

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**KENEVİR BİTKİSİ ATIKLARI İLE KÖMÜR KARIŞIMININ ISIL
DAVRANIŞLARININ TGA/FTIR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ VE
KİNETİK MODELLEMESİ**

Mert YILDIRIM

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANSTEZİ

NİSAN 2022

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**KENEVİR BİTKİSİ ATIKLARI İLE KÖMÜR KARIŞIMININ ISIL
DAVRANIŞLARININ TGA/FTIR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ VE
KİNETİK MODELLEMESİ**

Mert YILDIRIM

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİSAN 2022

ANTALYA

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

**KENEVİR BİTKİSİ ATIKLARI İLE KÖMÜR KARIŞIMININ ISIL
DAVRANIŞLARININ TGA/FTIR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ VE
KİNETİK MODELLEMESİ**

**Mert YILDIRIM
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Bu tez BAPSİS tarafından FYL-2021 5721 nolu proje ile desteklenmiştir.

NİSAN 2022

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENEVİR BİTKİSİ ATIKLARI İLE KÖMÜR KARIŞIMININ ISIL
DAVRANIŞLARININ TGA/FTIR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ VE KİNETİK
MODELLEMESİ**

Mert YILDIRIM
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 27.04.2022 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan MERDUN (Danışman)

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ÖZET

KENEVİR BİTKİSİ ATIKLARI İLE KÖMÜR KARIŞIMININ ISIL DAVRANIŞLARININ TGA/FTIR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ VE KİNETİK MODELLEMESİ

Mert YILDIRIM

Yüksek Lisans, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Nisan 2022; 58 sayfa

Biyokütle, bol miktarda bulunması ve düşük emisyonu sebebiyle yakın zamanda tükenen fosil yakıtların yerini alabilecek umut verici alternatif bir enerji kaynağı haline gelmiştir. Dünya nüfusu ve sanayileşmenin hızla artması ile giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir bir şekilde karşılayabilecek olan kaynaklardan biri biyokütle enerjisidir Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden olan yakma biyokütleyi ısı ve enerjiye; piroliz ise biochar, biyoyağ ve çeşitli gaz ürünlerine dönüştürmenin önemli yöntemlerindedir.

Bu çalışmada, tüm dünyada üretimi son zamanlarda hızla artan ve Türkiye’de de yetiştirilmesine 2016 yılında yönetmelik ile izin verilmiş olan *Cannabis sativa* (kenevir) bitkisinin atıkları, kömür ve bu ikisinin belirli oranlarda karışımından elde edilen numuneler materyal olarak kullanılmıştır. Beş farklı ısıtma hızı (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk⁻¹) ve atmosferik basınç altında numunelerin yanma işlemi temsilen hava, piroliz işlemi temsilen ise azot gazı varlığında Termogravimetrik (TG)-Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) entegre sistemi ile analizler yapılmıştır. Biyokütle, kömür ve bu ikisinin karışımından elde edilen numunelerin TGA/FTIR analiz sonuçları eş-dönüşümlü modeller olan Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) kinetik modelleri ile modellenmiştir. TGA/FTIR entegre sistemi sayesinde yanma ve piroliz sonucunda oluşangaz ürünlerdeki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir.

Cannabis sativa, kömür ve bunların belirli oranlarda karışımlarından oluşan numuneler için yapılan ön analizler, elementel analizler, bileşenler analizi sonucu çıkan parametreler ve TGA/FTIR analizi sonucu ortaya çıkan Ea, TG ve DTG eğrileri, emisyon türleri ve miktarları bu biyokütle ve karışımlarının piroliz ve yakma yöntemleri ile biyoenerji üretimi için dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELER: *Cannabis sativa*, kinetik modelleme, kömür, piroliz, TGA/FTIR, yanma.

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THERMAL BEHAVIOR OF CANNABIS SATIVA CROP WASTES AND KÖMÜR MIXTURE THROUGH TGA/FTIR AND KINETIC MODELING

Mert YILDIRIM

MScThesis in Environmental ENGINEERING

Supervisor: Prof. Dr. Hasan MERDUN

April 2022; 58 pages

Due to its abundance and low emissions, biomass has become a promising alternative energy source that can replace fossil fuels that will soon run out. Biomass energy is one of the sources that can meet the increasing energy requirement with the rapid increase in world population and industrialization without polluting the environment and in a sustainable way. Pyrolysis is one of the important methods of converting biochar, biooil and various gas products.

In this study, the wastes of the *Cannabis sativa* (hemp) plant, whose production has increased rapidly all over the world recently and whose cultivation was allowed in Turkey with the regulation in 2016, Kömür and samples obtained from a mixture of these two in certain proportions were used as materials. Thermogravimetric (TG)-Fourier Transform Infrared Resonance (FTIR) integrated analysis in the presence of Hava representing the combustion process and presence of nitrogen gas representing the pyrolysis process the samples under five different heating rates (10, 20, 30, 40, 50 °C min⁻¹) was complete. The TGA/FTIR analysis results of samples obtained from biomass, Kömür and a mixture of these two were modeled with the kinetic models of Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) co-conversion models. Thanks to the TGA/FTIR integrated system, the functional groups in the gas products formed as a result of combustion and pyrolysis were determined.

Preliminary analysis, elemental analysis, component analysis, and TGA/FTIR analysis (EA, TG and DTG curves, emission types and quantities) resulting of cannabis sativa, coal and their mix of certain ratios, indicate that these biomass and mixtures should be considered for the production of pyrolysis and combustion methods and bioenergy.

KEYWORDS: *Cannabis sativa*, Kömür, combustion, kinetic modeling, pyrolysis, TGA/FTIR.

COMMITTEE: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Assoc. Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, destek vererek motive eden, benim için ulusal alanda yeni olan bu konuda altyapı oluşturmamda, biyokütle ve kömür materyallerinin temininde, deneysel çalışmalarımda, verilerin derlenmesi, organize edilmesi ve bu tezin yazılmasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Hasan MERDUN'a,

Yüksek lisans tez çalışmalarımda karakterizasyon aşamalarında tecrübelerini esirgemeyerek destek veren sayın hocam Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN'a,

Eğitim hayatım ve tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Emine KARLOVA ve anneannem merhume Sevinç KARLOVA'ya

Yüksek lisans tez çalışmalarım ve meslek hayatım boyunca motivasyon sağlayarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen yöneticilerim Burhanettin ŞENER ve Sıla ATASOY'a

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca gerek araştırmalarım gerekse tez yazım sürecinde yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Cihan MAYDA, Vahit BALCI ve Anıl KÜTAHYALI'ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amaçları ve Çıktıları.....	5
2. KAYNAK TARAMASI.....	6
2.1. Enerji Kaynakları.....	6
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	6
2.3. Biyokütle.....	6
2.3.1. Biyokütle bileşenleri ve kaynakları.....	7
2.4. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri.....	10
2.4.1. Biyokimyasal dönüşüm.....	11
2.4.2. Termokimyasal dönüşüm.....	12
2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)/Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi.....	17
2.6. Kinetik Modelleme.....	20
2.7. Literatür Taraması.....	20
3. MATERYAL VE METOD.....	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. <i>Cannabis sativa</i>	22
3.1.2. Kömür.....	23
3.2. Metod.....	24
3.2.1. Biyokütle ve kömürün karakterizasyonu.....	24
3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)/Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi.....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Biyokütle ve Kömürün Karakterizasyonu.....	28

4.2. Biyokütle, Kömür ve Karışımların Termogravimetrik Analizi.....	29
4.3. Biyokütle, Kömür ve Karışımların FTIR Analizi	43
5. SONUÇLAR.....	50
6. KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ	59

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kenevir Bitkisi Atıkları ile Kömür Karışımının Isıl Davranışlarının TGA/FTIR Yöntemiyle İncelenmesi ve Kinetik Modellemesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

27/04/2022

Mert YILDIRIM



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α	: Dönüşüm Derecesi
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Derece
C_2H_4	: Etilen
C_2H_6	: Etan
C_3H_6	: Propilen
C_3H_8	: Propan
CH_4	: Metan
CO	: Karbon Monoksit
CO_2	: Karbon Dioksit
dk	: Dakika
E_a	: Aktivasyon enerjisi
g	: Gram
H_2	: Hidrojen
H_2S	: Hidrojen Sülfür
K	: Kelvin
Kg	: Kilogram
Mg	: Miligram
Mm	: Milimetre
Mpa	: Megapaskal (basınç ölçütü)
MW	: Megawatt
μm	: Mikrometre
N	: Azot
N_2	: Azot gazı
NH_3	: Amonyak
NO_x	: Azot Oksit
S	: Saniye

SO₂ : Sulfür Dioksit

T : Sıcaklık

Kısaltmalar

- ABD : Amerika Birleşik Devletleri
- AGAH: Azot gazı akış hızı
- ASTM : Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu
- BEA : Birincil enerji arzı
- BP : British Petroleum
- BV : Biyoyağ verimi
- CS : *Cannabis sativa*
- DBB : Dünya Biyoenerji Birliği
- DOE : US Department of Energy
- Ea : Aktivasyon enerjisi
- ETKB : Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı
- FTIR : Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
- FWO : Flynn-Wall-Ozawa
- GW : Gigawatt
- HHV : Isıl değeri
- IEA : Uluslararası Enerji Ajansı
- IPCC : Uluslararası İklim Değişikliği Paneli
- KAS : Kissenger-Akahira-Sunose
- MJ/kg : Megajoule/kilogram
- MMO : Makine Mühendisleri Odası
- MTEP : Milyon Ton Eşdeğer Petrol
- PB : Parçacık boyutu
- RS : Reaksiyon sıcaklığı
- TG : Termogravimetri
- TGA : Termogravimetrik Analiz
- THC : Tetrahidrokannabinol
- TKM : Toplam katı madde

