ağustos 2020, <https://temev.org.tr>.
- TİM, *Türkiye 2023 İhracat Stratejisi Sektörel Kırılım Projesi (Ağaç ve Orman Ürünleri Sektörü)*.2010, *Agac_ve_Orman_2023_Proje_Raporu-379%20(2).pdf* (30 Ağustos 2020), s.167.
- Ünalın, S. (2002), Alternatif Enerji Kaynakları Ders Notları (s.66) Erişim 20 Ağustos 2020, <https://birimler.dpu.edu.tr>.

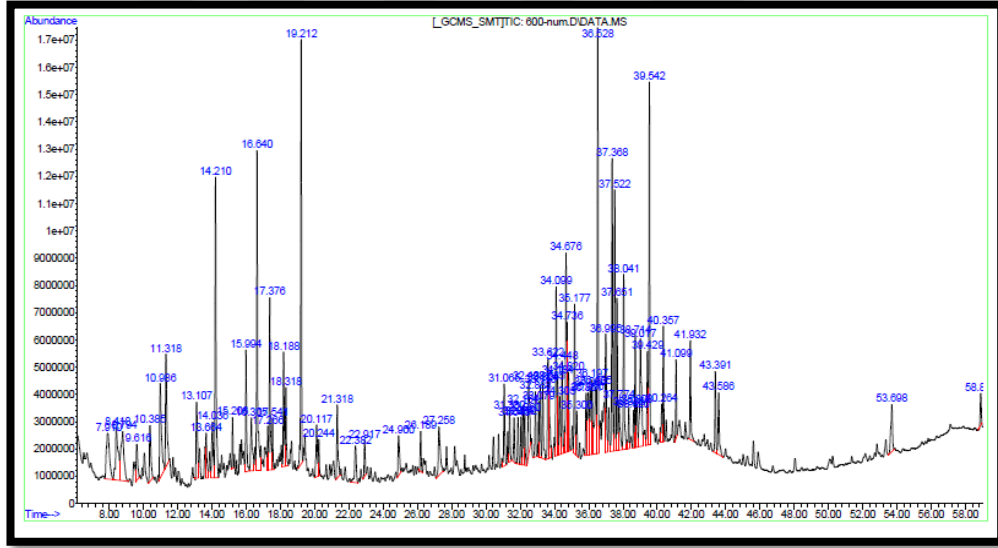
- Veses, A., Aznar, M., Martínez, I., Martínez, J. D., López, J. M., Navarro, M. V., Callén, M. S., Murillo, R. ve García, T. (2014). Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresource Technology*. 162. 250-258.
- Veses, A., Aznar, M., López, J.M., Callén, M. S., Murillo, R. ve García, T. (2015). Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. *Fuel*. 141. 17-22.
- Vu Ly, H., Kim, S. S., Woo, H. C., Choi, J. H., Suh, D. J. ve Kim, J. (2015). Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidizedbed reactor for bio-oil production. *Energy*. 93. 1436-1446.
- Yang, W., Li X., Liu S., Feng L. (2014). Direct hydrothermal liquefaction of undried macroalgae *Enteromorpha prolifera* using acid catalysts. *Energy Conversion and Management*. 87. 938-945.
- Zhang, Z., He, C., Sun, T., Zhang, Z., Song, K., Wu, Q. ve Zhang, Q. (2016). Thermo-physical properties of pretreated agricultural residues for bio-hydrogen production using thermo-gravimetric analysis. *Hydrogen Energy*. 41. 34-42.
- Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B. ve Liu, L. (2019). Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy*. 171. 581-598.

EKLER

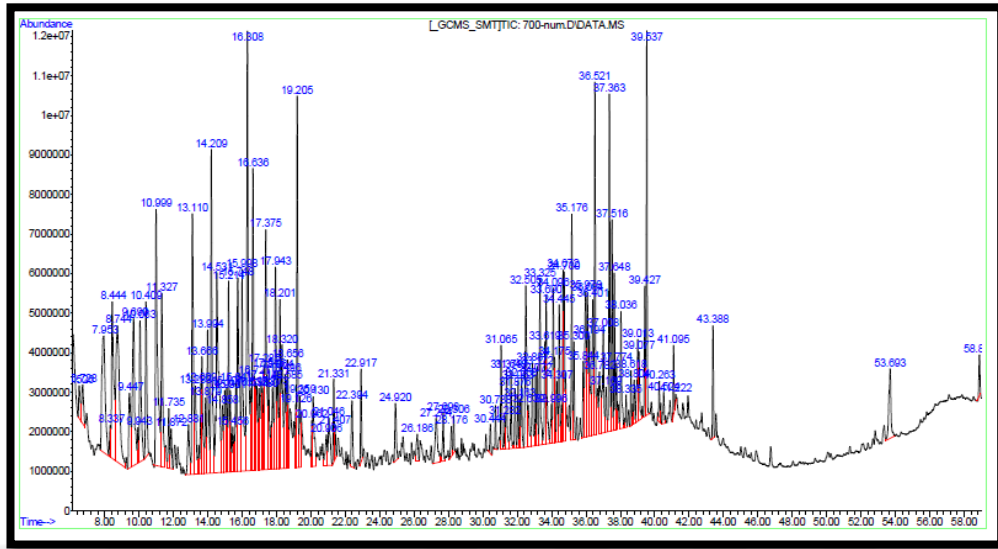
(EK 1) : BC-500 ürününün GC-MS kromotogramı