TPES : Toplam Birincil Enerji Kaynağı

UEA : Uluslararası Enerji Ajansı

XRD : X-ışınları Kırınım Metodu

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi

ΔH : Entalpi değişimi

ΔS : Entropi değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fosil yakıtların (kömür, doğal gaz, petrol) kalan rezervleri (yıl) (Ritchie ve Roser 2020)	1
Şekil 1.2. Sera gazı emisyonlarının yüzdeleri (IPCC 2014)	2
Şekil 2.1. Biyokütle temel bileşenleri (Wang ve Luo 2017).....	8
Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı (Laouge 2020).....	9
Şekil 2.3. Hemiselülozun kimyasal yapısı (Yeter 2005).....	9
Şekil 2.4. Ligninin kimyasal yapısı (Wang ve Luo 2017)	10
Şekil 2.5. Biyokütleyi biyoyakıtlar veya katma değerli kimyasallara dönüştürme yöntemleri (Basu 2013).....	11
Şekil 3.1. Hasat edilmeye hazır kenevir bitkisi.....	22
Şekil 3.2. Kurutulup, parçalanarak öğütülmeye hazır hale getirilmiş kenevir biyokütlesi atığı.....	23
Şekil 3.3. Kurutulmuş kömür	24
Şekil 3.4. TGA/FTIR entegre analiz cihazı (Merlab)	26
Şekil 3.5. Hammadde karışım oranı, ısıtma hızı ve taşıyıcı gaz türüne göre hazırlanmış numuneler.....	26
Şekil 4.1. <i>Cannabis sativa</i> , kömür ve belirli oranlardaki karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki (β) pirolizi ve yakması sırasında elde edilen TG ve DTG eğrileri	30
Şekil 4.2. Farklı ısıtma hızlarında, kütle dönüşüm oranı (α) ile piroliz veya yakma sıcaklığı arasındaki ilişkiler	34
Şekil 4.3. <i>Cannabis sativa</i> , kömür ve belirli oranlardaki karışımlarının pirolizi ve yanmasında FWO ve KAS modelleri için kütle dönüşüm (α) oranı ile oksitasyon enerjisi (E) arasındaki ilişki	38
Şekil 4.4. Kömürün $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ısıtma hızındaki piroliz (üstte) ve yanma (altta) proseslerinden oluşan gaz ürünlerinin 3 boyutlu kızılötesi spektromu.....	44
Şekil 4.5. <i>Cannabis sativa</i> 'nın $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ısıtma hızındaki piroliz (üstte) ve yanma (altta) proseslerinden oluşan gaz ürünlerinin 3 boyutlu kızılötesi spektromu	45
Şekil 4.6. <i>Cannabis sativa</i> , kömür ve bunların karışımlarının pirolizinden ve yanmasından kaynaklanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı gazların FTIR spektromu.....	46

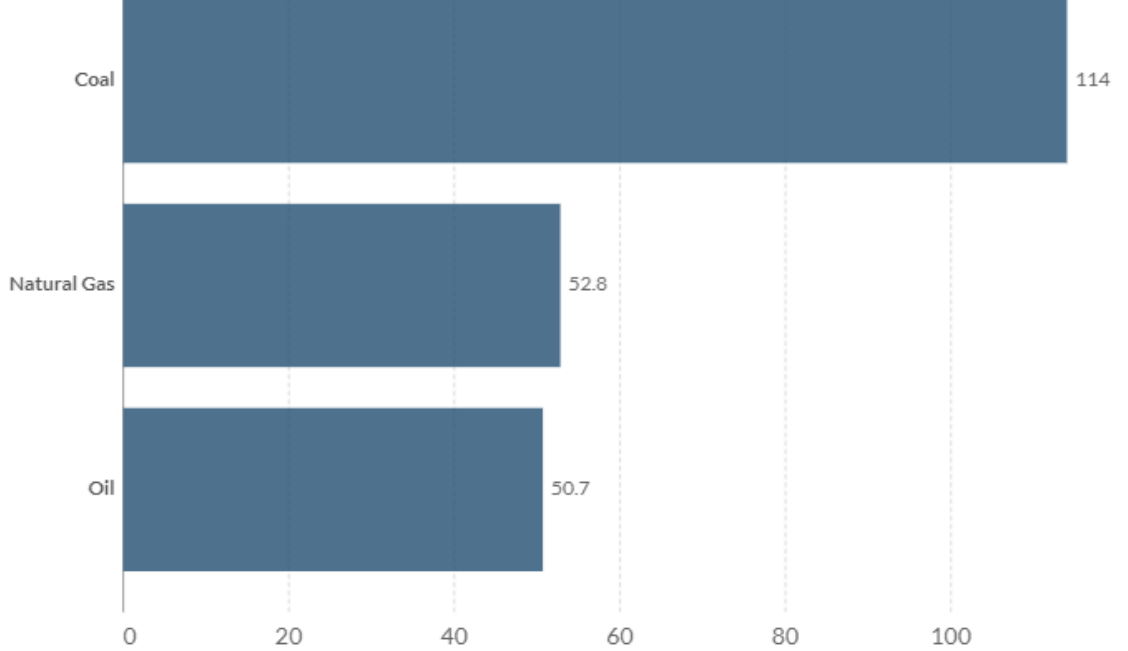
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Biyokütle kaynakları, kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikleri kullanarak elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları (Kaplunan 2014)	3
Çizelge 2.1. Piroliz çeşitleri, parametreler ve ürünler (Laouge 2020).....	16
Çizelge 2.2. Biyoyag ve fosil yakıt özelliklerinin karşılaştırılması (Laouge 2020)	18
Çizelge 2.3. Termal analiz çeşitleri (Çift 1998).....	18
Çizelge 2.4. TGA sonuçlarını etkileyen faktörler (Çift 1998).....	19
Çizelge 3.1. FTIR analizi gaz ürünlerinin tespitinde kullanılan dalga boyu değerleri ve referans çalışmalar	25
Çizelge 3.2. Kenevir kömür karışımının TGA/FTIR analizi deney planı.....	26
Çizelge 4.1. <i>Cannabis sativa</i> ve kömürün karakterizasyonu.....	29
Çizelge 4.2. <i>Cannabis sativa</i> , kömür ve belirli oranlarda karışımlarının farklı ısıtma hızlarında pirolizi ve yanması sırasında farklı bozunma aşamalarındaki kütle kayıpları ve sıcaklıklar	32
Çizelge 4.3. Piroliz prosesinde sinerjik etkinin kütle kaybı, kütle kaybı oranı ve char değerleri için hesaplanması	36
Çizelge 4.4. <i>Cannabis sativa</i> , kömür ve bunların belirli oranlarda karışımının piroliz ve yanmasından elde edilen kinetik ve termodinamik parametreler.....	40
Çizelge 4.5. FTIR analizinde tespit edilen gazlara ait dalga boyu değerleri	43

1. GİRİŞ

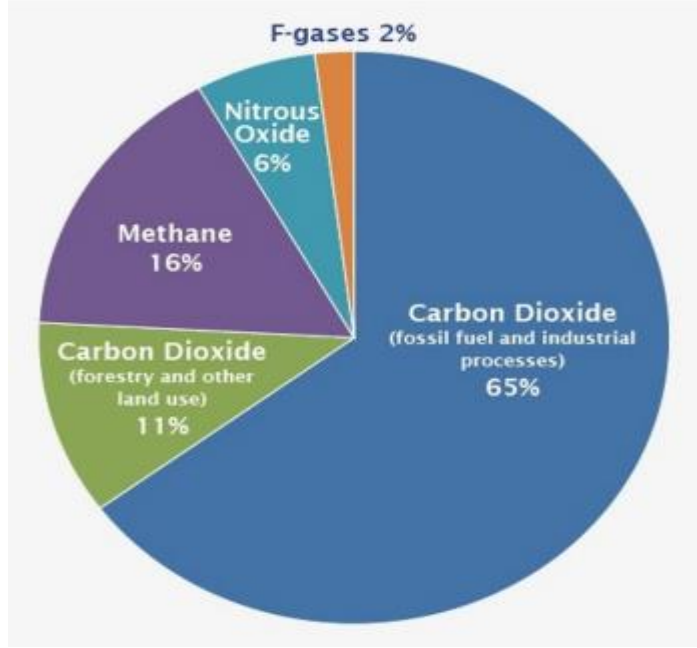
Enerji, ülkelerin refah seviyesinin artırılabilmesi, üretimin devam edebilmesi ve temel ihtiyaçlara cevap verilebilmesi adına gerekli bir unsur olarak, toplumların gelişebilmesi adına temel girdilerinden biridir. Dünyada sanayileşmenin hızla gelişimi, nüfusun büyük bir artış göstermesi, yeni teknolojinin kullanıma sunduğu makina ve araçların çeşitlenmesi gibi etkenler her geçen gün enerjiye duyulan ihtiyacı artırmaktadır (Koç ve Kaplan 2008). Dünyada kullanılmakta olan enerjinin çoğu birincil enerji kaynaklarından elde edilmektedir. British Petroleum'un (BP) Statistical Review of World Energy 2019 yayınına göre, birincil enerji tüketimi son 10 yıldaki yıllık ortalama %1.5 artışını ikiye katlayarak 2019 yılında %2.9 olarak gerçekleşmiştir. Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de tüketilen enerjinin çoğunluğu birincil enerji kaynaklarından üretilmektedir. Ülkemizde 2011 yılında enerji kaynaklarının enerji tüketimindeki payları sırasıyla; doğal gaz (%33), petrol (%27), taşkömürü (%15), linyit (%14) ve hidrolik (%4) şeklinde gerçekleşmiştir (MMO 2012).

Enerji üretiminde tüm dünyada kullanımı en fazla ve tükenebilir nitelikte olan fosil enerji kaynakları, petrol, doğal gaz, taş kömürü ve linyit kömüründen oluşmaktadır. Fosil enerji kaynakları yenilenemez enerji kaynakları olması sebebi ile hızla tükenmektedir. Şekil 1.1'de görüleceği üzere özellikle petrol ve doğal gaz rezervleri, yeni kaynakların bulunmadığı takdirde ortalama 50 yıl içerisinde tükenecektir.



Şekil 1.1. Fosil yakıtların (kömür, doğal gaz, petrol) kalan rezervleri (yıl) (Ritchie ve Roser 2020)

Fosil yakıtların rezervlerinin tükenmek üzere olmasına ek olarak pek çok olumsuz çevresel etkiye sebep olmaktadır. Fosil yakıtların kullanılması, tabiata verdiği tahribatın yanında doğrudan canlı hayatını da olumsuz etkilemektedir (Yakıncı ve Kök 2017). Fosil yakıt kullanımı pek çok sera etkisi yapan zararlı gaz emisyonu oluşmakta ve küresel ısınmanın başlıca sebepleri arasında yer almaktadır. Şekil 1.2'deki grafikte belirtildiği üzere sera etkisi yaparak küresel ısınmaya sebep olan gazlar arasında %65 oranla CO₂ en büyük paya sahiptir. En büyük paya sahip olan CO₂ gazının kaynağı olarak ise fosil yakıtların kullanımı ve endüstriyel prosesler gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Sera gazı emisyonlarının yüzdeleri (IPCC 2014)

Yeni ve alternatif enerji kaynakları fosil enerji kaynaklarının tükeniyor olması ve çevresel zararları değerlendirildiğinde önemli ve gelişmeye açık bir noktadır. Pek çok alternatif enerji kaynağı aktif olarak kullanılmakta ve yeni enerji kaynakları için bilimsel çalışmalar devam etmektedir. Alternatif enerji kaynakları arayışında biyokütle değerli bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Biyokütle, sürdürülebilir potansiyeline sahip ve yenilenebilir nitelikte bir enerji kaynağı olduğu için tükenmek üzere olan fosil kaynaklara alternatif görülmektedir. Biyokütleden elde edilen enerji, fosil bazlı kaynaklarının yerini almak için önemli bir potansiyele sahip olmasının yanında, atmosfere salınan karbon emisyonunun giderilmesine dolayısıyla atmosferdeki karbon konsantrasyonunun azaltılmasına da katkıda bulunabilir (Basu 2013; Skevas vd. 2014). Biyokütle, yerli ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olması ve ülkenin her coğrafyasında üretilebilmesi sebebiyle kırsal bölgelerdeki ekonomik kalkınmaya önemli katkı sağlayan bir enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisi; yeşil bitkilerin güneşten aldıkları enerjiyi, fotosentez aracılığı ile kimyasal enerji biçiminde depolamalarıyla oluşmaktadır. Pek çok çeşit biyokütle bulunmakta olup kaynakları ülkelerin iklim

şartları, bitki örtüleri gibi parametrelere göre farklılıklar göstermektedir (Bayraç ve Özarslan 2018).

Biyokütlenin biyoenerjiye çevrilmesinde pek çok yöntem kullanılmakta olup, kullanılan yöntem ve biyokütle çeşidine göre farklı ürünler elde edilmektedir. Biyokütle çevrim yöntemleri biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler olarak ikiye ayrılmakta ve bu yöntemler de kendi içinde çeşitlenmektedir. Biyokimyasal yöntemler, biyometanizasyon ve fermantasyon; termokimyasal yöntemler iseyakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olarak öne çıkmaktadır. Çizelge 1.1’de görüldüğü üzere farklı biyokütle çeşitleri ve çevrim yöntemleri ile oluşacak nihai ürünler uygulama alanları ile birlikte verilmiştir. Çizelgede verilen verilere ek olarak farklı çevrim yöntemleri farklı biyokütlerde kullanılarak bilimsel çalışmalar yapılmaktadır.

Çizelge 1.1. Biyokütle kaynakları, kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikleri kullanarak elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları (Kaplukan 2014)

Biyokütle	Çevrim Yöntemi	Yakıtlar	Uygulama Alanları
Orman atıkları	Havasız çürüme	Biyogaz	Elektrik üretimi, ısınma
Tarım atıkları	Piroliz	Etanol	Isınma, ulaşım araçları
Enerji bitkileri	Doğrudan yakma	Hidrojen	Isınma
Hayvansal atıklar	Fermantasyon	Metan	Ulaşım araçları, ısınma
Organik atıklar	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz		Sentetik yağ
Enerji ormanları	Biyofotoliz	Motorin	Ürün kurutma
Bitkisel ve hayvansal yağlar	Esterleşme	Motorin	Ulaşım araçları, ısınma, seracılık

Türkiye’de nüfusunun %35’inin istihdamının tarım sektöründe olması, tarım alanlarının %55.6’sının ekilebilir nitelikte olması ve %15’inin ormanlarla kaplı olması sonucunda, 77 milyon ton’luk tarımsal biyokütle potansiyeline sahiptir (Bayraç ve Özarslan 2018). Biyokütle potansiyelinin büyük bir kısmının özellikle tarım atıklarından oluşması, dönüşüm yöntemlerini öne çıkarmaktadır. Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden olan pirolizin tercih edilme sebeplerinin başında ise anaerobik ortamda çalışması ve yüksek kaliteli son ürünler alınabilmesidir (Hu vd.2015). Piroliz, oksijensiz ortamda 350-700°C arasında çalışabilen, biyokütlenin materyal olarak kullanıldığı termal bozunma prosesidir ve nihai ürün olarak biochar, biyoyağ ve gaz elde edilmesini sağlar (Verdugo vd. 2018). Piroliz esas olarak yavaş, orta hızlı ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılabilir. Hızlı pirolizde biyokütle, oksijensiz ortamda 350-700°C sıcaklık aralığında ve yüksek ısıtma hızında ısıtılıp, kısa kalma süresinde (<2 s) piroliz buharı ve biochara ayrıştırılmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan piroliz buharı yoğunlaştırılarak sıvı (biyoyağ) ve gazlara (yoğunlaşmayan kısım) ayrıştırılmaktadır. Hızlı piroliz, biyoyağ verimini (BV) en üst düzeye çıkarmak için kullanılan en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir (Gopakumar 2012). Piroliz ile

üretilen biyoyağ birçok kimyasal maddenin üretimi için yakıt veya hammadde olarak kullanılabilir. Biyoyağ bazı saf kimyasalların hammaddesi olan alkol, aldehit, organik asitler, fenoller vb. gibi birçok organik bileşik türünü içermektedir (Abnisa vd. 2011). Piroliz prosesinde, nihai ürünlerin kalitesi hammadde özellikleri ve proses şartlarına bağlıdır. Biyokütle piroliz işleminin hava akışı ve sıcaklık parametrelerinin optimum şartlarını belirlemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ve kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR) analizleri ve bu analizlerin entegre halde çalıştığı (TGA/FTIR) sistemler çok önemli bilimsel verileri ortaya koymaktadır.

TGA, sıcaklığı ve ısıtma oranı ayarlanabilir bir fırın içerisine yerleştirilen belirli miktardaki numunenin hava ve azot gaz ortamlarında zamana bağlı kütle değişiminin incelendiği bir yöntemdir. Bu sayede, bir numunenin termal bozunma davranışı, saflığı ve kimyasal kinetiği hakkında bilgiler elde edilmektedir. İncelenen numunenin yapısına bağlı olarak oda sıcaklığından 950°C'ye kadar ulaşan sıcaklıklar uygulanabilmektedir. Sistemin sıcaklık ve ısıtma hızı gibi analiz parametreleri analiz edilen numuneye göre değişkenlik gösterebilmektedir (Freeman ve Carroll 1958). FTIR, çeşitli organik, inorganik ve biyolojik numunelerin yapılarının anlaşılmasında kullanılan çok yönlü bir tekniktir. Kızılötesi spektrumlar iki farklı bilgi vermekte, bunların ilkinde organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar belirlenmekte, diğerinde ise iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılmaktadır (Gremlich ve Yan 2001). TGA yöntemiyle zaman ve sıcaklığa bağlı kütle değişimi gibi temel termal parametrelerin tespiti, açığa çıkan gaz ürünlerin eş zamanlı FTIR analizi ile birleştiğinde, emisyonlardaki nitelik hakkında detaylı bilgi sağlanabilmektedir.

Alternatif enerji arayışında pek çok biyokütle türü değerlendirilmektedir. Bu arayış içerisinde halk arasında kenevir ya da kendir olarak isimlendirilen *Cannabis sativa*, ön plana çıkmaktadır. *Cannabis sativa* yüzyıllardır hatta daha uzun süredir insanlığın kullandığı ilk bitkilerdendir. (Russo vd. 2008). Uyuşturucu özelliği olması sebebiyle yıllarca çok tehlikeli bir madde olarak değerlendirilen kenevirin erkek ve dişi olmak üzere iki çeşidi vardır. Uyuşturucu etki yapan tetrahidrokannabinol (THC) maddesi içeren dişi kenevirin (*Cannabis indica*) madde içeriği %3-15 arasındadır. Endüstriyel kenevir olarak adlandırılan erkek kenevirin (*Cannabis sativa*) ise THC içeriği yok denilecek kadar az olup %0.2-0.3 civarındadır. Endüstriyel kenevirin halk arasında kendir ya da kenevir olarak bilinen ve yüksek narkotik madde olan THC içermesinden dolayı uyuşturucu olarak kullanılan *Cannabis indica* bitkisi ile karıştırılmaktadır. Geleceğin biyokütle çeşitlerinden biri olarak görülen *Canabis sativa*, fosil yakıtlara alternatif bir kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır. *Cannabis sativa*'nın ilk kullanım alanı lif üretimi olmasının yanında katı biochar, biyogaz ve biyoetanol gibi biyoyakıtların üretimi için de kullanılabilir. Biyokütle veriminin yüksek olması sebebiyle ile *Canabis sativa*, mevcut diğer enerji bitkilerinin potansiyeline ulaşabilir hatta geçebilir (Prade 2011). Yapılan çalışma ile geleceğin enerji kaynağı olarak görülen

kenevirin doğru yöntemler ile analizinin yapılarak geleceğe ışık tutulması, termal reaksiyonları ve muhtemel muhteviyatı hakkında fikir sahibi olunması hedeflenmiştir.

1.1.Çalışmanın Amaçları ve Çıktıları

Çalışmanın Amaçları:

Bu yüksek lisans tez çalışmasının genel amacı *Cannabis sativa* atıklarının, kömürün ve bu ikisinin belirli oranlardaki karışımlarının, hava (yakma) ve azot (piroliz) ortamlarında ısıl davranışlarını TGA/FTIR entegre sistemi ile belirlemek ve bu analiz esnasında oluşan gazların dağılımı hakkında bilimsel veriler elde etmektir. Özel amaçlar;

- *Cannabis sativa* atıkları, kömür ve bu ikisinin belirli oranlardaki karışımlarının enerji potansiyellerini ve ısıl davranışlarını hava ve azot ortamlarında TGA ile analiz etmek,
- *Cannabis sativa* atıkları, kömür ve bu ikisinin belirli oranlardaki karışımlarının yanma ve piroliz işlemleri sırasında oluşan gaz ürünlerinin dağılımını TGA/FTIR entegre sistemi ile belirlemek,
- TGA/FTIR entegre sistemi ile elde edilen verileri FWO ve KAS kinetik modelleri ile modellemektir.

Çalışmanın Çıktıları:

- *Cannabis sativa* atıkları, kömür ve bu ikisinin belirli oranlardaki karışımlarının enerji potansiyelleri ve ısıl davranışları hava ve azot ortamlarında TGA yöntemi ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.
- *Cannabis sativa* atıkları, kömür ve bu ikisinin belirli oranlardaki karışımlarının yanma ve piroliz işlemleri sırasında oluşan gaz ürünlerinin dağılımını TGA/FTIR entegre sistemi ile belirlenmiştir.
- TGA/FTIR entegre sistemi ile elde edilen verileri FWO ve KAS kinetik modelleri ile modelleyerek, *Cannabis sativa* bitkisinin yanma ve piroliz proseslerinin optimum parametre değerleri tespit edilmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Enerji Kaynakları

Dünya genelinde tüm yaşamsal faaliyetler için enerjiye ihtiyaç duyulmakta ve halihazırdakömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil enerji rezervleri bu enerjinin karşılanmasında en büyük paya sahiptir. Bu kaynakların nüfus artışı, kentleşme ve en önemlisi endüstrileşme ile tüketilmekte olduğu ve kısa süre içerisinde tamamen tükeneceği çeşitli çalışmalarda ifade edilmektedir. Fosil kaynakların kaç yıl içerisinde tükeneceğine dair Ritchie ve arkadaşlarının (2020) yaptığı çalışmada Şekil 1.1’de gösterilmiş olduğu üzere kömürün 114 yıl, doğal gazın 52.8 yıl ve petrolün 50.7 yıllık rezervinin kaldığı ortaya konulmuştur. Fosil kaynaklar ile ilgili mevcut durum göz önünde bulundurulduğunda dünya genelinde yenilenebilir enerji (güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji ve biyokütle enerjisi) kaynaklarına talep giderek artmaktadır. Bu enerji kaynaklarının fosil türevli kaynaklara göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlar; tükenmeyen ve yenilenebilir, düşük emisyonlu, daha ucuz olması ve biyokütle olarak yerli kaynakların kullanılmasıdır (Biberici vd.2017; Ritchie vd. 2020). Tüketilen toplam enerjinin hangi oranda fosil ve hangi oranda yenilenebilir enerji kaynağından arz edildiği ile ilgili Makine Mühendisleri Odası’nın (2018) yapmış olduğu çalışmada 2016 yılında Türkiye’de toplamda 136.2 milyon TEP (ton eşdeğer petrol) enerji tüketilirken, bu rakam 2017 yılında 145.3 milyon TEP olarak gerçekleşmiştir. 2017 yılında tüketilen toplam enerjinin %88.1’i fosil yakıtlardan elde edilmiştir.