(EK 2) : BC-600 ürününün GC-MS kromotogramı



(EK 3) : BC-700 ürününün GC-MS kromotogramı



(EK 4) : BO-500, BO-600, BO-700 ürünlerinin kimyasal bileşimi

Alınma Zamanı (dk)	Pik Alanı (%)	Bileşik İsmi
BO-500		
11.32	1.17	Fenol-2-Metoksi
14.21	1.73	2-Metoksi-4-Metilfenol
16.65	1.20	2-Metoksi-Vinilfenol
19.21	1.80	2-Metoksi-4-(1-propenil)
31.38	1.13	4-Metoksifenil-4-Metilfenil diazen
23.89	1.17	1-,3-Dimetoksi-5-[(E)-2-Feniletıl benzen]
33.32	1.43	5-İzopropıl-4-Metil-2-Hidroksibenzofenon
34.01	2.38	2-Metil-N-(3-Metilfenil) propanamid
34.30	1.63	Trans-4-Hidroksisikloheksan karboksilik asit
34.46	2.72	3,4-Dimetıl-3-Siklopentan-1-Karboksilat
37.66	1.75	3,5-Dimetoksisistolben
37.77	1.72	Metıl piramat

(EK 4). BO-500, BO-600, BO-700 ürünlerinin kimyasal bileşimi (devam)

Alkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (%)	Bileşik İsmi
BO-600		
7.91	1.84	5-Metilfuran-2-karbaldehit
8.41	1.76	Fenol
8.79	1.94	1-Etenil-4-Metilbenzen
10.38	1.02	2-Metilfenol
10.98	2.13	4-Metilfenol
11.32	1.95	2-Metoksifenol
13.11	1.34	2,4-Dimetilfenol
14.04	1.05	Pentil-3-Metilbütanoat
14.21	4.05	2-Metoksi-4-Metilfenol
16.00	1.28	4-Etil-2-Metoksifenol
16.64	3.12	2-Metoksi-4-Vinilfenol
18.19	1.31	4-Hidroksi-3-Metoksi benzaldehit
37.66	1.54	3,5-Dimetil Hidroksiben
38.71	1.17	Oktadekan
40.36	1.16	Dokosan

(EK 4). BO-500, BO-600, BO-700 ürünlerinin kimyasal bileşimi (devam)

Alkonma Zamanı (dk)	Pik Alanı (%)	Bileşik İsmi
BO-700		
7.95	2.49	5-Metilfurforal
8.44	2.12	Fenol
8.75	3.13	3-Metilstiren
10.07	1.54	1-Fenil-1-Propin
10.41	1.32	2-Metilfenol
11.00	3.25	4-Metilfenol
11.32	1.75	2-Metoksifenil
13.11	2.28	2,4-Dimetilfenol
13.99	1.24	Naftalin
14.21	2.44	2-Metoksi-4-Metilfenol
14.53	2.57	1,2-Benzendiol
15.75	2.04	3-Metil-1,2-Benzendiol
16.00	1.59	4-Etil-2-Metoksifenol
16.31	3.65	4-Metil-1,2-Benzendiol
16.64	1.99	4-Vinil-2-Metoksifenol
17.95	1.40	4-Etil-1,3-Benzendiol
32.51	1.55	Hekzadekanoikasit
35.58	1.12	Oleik Asit

ÖZ GEÇMİŞ



Esra KARAKAYA, 20.05.1995 tarihinde Samsun'da doğdu. Samsun Canik İMKB Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında OMÜ LEE Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans programını girdi.

İletişim Bilgileri

E mail : esra.karakaya9196@gmail.com

Telefon : 0541 885 4784

ORCID ID: 0000-0002-4100-0248

Yayınlanmış Çalışmalar:

ANKARA 2.ULUSLARARASI BİLİMSEL ARAŞTIRMALAR KONGRESİ