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji; güneş, rüzgar, su ve biyokütleenerjisi gibi doğada bulunan ve varlığını sürdüren çeşitli enerji kaynakları için kullanılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yerel olması, enerjide dışa bağımlılığı azaltmaları, sürdürülebilir olmaları ve temiz enerji kaynakları olmaları sebebiyle önem taşımaktadırlar. Tüm dünyada teşvikler yenilenebilir enerjilerin yaygınlaştırılmasına yönelik olarak arttırılmıştır. Dünyada yenilenebilir enerjinin toplam enerjideki payı 2013 yılında %8.5, 2014 yılında %19.1, 2015 yılında ise %23.7 olarak yükselme eğilimi göstermiş ve yükselme süreci devam etmektedir (Bayraç ve Çildir 2017). Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) Strateji Planına göre, 2023’te Türkiye kurulu gücünün %49’unun yenilenebilir enerji kaynakları ile sağlanacağı öngörülmektedir (Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı 2014).

2.3. Biyokütle

Biyokütle, genel anlamda yaşayan ve ölmüş biyolojik maddeler ile bunların kalıntılarına verilen genel bir isimdir ve bunlar biyolojik maddeler, tüm tarımsal ürünler ve atıkları, ormancılık atıkları, atık sular ve hayvansal atıkları ile alglerden oluşmaktadır. Ayrıca, *biyokütle* 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen organik maddeler

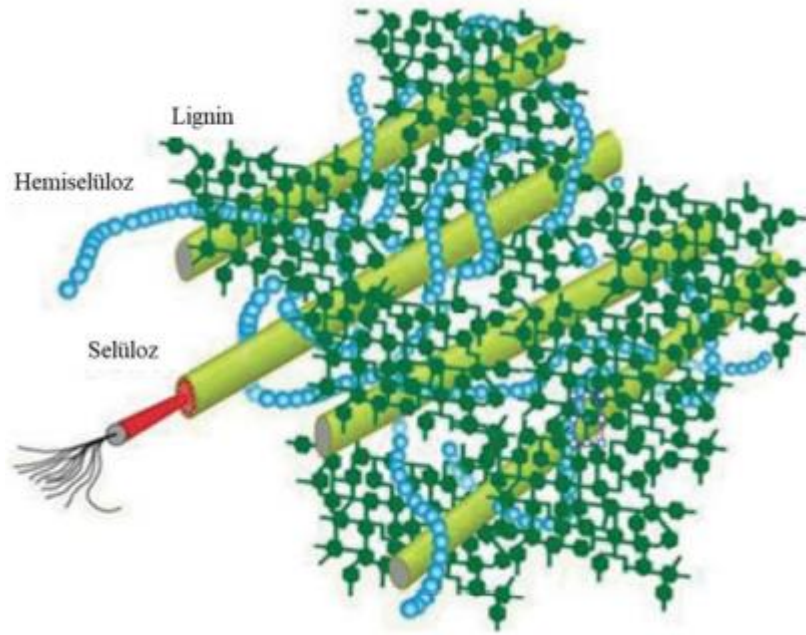
olarak da tanımlanmaktadır. Biyokütle, fosil olmayan ve biyolojik kökenli organik maddedir ve ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleridir. Genel anlamda bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddelere *biyokütle*, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise *biyokütle enerjisi* olarak tanımlanır (Acaroğlu 2008). Dünya nüfusu ve sanayileşmenin hızla artması ile giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir bir şekilde karşılayabilecek olan kaynaklardan biri biyokütle enerjisidir. Biyokütle enerjisi çeşitli üstünlükleri ile öne çıkmaktadır. Bu üstünlükler şöyle sıralanabilir (Türe 2001);

- Her yerde yetiştirilebilme
- Üretim ve dönüşüm teknolojilerinin iyi bilinmesi
- Farklı ölçeklerde enerji üretimine elverişli olması
- Yüksek ışık şiddetlerine ihtiyaç duymaması
- Depolanabilir olması
- Sosyoekonomik yapıya olumlu katkı sağlaması
- Düşük zararlı emisyon (NO_x ve SO₂ salınımlarının çok düşük olması)
- Diğer enerji kaynaklarına göre sera etkisine daha az katkı sağlaması
- Atmosferde CO₂ dengesinin sağlanması
- Asit yağmurlarına yol açmaması

Doğrudan yakma araçları ile ısı enerjisi elde etme amacıyla kullanılan odun ile bitki ve hayvan atıkları gibi biyoküteller *klasik biyokütle*, tarımsal ve kentsel atıklar ile endüstriyel atıklardan modern teknolojiler ile biyoyakıt elde etme amacıyla kullanılan biyoküteller ise *modern biyokütle* olarak adlandırılmaktadır. Modern biyokütleden kaynaklı biyoenerji 2/3 oranı ile küresel yenilenebilir enerji içerisinde en büyük paya sahiptir (REN21 2018).

2.3.1. Biyokütle bileşenleri ve kaynakları

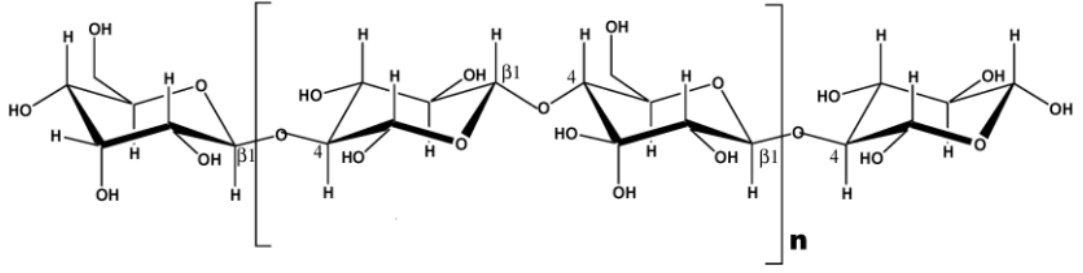
Biyokütlenin temel bileşenleri; selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler ve küldür. Biyokütlenin ayrıntılandırılmış bileşenleri ise; bunlara ilaveten yağlar, proteinler, basit şekerler, nişasta, su ve hidrokarbonları içermektedir. Her bileşenin yapısı biyokütlenin türüne, dokusuna, gelişme şartlarına ve aşamalarına bağlı olarak değişmektedir. Lignoselüloz hücre duvarlarında genelde birlikte bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleri olarak tanımlanır. Bu sebeple yüksek miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin moleküllerini içeren bitkisel yapılar *lignoselülozik biyokütle* olarak adlandırılır (Hillis 1985). Bir biyokütleye ait temel bileşenler (selüloz, hemiselüloz ve lignin) Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Biyokütle temel bileşenleri (Wang ve Luo 2017)

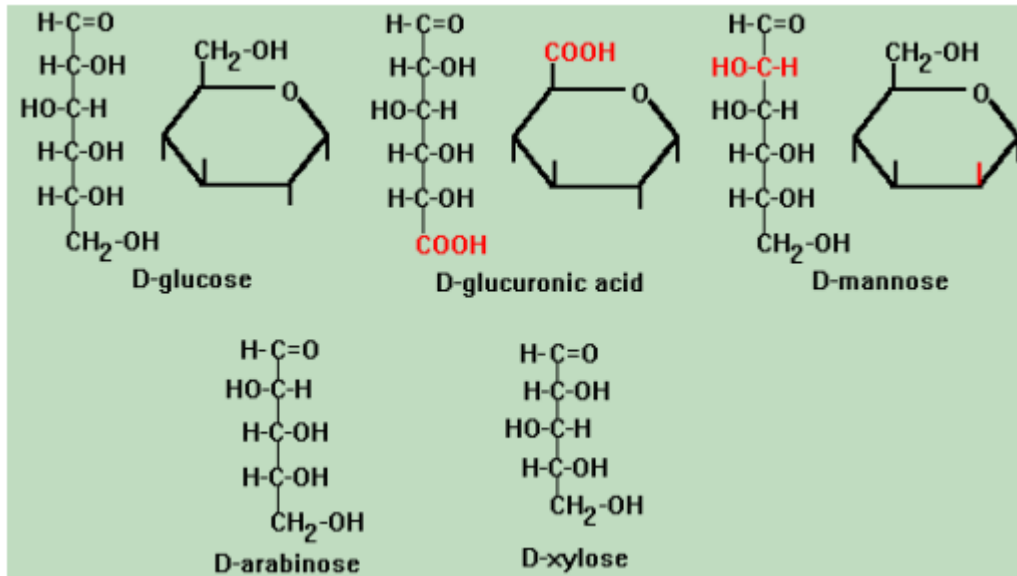
Selüloz, karbonun biyokütlede bulunan en genel şekli olup, doğada en bol bulunan yenilenebilir organik moleküldür ve odunda ana bileşen olarak bulunur. Selüloz da nişasta gibi $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüne sahip bir polisakkarittir. En çok bulunan iskelet polisakkaritlerden olup, bitkilerin hücre duvarlarının temel bileşenidir. Kuru odun kütlelerinin %40-50'sini selüloz oluşturmakta olup, ahşaptaki kuru malzemenin %40-45'i selüloz formunda bulunur, pamukta ise bu oran %90'ın üzerindedir (Junzo 1989; Yeter 2005). Selülozun yapısında esas olarak üç element bulunur: %44.2 karbon, %6.3 hidrojen ve %49.5 oksijendir. Genellikle $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak gösterilen makromoleküler polisakkarit olan selüloz simgesinde “n” polimerizasyon derecesidir. “n” odunsu elyaf için 6000-8000 arasında ve pamuklu elyaf için 14000'dir (Mohan 2006). Selülozun kimyasal yapısı ve polimerizasyon derecesi (n) Şekil 2.2'de görülmektedir.

Yeter (2005) yapmış olduğu çalışmada selülozun suda hiçbir şekilde çözünmediği, fakat derişik sülfat asidinde çözünerek amiloid denilen hidroselüloza dönüştüğü, klorür asidinde %40, sülfat asidinde %72 ve fosfat asidinde %85 çözüldüğünü belirtmiştir. Hidroliz yöntemi ile çözünmelerin meydana geldiğini, çözünmenin amonyaklı Schweizer belirteci bakır hidroksit $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ çözeltilinde gerçekleştiğini, %72 çinko klorür ve sulu alkali hidroksitlerin ise selülozu şişirerek küçük moleküllerini çözüldüğünü ortaya koymuştur.



Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı (Laouge 2020)

Hemiselüloz, bitki hücrelerinin çeperlerinde selüloz ve petkinlerle birlikte bulunan kompleks polisakarit yapılarıdır ve $(C_5H_8O_4)_n$ genel formülüne sahiptir. Hemiselüloz, doğada selülozdan sonra en çok bulunan ikinci polimerdir fakat kullanım alanı daha düşüktür. Hemiselüloz, selüloz ve lignin ile bitkinin hücre duvarında çeşitli hücre duvarı katmanlarında çapraz olarak dağılan bir glikan karışımıyla birleşir. Diğer yapıtaşlarında olduğu gibi hemiselülozun da içeriği ve yapısı biyokütle türüne bağlı olup, yumuşak ağaçta %10-15, sert ağaçta %18-23 ve otsu bitkilerde %20-25 oranlarında bulunmakta ve farklı ağaçsı ve otsu biyokütle türleri arasında 50 farklı dallanmış yapıdan oluşmaktadır. Hemiselüloz selülozun aksine, seyreltik alkalide çözünürler (Ebringerova vd. 2005; Yeter 2005). Hemiselüloz; Şekil 2.3'te görüldüğü üzere polimerik zincirde 30:70 oranlarındaki D-glukoz ve D-mannoz'dan oluşan glukomannaz ve polimerik zincirde 2:10:30 oranlarındaki D-galaktoz ve D-mannoz'dan oluşan galaktoglukomannaz'dır.

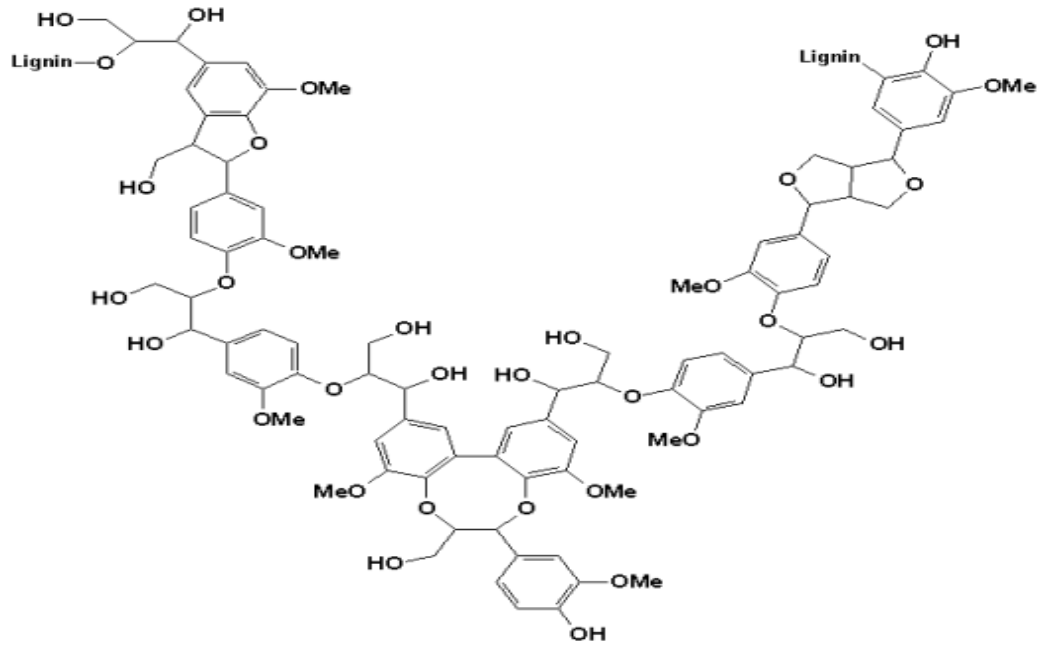


Şekil 2.3. Hemiselülozun kimyasal yapısı (Yeter2005)

Lignin, selülozdan sonra bitki yapısında en çok bulunan, hücre duvarlarına sertlik ve dayanıklılık sağlayan ve odun hücrelerini bir arada tutan bir grup fenolik polimerden oluşan bileşendir. Lignin içeriğine bitki türü etki etmekte olup, aynı bitkinin farklı dallarında bile değişmektedir. Lignin bitkinin yaşına ve türüne bağlı olarak bitki

ağırlığının ortalama %20-30'unu oluşturur. Bitkilerde dolgu ve yapıştırma malzemesi olan lignin odunsu özelliği arttırmaktadır. Lignin karbonhidrat olmayıp, aromatik gruplar taşıyan karmaşık ve büyük bir çeşit polimerdir ve zincirleri her yöne dağılan üç-boyutlu bir makromoleküler yapı oluşturur (Yeter 2005; Faravelli vd. 2010). Selüloz, dolgu ve yapıştırma özelliği olması sebebiyle fiberleri bir arada tutarak kök ve gövdenin dayanıklılığını sağlar, dayanıklılığını arttırarak bitkiyi uygun olmayan çevre şartlarından korur(Ozmaç 2010).

Doymuş alifatik gruplar, karbonil grubu, aromatik halkardan oluşan aromatik grup ve hidroksil grubu ligninin yapısını oluşturan bağlardır. Lignin biyokütle içerisinde genellikle biyokütlelerin sklerenkima, trakeidler ve ksilem borularında bulunur. Lignin, alkolik hidroliz esnasında düşük sıcaklıklarda çözünmez. Ligninin çözünmesi için yüksek sıcaklık ve uygun çözücülerin kullanılması gerekmektedir(Glasser1985). Ligninin kimyasal yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir.

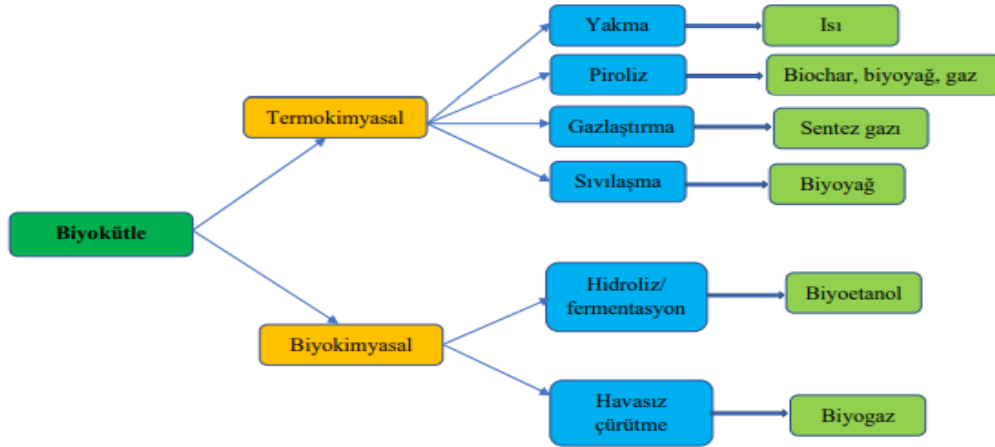


Şekil 2.4. Ligninin kimyasal yapısı (Wang ve Luo 2017)

2.4.Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Yenilenebilir enerji kaynaklarına çürümeye terk edilen biyokütle alternatif bir kaynaktır ve dünya ekonomisine kazandırılabilir. Günümüzde özellikle atık olan biyokütleler, belirli dönüşüm yöntemlerine ait proseslerle işlenip yoğunluğu artırılarak, enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin biyoyakıtlara veya katma değerli kimyasallara dönüştürülmesinde yaygın olarak uygulanan iki temel yöntem termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm teknolojileridir (Şekil 2.5). Termokimyasal dönüşüm yakma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma; biyokimyasal dönüşüm ise anaerobik çürütme ve fermantasyon gibi alt teknolojilere ayrılmaktadır. Fiziksel dönüşüm yöntemleri ise bu iki temel dönüşüm yöntemi uygulanmadan önce biyokütleyi

hazırlamak amacıyla kurutma, boyut küçültme ve presleme (peletleme) işlemlerini kapsamaktadır (Basu 2013). Bu dönüşüm teknolojilerinin kullanımı sonucu oluşan ürünler genel olarak biochar gibi katı, biyoyağ ve etanol gibi sıvı ve biyogaz ve hidrojen gibi gaz olarak gruplandırılabilir (Üçgül ve Akgül 2010).



Şekil 2.5. Biyokütleyi biyoyakıtlar veya katma değerli kimyasallara dönüştürme yöntemleri (Basu 2013)

2.4.1. Biyokimyasal dönüşüm

Biyokimyasal dönüşüm prosesleri biyokütlenin oksijensiz(anaerobik) ortamda mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak parçalandığı proseslerdir. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri ile elde edilen en önemli biyoyakıtlar biyogaz, hidrojen ve etanoldür. Bu yakıtlar arasında biyogaz ve etanol uygulaması en yaygın olanlardır (Arslan 2004).Biyokimyasal prosesler; biyometanlaştırma, mikrobiyolik prosesler, biyofotoliz ve fermantasyon prosesleri olarak belirtilmiştir.

Biyometanizasyon organik maddelerin oksijensiz (anaerobik) ortamda mikroorganizmalar ile ayrışması sırasında meydana gelen çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan biyolojik bir süreçtir. Bu süreç sonucunda oluşan gaz ürün (biyogaz) yaklaşık %60 kardioksit (CO_2), %40 metan (CH_4) ve eser miktarda hidrojen sülfür (H_2S), azot ve hidrojen içermektedir. *Biyogaz*, renksiz, kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alev ile yanan bir gazdır (Cheng 2017). Metan gazı uygun şartlar altında enerjiye çevrilerek önemli boyutlarda ekonomik kazanç sağlanabilmektedir. Ayrıca, metan gazı bulunduğu tesisteki işletme maliyetinin düşürülmesi konusunda önemli katkılar sağladığı ve yapılan bir çalışmada katkının maliyetlerden %28 oranında azalma şeklinde gerçekleştiği ortaya konmuştur (Stenstrom vd. 1981; Vesilind vd. 2002).

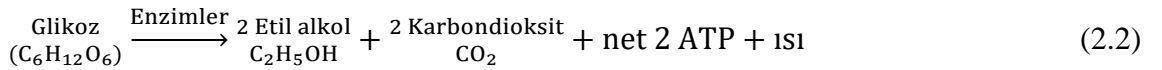
Biyofotoliz prosesinde, mikroalgler ve siyanobakteriler foto-ototrofik organizmalar aracılığı ile hidrojen (H_2) ve CO_2 'e dönüştürülmektedir. Biyofotoliz ile ışığı enerji kaynağı ve CO_2 'ide karbon kaynağı olarak kullanmak suretiyle sudan

hidrojeni ayırmak mümkündür. Mikroorganizmaların anaerobik şartlar altında suyun doğrudan fotoliziyle üretilen biyolojik hidrojen üretiminin tepkimesi Eşitlik 1’de verilmiştir (Das vd. 2014).



Hidrojen üretimi için doğrudan biyofotoliz işleminin kullanıldığı durumlarda, algler ve güneş enerjisinin fotosentetik sistemleri ve suyu aşamalı olarak parçalayan bir mekanizma kullanılır. Dolaylı biyofotoliziki aşamalı bir proses olup bu aşamaların ilki mikroalglerle sudan hidrojen üretimidir. İkincisi ise güneş enerjisinin fotosentez kullanılan sistemleri aracılığı ile kimyasal enerjiye dönüştürülmesidir (Das vd. 2008; Rahman vd. 2015).

Fermantasyon, organik bileşiklerden anaerobik ortamlarda ve hücre içi metabolik olaylarla farklı sıvı ürünlerin (etanol, metanol, vb.) oluşmasıdır. *Mayalanma* olarak da isimlendirilen fermantasyon, bir anaerobik solunum şeklidir. Prosesin başlangıcı glikoz ile olup, canlı çeşidine bağlı olarak oluşan son ürünler reaksiyonlar sırasında kullanılan enzimler farklılık göstermektedir. Son ürünler canlı çeşidine bağlı olarak farklılık göstermekte olup, bu son ürünler arasında laktik asit, asetik asit, etanol ve butanol sayılabilir. Fermantasyon prosesine örnek olarak *Saccharomyces cerevisiae* mayasının oksijen yokluğunda yaptığı etil alkol fermantasyonu temel olarak iki basamaktan oluşur. Birinci basamak glikoliz evresi olarak bilinir. Glikoliz evresinde glikozdan 2 molekül pirüvik asit oluşur. İkinci basamağı ise 2 molekül pirüvattan etil alkol oluşumudur. Sonuç olarak glikozdan fermantasyon yolu ile etil alkol üretiminin bütün adımları Eşitlik 2’de verilmiştir. Teorik verim glikozdan etil alkol üretimi reaksiyonu değerlendirildiğinde 2 mol etanol/Lmol glikoz ya da 0,51 g etanol/g glikoz olarak ifade edilebilir (Siyakuş 2013).



2.4.2. Termokimyasal dönüşüm

Termokimyasal dönüşüm, biyokütlenin yüksek sıcaklık ve genellikle atmosferik basınçta, oksijenli veya oksijensiz ortamda, katalizörlü/katalizörsüz olarak farklı ürünlere dönüştürülmesidir. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri piroliz, yanma, sıvılaştırma ve gazlaştırma proseslerini içerir. Termokimyasal dönüşüm süreçlerinin amacı, verimi yüksek, kolayca depolanabilir, fosil yakıtlara alternatif, kararlı özelliklere sahip ve taşınabilir yakıtları elde etmektir. Esas olarak, termokimyasal dönüşüm teknolojileri aracılığı ile biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtları üretilir ve özellikle ısıl değeri düşük, yüksek nem içeriğine sahip biyokütleden yüksek ısıl değerli yakıt elde etmeyi amaçlamaktadır. Termal dönüşüm süreçleri sonucu elde edilen yakıtların taşınması, dağıtımı ve yakılması oldukça kolaydır; ayrıca yüksek verimle, külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanma ürünleri de diğer önemli üstünlükleridir. Termokimyasal süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden

daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile biyokütle daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Boyles 1984; Tetik 1997). Termokimyasal dönüşüm yöntemleri sonucu elde edilen ürünleri; karbonca zengin katılar ve içerisinde gazların, buharların ve katranın bulunduğu buharlaşabilen ve kısmen yoğunlaşabilen bir fraksiyon olarak ikiye ayrılır. Termokimyasal yöntemlere örnek olarak oldukça eski bir proses olan odunun havasız ortamda ısıtılmasıyla metanol, asetik asit ve aseton üretilmesi gösterilebilir. Odun 523 K sıcaklıkta termal bozunmaya uğrar ve çoğunlukla hidrojen, metan, karbondioksit ve bazı bileşenleri içeren odun gazı, metanol, asetik asit ve aseton içeren sulu bir ürün, fenollü bileşiklerce zengin katrana benzer yağ, kül ve karbondan oluşmuş olan odun kömürü ürünleri oluşur (Boyles 1984).

Yakma, biyokütlenin 1000-1500°C arasında yüksek sıcaklık ve atmosferik basınç altında, oksijen varlığında ısı veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi işlemidir. Biyokütlenin yakılması, biyokütle ile bir oksidan arasında bir dizi ardışık ekzotermik kimyasal reaksiyon içeren karmaşık bir işlemdir (Laouge 2020).

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda, atmosferik basınç altında ve yüksek sıcaklıkta katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Piroliz prosesinin pek çok farklı materyalleri, kullanım amacı ve son ürünleri olmakla birlikte genel olarak; geniş bir aralıkta değişen yakıtların, solventlerin, kimyasallarını ve biyokütle hammaddelerinden üretim için uygulanmaktadır (Yeter 2005).

Gazlaştırma, biyokütlenin oksitleyici ile katalizörlü/katalizörsüz, genellikle atmosferik basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda (700-1000°C) çeşitli ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Klasik bir biyokütle gazlaştırma işlemi esnasında sırasıyla kurutma, piroliz, kısmi yanma ve indirme bölgelerinden gaz oluşumu meydana gelmektedir (Laouge 2020).

Sıvılaştırma, biyokütlenin hidrojen etkisiyle, 250-400°C sıcaklıkta ve 100-150 bar arasındaki yüksek basınçta farklı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Hidrotermal Sıvılaştırma (HTS) ise kritik altı veya kritik üstü su ortamında biyokütlenin, sıvılaştırma şartlarına benzer olarak 50-250 bar arası basınç ve 200-350°C arası sıcaklık altında farklı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir (Peterson vd. 2008).

2.4.2.1. Yakma

Yakma, biyokütlenin atmosferik basınç altında, oksijen varlığında ve yüksek sıcaklıklarda (1000-1500°C) ısı veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi işlemidir. Eski ve geniş bir kullanım alanına sahip olması, ürettiği ısı verimliliğinin yüksek olması, düşük MW'lık enerjiye ihtiyaç duyan tesislerde kullanılmasının uygun olması vb. sebeplerden dolayı biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri arasında yakma uygulanan en uygun ve yaygın teknolojilerdendir. Avrupa ülkeleri ve ABD'de büyük

ölçekli uygulamalarda biyokütlenin doğrudan yakılması ticarileşmiş ve kullanılmakta olan bir yöntemdir.

Biyokütlenin yakılması, karmaşık bir işlem olup, temel olarak biyokütle ile bir oksidan arasındaki ekzotermik kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Yakma prosesi insanlığın kullandığı en eski proseslerden olup, buna örnek olarak biyokütlenin yakılarak ısı ve ışık elde edilmesi gösterilebilir. Yakma prosesine örnek olarak odun biyokütlesinin yakıldığı stokiyometrik yakma Eşitlik 3'te görülmektedir.



Biyokütlenin tamamen yakılması süreci, enerjinin açığa çıkması için biyokütle ile oksijenin hızlı bir kimyasal reaksiyona girmesi, bu reaksiyonu takiben de organik maddenin nihai oksitlenme ürünleri olan su (H₂O) ve CO₂'e dönüşmesidir. Genellikle yakma prosesi sonucu radyant ve termal enerji meydana gelir. İdeal durumda ve teorik olarak mükemmel bir yakma işlemi için biyokütlenin ve oksijenin stokiyometrik miktarları bilinmektedir; buna bağlı olarak ise tepkimeye giren tüm materyaller tüketilir, sadece CO₂ ve H₂O açığa çıkar. Normal şartlar altında böyle bir yakma işlemi, biyokütle de dahil olmak üzere, karbon içeren katı materyallerin pek çoğu için meydana gelmez (Yeter 2005; Laouge 2020).

Eş-yakma olarak da isimlendirilen biyokütlenin kömür ile yakılarak değerlendirilmesi üzerine çalışılmaya devam edilmekte ve halâ ticari gelişim sürecindedir. Eş-yakma işlemleri, fosil yakıt gereksinimini azaltması sebebi ile tercih edilmektedir. Çevreye olumsuz etki yapan sera gazlarından olan NO_x, SO_x ve CO₂ emisyonlarının eş yakma işlemi ile azalacağı düşünülmektedir (Nussbaumer 2003; Üçgül vd. 2010; Laouge 2020).

Biyokütlenin doğrudan yakılması için uygun sistem ve donanım seçiminde, kullanılan biyokütle tipi, miktarı ve karakteristikleri; üretilmesinin istendiği nihai enerji ürünü (ısı, buhar, elektrik); geri dönüşümün uygulanıp uygulanmaması ve çevresel faktörler önemli rol oynar. İhtiyaçları karşılayacak şekilde tasarlanacak olan büyük-ölçekli biyokütle yakma sistemlerinde bu parametreler ve faktörler baz alınarak çeşitli modeller yapılmalı ve nihai tasarım bu şekilde tamamlanmalıdır. Tasarımda dikkate alınması gereken parametreler arasında, biyokütlenin karakterizasyonu (nem, uçucu madde, kül içerikleri, bileşimi) ısıl değerleri, termal davranışları; biyokütlenin fiziksel dönüşüm yöntemleri olarak sıralanabilir. Yine tasarım parametreleri arasında yakma işleminin uygulanacağı fırın ve bu fırının yapı malzemeleri ve ekipmanları; yanmanın kontrolü ve oluşacak emisyonların takibinin sağlanması, oluşan külün bileşimi ve bertarafı; oluşacak olan baca gazına ait emisyonların kontrol edilebilmesi ve sınırlamalara uygun değerlere sahip olmasının sağlanması sıralanabilir (Klass 1998; Türe 2001).

Doğrudan yakma sistemlerinin iki kullanım amacı vardır. Bunlar, direkt ısı elde etmek ve buhar üretimidir. Doğrudan yakma proseslerinden birisi iki aşamalı otomatik beslemeli ve yakıt hücreli sistemlerdir. Bu sistemde kurutma ve kısmi gazlaştırma birinci aşamada yapılırken, yanmanın tamamlanması ikinci aşamada gerçekleşir. Yakma prosesindeki kül sorununa çözüm olarak su soğutmalı hareketli ızgaralar ile külün uzaklaştırılması işlemi beslemeli ve yakıt hücreli sistemlere entegre bir şekilde uygulanabilir. Bir diğer doğrudan yakma sistemi olan askılı ve akışkan yataklı yakma sistemleri ise ince tanecik yapılı biyoküteller ve sıvılar için uygulanır. Askılı yakma sistemlerinde yakılacak olan biyokütle tanecikleri, ön ısıtma yapılan bir miktar biyokütle taneciklerini içerisinde barındıran hava dalgasının püskürtülmesiyle askıdayken yanarlar. Bu sistemler ızgara kullanımına gerek duyulmaması bir avantaj olarak, püskürtülen havaya ön ısıtma uygulamak ise bir dezavantaj olarak belirtilmektedir (Avcıoğlu 2017).

2.4.2.2. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin atmosferik basınç altında, oksijensiz ortamda, katalizörlü/katalizörsüz olarak ve yüksek sıcaklıklarda (450-650°C) parçalanarak katı (biochar), sıvı (biyoyağ) ve gaz (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , vb.) ürünleredönüştürülmesi işlemidir. Kimyasal bağlar üzerinde uygulanan termal etki sebebi ile oksijensiz ortamda bozunma gerçekleşir (Emrich 1985; Üçgül vd. 2010).

Son ürünler olan biochar, biyoyağ ve gazın verimleri biyokütle çeşitleri ve pirolizin şartlarına bağlı olarak değişmektedir (Cheng 2017). Biyokütle pirolizinin verimini etkileyen biyokütletipi ve bileşimi, proses sıcaklığı ve basıncı, biyokütlenin prosese tabi tutulduğu süre ve katalizör kullanımı gibi çeşitli parametreler sebebi ile farklı piroliz prosesleri geliştirilmiştir. Piroliz süreçleri günümüzde çok gelişmiştir. Geleneksel olan piroliz sistemleri, iri taneli biyokütellerin pirolizi için kullanılan sabit yataklı ve gaz geri dönüşümlü prosesler; pulvarize yapıdaki biyokütle için akışkan yatak ve döner fırın gibi sistemlerdir. Piroliz veriminin artırılması için yeni tasarımlara ihtiyaç duyulmuş ve ısı iletimi teknolojileri geliştirilerek, piroliz ürünlerinde farklılıklar oluşturma hedeflenmiştir (Yeter 2005). Proses şartlarına bağlı olarak piroliz, geleneksel olan yavaş, orta ve flaş olarak da isimlendirilen hızlı olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Piroliz teknolojilerinin sınıflandırılması Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Yavaş piroliz, oksijensiz ortamda ve sabit yataklı reaktörlerde ortalama 300°C sıcaklıkta ve uzun bekleme süreleri uygulanarak odun, turba, maden kömürü gibi biyokütellerden katı ve sıvı ürünler elde edilir. Yavaş piroliz işlemi ile odun kömürü üretimi eski ve en bilinen örneklerden biridir. Yavaş pirolizde biyokütle 200-600°C sıcaklığın düşük ısıtma hızı, saat ile gün arası alıkonması ile katı sıvı ve gaz ürünlerine dönüştürülür (Üçgül 2010; Kambo vd. 2015). Yavaş piroliz proses parametreleri; i) sıcaklık, ii) ısıtma hızı ve iii) alıkonma süresidir. Bu proses oldukça yavaş ısıtma hızına sahip olduğu için yavaş piroliz olarak isimlendirilir. Biyokütle yavaşça ısıtıldıkça buhar

oluşmaya ve ortamdan uzaklaşmaya devam eder. Yavaş piroliz sırasında alıkonma süresinin yüksek olması sebebi ile oluşan buhar ortamdan hızlı pirolizdeki gibi hızlı uzaklaşmadığı için buharbileşenleri biochar ve biyoyağ oluşturmak için reaksiyona girmeye devam eder. Genellikle piroliz ürünleri biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak %35 biochar, %30 biyoyağ ve %35 gaz çeşitli gazların karışımı şeklindedir (Mohan 2006; Laouge 2020).

Çizelge 2.1. Piroliz çeşitleri, parametreler ve ürünler (Laouge2020)

Piroliz Çeşidi	Zaman	Isıtma Hızı (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Ürün
Karbonizasyon	günler	çok düşük	400	biochar
Yavaş	5-30 dk	düşük	600	biyoyağ, gaz, biochar
Hızlı	0,5-5 s	çok yüksek	650	biyoyağ
Flaş-sıvı	<1 s	yüksek	<650	biyoyağ
Flaş-gaz	<1 s	yüksek	<650	kimyasal, gaz
Ultra	<0,5 s	çok yüksek	1000	kimyasal, gaz
Vakumlu piroliz	2-30 s	orta	400	biyoyağ
Hidro-piroliz	<10 s	yüksek	<500	biyoyağ
Metano-piroliz	<10 s	yüksek	>700	kimyasal

Orta hızlı piroliz ise biyokütlenin oksijensiz ortamda, atmosferik basınçta, dakikada 1000°C ye sıcaklığa gelebilen ısıtma hızında 500-600°C sıcaklık uygulanarak ve 0.1-10 dk gibi kısa alıkonma süresinde katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Orta piroliz ile nihai ürünler olan biochar ve biyoyağ arasında bir denge sağlanarak eşit oranlarda ürün elde edilmesi sağlanır. Yavaş pirolizde, yüksek biochar ve düşük biyoyağ verimi; hızlı pirolizde yüksek biyoyağ ve düşük biochar verimi elde edilirken orta pirolizde ise biochar ve biyoyağ verimi eşit orandadır. Orta piroliz prosesi için uygulanan parametreler sebebi ile hem kalitesi yüksek bir biyoyağ hem de tarımsal kullanım ya da enerji üretimi için uygun biochar üretimi sağlanır (Hornung vd. 2011). Orta hızlı piroliz son ürünleri biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak %40-60 biyoyağ, %20-30 gazlar ve %15-25 biochar olarak gerçekleşir (Kebelmann vd. 2013).

Hızlı piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda, atmosferik basınçta, saniyede 300°C ısıtma hızı ve yüksek sıcaklık 400-600°C etkisinde biochar, biyoyağ ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Hızlı pirolizde en fazla elde edilmek isteyen ürün biyoyağdır ve bu sebeple, alıkonma süresini en aza indirerek biochar oluşumu azaltılır. Yüksek verim elde etmek amacıyla kısa alıkonma süresi içerisinde yüksek hızda ısıtmaya yoğunlaşabilen gazın hızlıca soğutulması esastır. Hızlı ısıtma süresi ile biochar üretimi en aza indirgenmiş olur. Hızlı pirolizde hedeflenen verimin elde edilebilmesi için biyokütle tanecik boyunun küçük olması gerekmektedir. Hızlı piroliz işleminde alıkonma süresinin kısa olması sebebi ile gaz oluşumundan sonra soğutmaya kadar geçen zaman, yeni reaksiyonları önlemektedir (Klaubert 2002; Mohan 2006).

Hızlı piroliz prosesinin dört temel özelliği; i) yüksek ısıtma hızı ve kolay ısı transferinin sağlanması için küçük biyokütle 1-2 mm arası küçük parçacık boyutu, ii) piroliz sıcaklığı iii) kısa piroliz buharı alıkonma süresi (<2 s) ve iv) piroliz buharının hızlı bir şekilde soğutulmasıdır. Hızlı piroliz prosesinde oluşan bütün ürünler kullanılabilir nitelikte olduğu için proses sonucunda atık oluşmaz ve proses esnasında oluşan gazlar ise sisteme enerji sağlamak için geriye beslenmektedir. Hızlı piroliz sonucunda oluşan ürünler biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak; %15-25 biochar, %60-75 biyoyağ ve %10-20 gaz ürünler elde edilir. Geliştirilmiş olan teknolojilerle birlikte hızlı piroliz prosesi sonucu üretilen biyoyağ; kazanlarda yanma işlemine tabi tutularak ısı ve enerjisi üretiminde, taşıt yakıtları ile karıştırılarak kullanımında ve bazı kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Hızlı piroliz ürünlerinin verim ve kalitesini arttırmak amacı ile proses parametrelerinin optimizasyonu önemlidir. Hızlı pirolizde verimini biyokütle türü, biyokütle parçacık boyutu (PB), sıcaklık, ısıtma hızı, taşıyıcı gaz akış hızı, alıkonma süresi, eğer kullanılıyorsa katalizör türü ve miktarı ile basınçtır (Beis vd. 2002; Bridgwater 2012).

Piroliz işleminde ürünleri, birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır ve birincil ürünler proses sonucu oluşan ve doğrudan kullanılabilirdiği ürünler; ikincil ürünler ise zenginleştirilmek amacı ile kimyasal işlemlere tabi tutularak yüksek kalite elde edilen ürünlerdir (Balkanlı, 2001). Genel olarak değerlendirildiğinde piroliz, büyük kompleks moleküllerin küçük moleküllere ayrışması ve katı (biochar) sıvı (biyoyağ) ve gaz (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, vb.) ürünlerinin oluşmasını sağlar (Basu 2013). Biochar, yakıt, kimyasal endüstride materyal olarak ve aktivite edilerek aktif kömür olarak değerlendirilmektedir. Piroliz gaz ürünü CO, CO₂, H₂, C₂H₄ ve çeşitli hidrokarbonların buharlarını içerir. Kullanım alanları, güç santralleri, ısıtma işlemleridir. Piroliz sonucu elde edilen biyoyağ, yüksek oranda su ve oksijen içeren ve koyu-kahverengi organik bir sıvıdır. Biyoyağ, yakıt olarak veya endüstriyel ilkel madde olarak değerlendirilebilen ve bileşiminde pirolitik lignin, karboksilli asitler, aldehytler, karbonhidratlar, ketonlar ve alkoller bulunduran karmaşık yapıya sahiptir. Biyoyağdaki yüksek azot içeriği, koyu renge sebep olabilir (Arslan 2004; Bridgwater 2012). Biyoyağ, piroliz buharının hızlı bir şekilde soğutulması sonucu selüloz, hemiselüloz veya lignin içeriğine sahip küçük sıvı damlaları ile oluşur (Dhyani vd. 2018). Biyoyağın birçok özelliği vardır ve bu özellikler; su içeriği, viskozite, asitlik ve katı madde içeriği, ısı değer, yoğunluk, elementel bileşimi, kül içeriği, karışılabilirlik ve damıtma olarak sıralanır ve bu özelliklerin fosil yakıtlarla ile karşılaştırılması Çizelge 2.2'de verilmiştir.

2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)/Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi

Termal analize en uygun tanım, ısı ve sıcaklık gibi iki temel büyüklüğü hakkında bilgi veren kısa özetdir. Moleküler ölçekteki tanıma göre ise maddenin moleküllerinin hareketidir. Isının hissedilmesi, moleküllerin yer değiştirmesi, dönmesi ve titreşmesi sonucunda gerçekleşmektedir ve özetle makroskopik olarak gözlenebilen ısının

yayılması moleküler hareket sonucu oluşan mikroskobik bir temele dayanmaktadır. Termal analiz çeşitleri Çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Biyoyag ve fosil yakıt özelliklerinin karşılaştırılması (Laouge2020)

Fiziksel Özellik	Biyoyag	Fosil yakıt
Su içeriği (%)	15-30	0.1
pH	2.50	(-)
Yoğunluk (g/cm ³)	1.20	0.94
Karbon	54.00	58.85
Hidrojen	5.5-7.0	11.00
Oksijen	35-40	1.00
Azot	0-0.2	0.30
ÜID (MJ/kg)	16-19	40.00
Viskozite (50°C'de) cm ² /s	40-100	180.00
Katı maddeler (ağırlık %)	0.2	1 1

Çizelge 2.3. Termal analiz çeşitleri (Çift 1998)

Termometri
Kalorimetri
Termomekanik Analiz (Dilatometri)
Termogravimetrik Analiz (TGA)
Diferansiyel Termal Analiz

TGA, bir fırın içerisinde sıcaklığı ve ısıtma oranı ayarlanarak yerleştirilen belirli miktarda biyokütlenin ya da yakıtın, farklı atmosferler altında zamana bağlı kütle değişiminin incelenebildiği bir yöntemdir. TGA çıktıları olarak, bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği hakkında daha detaylı bilgi elde edilir. TGA biyokütlenin termal davranışlarının incelenmesinde, basit kullanımı ve kesin sonuç vermesi bakımından oldukça yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte numune, oda sıcaklığı ve 950°C arasında ısıtılarak fırındaki sıcaklığı ısıl-çift uçlarının bağlı olduğu milivoltmetre ile tespit edilir. Analizde uygulanan ısıtma hızı ve uygulanacak sıcaklık analiz edilen maddeye göre hesaplanarak uygulanır (Freeman ve Carroll 1958; Çift1998).

Numuneler önceden ayarlanmış sıcaklıklara çıkarılır, örneğe ait ağırlık, iletkenlik, sıcaklık değişimiyle bir malzemenin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki ilişkisürekli olarak ölçülür ve bu yöntemler ile TGA gerçekleşmiş olur. Termal analiz yöntemlerinden biri olan TGA yönteminde, kontrol edilen atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütle-değişimi eğrisini etkileyen faktörler, enstürmental faktörleri ve numune karakteristikleri olmak üzere ikiye ayrılmış ve Çizelge 2.4'te detaylıca gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. TGA sonuçlarını etkileyen faktörler (Çift 1998)

Enstürmental Faktörler	Numune Karakteristikleri
Fırın ısıtma hızı	Numunenin miktarı
Grafik kaydedici hızı	Açığa çıkan gazın numune içindeki çözünürlüğü
Fırın atmosferi	Tanecik boyutu
Numune kaybı ve fırının yapısı	Numunenin molekül sıklığı
Kaydedici mekanizmanın hassasiyeti	Numunenin doğal yapısı
Numune kabının bileşimi	Isıl iletkenlik

TGA sonucu elde edilen termal bozunma eğrisi ya da termogram kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiğidir. TGA eğrilerindeki değişim üç bölgeden oluşur. Biyokütle içerisinde bulunan düşük kaynama noktasına sahip bileşenlerin buharlaşmasının gerçekleştiği evre birinci bölgede isimlendirilir. İkinci kısımda ise biyokütle içerisindeki uçucu maddeler ve oksidasyon sebebiyle asıl kütle kaybının gerçekleştiği bölümdür. Son bölge olan üçüncü bölgede ise oksidasyon sonrası kalan uçucu maddeler numuneden uzaklaştığı bölümdür. (Yorulmaz ve Atımtay 2009; Ak 2015).

Fourier dönüşümü (FT); matematiksel bir işlem olup, bir sinyal fonksiyonunun zaman serileri şeklindeki gösteriminin bazı algoritmalar ile matematiksel olarak analiz edilebilecek frekans spektrumuna dönüştürülmesidir. Bir kızıl ötesi spektroskopisi cihazı ışık kaynağı (IR), interferometre ve dedektör olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Bu üç ana bölüme ek olarak ışın ayırıcı ve verilerin işlendiği bilgisayar kısımları bulunmaktadır. Numuneye IR ışığı gönderilerek IR spektrumu elde etmek amaçlanır. Belli bir enerjide numuneye iletilen ışığın ne kadar soğurduğuna bakılır ve molekülün titreşimi sonucunda molekülün doğal dipol momentinde net bir değişikliğin olması gerekir. Analizde bir sinyalin elde edildiği enerji, numuneye ait molekülün titreşim frekansını verir. FTIR ile numuneye ait çok küçük değişimler bile tespit edilebilir çünkü direkt olarak atomik düzeyde bilgiye ulaşılmaktadır. Belli moleküller kızılötesi ışınına maruz kaldıklarında (lipid, protein, karbonhidrat, vs.) belirli frekanslarda (cm^{-1}) verdikleri moleküler bağ titreşimi sinyalleriyle karakterize olurlar. Bu sinyaller üzerinden farklı koşullardaki değişim FTIR ile rahatlıkla izlenebilir (Demiral vd. 2014).

Kızılötesi spektroskopisi çeşitli organik, inorganik ve biyolojik örneklerin yapılarının anlaşılmasında çok yönlü bir tekniktir. Kızılötesi spektrumları aracılığı ile organik bileşimin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve aynı olup olmadığı bilgileri elde edilir. İlk durum için bilinmeyen maddenin kızılötesi spektrumları, yapısındaki fonksiyonlu grupların varlığına ya da yokluğuna karar verilir. İkinci durumda bilinen bir madde esas alınarak bilinmeyen madde ile aynı olup olmadığını anlamak için spektrumlarının birbirleri üzerine çakışıp çakışmadığı değerlendirilir (Gremlich ve Yan 2001). Bu yöntem bir tür titreşim spektroskopisi olup, moleküllerin titreşim hareketlerinden farklı dalga boylarının geçirilmesi esasına dayanır. Her madde farklı

atomik kombinasyona sahip olduğundan iki farklı madde aynı kızılötesi spektrumları da farklılık göstermektedir. Bu nedenle, her numune kendi parmak izlerini oluşturmaktadır çünkü atomları arasındaki bağların titreşim hareketlerine dayalı olarak uygulanan kızıl ötesi spektrumlar zamana dayalı oluşan soğurma pikleri ile farklı sonuçlar ortaya koymaktadır. Tespit edilen pikler, yanma ya da piroliz gibi işlemlere ait ürünlerin karakterize edilmesini ve piklerin büyüklüğü ile ürünün sistemdeki miktarı hakkında bilgi vermektedir(Materazzi 1997).

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisinin TGA ile entegre hali, termokimyasal dönüşüm sırasında oluşupiroliz ya da yanma gazı ürünlerinin analizinin yapılmasına imkan verir. TGA/FTIR analizinin kullanım amacı, biyokütleden termal süreçte ayrılan fonksiyonel grupların tespitidir. TGA/FTIR tarafından pirolizi temsilen azot gazı ve yakmayı temsilen hava varlığında test edilen termal ayrışma, sırasıyla piroliz ve yakma teknolojilerinin temel olarak anlaşılmasını sağlar. TGA bulguları zaman ve sıcaklığa dayalı kütle değişimi gibi temel parametrelerin tespiti amacıyla kullanılır. Termal davranışların tespit edildiği esnada açığa çıkan gaz ürünlerinin eş zamanlı FTIR sisteminde analizi ile birleştiğinde emisyonlardaki nitelik hakkında detaylı bilgi sağlanabilmektedir (Kanca 2019).

2.6. Kinetik Modelleme

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) tarafından bağımsız bir şekilde geliştirilmiş olan FWO metodu izotermal olmayan verileri hesaplamak için bir integral metottur ve bu integral formülü aşağıdakiEşitlik (4)'te verilmiştir (Bayrakçeken 2014).

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (2.4)$$

Kissinger-Akahira-Sunose tarafından geliştirilmiş olan KAS metodu reaksiyon mertebesi bilinmeksizin dönüşümün (α) değerleri için aktivasyon enerjisinin tayin edilebildiği bir integral metottur ve bu integral formülü aşağıdaki Eşitlik (5)'da görülmektedir (Bayrakçeken2014).

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

2.7. Literatür Taraması

Farklı 20ermogravimetrik analiz (TGA) şartlarında farklı kinetik modeller kullanılarak farklı biyokütlelerin ısıl davranışları ve piroliz kinetikleri literatürde yoğun bir şekilde çalışılmıştır. *Cannabis sativa* bitkisinin atıklarının kömür ile karışımının TGA ve FTIR entegre analizleri ile incelenmesine dHava çalışmalar veri tabanları üzerinden taranmıştır. Özellikle *Cannabis indica* isimli THC varlığı olan kenevir bitkisindenbiyodizeledi, kenevirin lifli yapısından faydalanma, kenevir katkı

polimerler, biyodizeleldesinde şeker muhteviyatını azaltma, kenevir katkılı poliimidler ve kenevirin içerisindeki THC maddesini elde etme gibi konuları ele alan çalışmalarda termal ve termal olmayan karakterizasyonları tespit etmek için TGA ve FT-IR analizleri yapılmıştır.

Kenevir bitkisi atıkları, kömür ve bunların karışımlarının TGA/FTIR entegre sistemi ile incelenmesine dHava çalışmalar veri tabanları üzerinden taranmıştır. Türkiye genelinde kenevir hakkında yapılan çalışmalar çok kısıtlıdır. Merve Gün'ün Türkiye kenevir (*Cannabis sativa L.*) genotiplerinin morfolojik karakterizasyonu konulu çalışmasında kenevirin uyuşturucu etkisi oluşturan kısımlarıyla ilgili bir karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Tolga Aydemir 2017 yılında farklı tarımsal artıklar kullanılarak hazırlanan karışım peletlerinde kenevir sapı kullanımının pelet kalite özellikleri üzerine etkisi üzerine çalışmalar yapmıştır. Türkiye veri tabanı içerisinde TGA/FTIR entegre analizi yada bu analizlerin tek tek çalışıldığı adresli yayınlar bulunmaktadır. Ancak yapılan literatür taramalarında TGA/FTIR entegre analizinin kenevir bitkisi üzerinde uygulandığı hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Kenevir bitkisi üzerine akademik çalışmalar tüm dünyada devam etmektedir. C. Branca ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada kenevir bitkisinin termal davranışlarını buğday bitkisi ile mukayese edecek analizler yapmışlar ve sonuçlarını sunmuşlardır. Kenevirden biyoürüneldesi amaçlı çalışmalar yapılmaktadır. Dünya genelinde kenevirden biyodizeleldesiuygulanan bir çalışmadır. Kenevirden biyodizeleldesi genelde transesterifikasyon yöntemi ile yapılmaktadır (M.N. Mohammedv.d. 2018). Yine M.N. Mohammed ve arkadaşlarının 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada, kenevir bitkisinden elde edilen biyodizelinin Euro Diesel, Butanol, Dietil Eter ile karışımındaki karakterizasyonunu incelemişlerdir. S.S. Rana ve arkadaşlarının 2020 yılında yapmış oldukları çalışmada TGA analizi kenevir liflerinin işlenmemiş, işlenmiş ve nanoselülozunun termal stabilitesini incelemek için kullanmışlardır.

Yapılan çalışmaların hiçbirinde, bu çalışmada hedeflenen *Cannabis sativa*atıkların kömür ile karıştırılmış halinden piroliz ile biochar, biyoyağ ve gaz eldesi amaçlı bir uygulama yoktur. Aynı zamanda literatür taramasında bulunan bu çalışmalarda TGA-FTIR entegre analizi yapılmamıştır. *Cannabis sativa*bitkisinden entegre olmayan, ayrı ayrı yapılmış TGA ve FT-IR analizlerinin olduğu çalışmalar bulunmuştur. Ulusal bazda herhangi bir çalışma mevcut değildir.Bu yüksek lisans tez çalışması ulusal alanda *Cannabissativa* atıkları ve kömür karışımından, piroliz yöntemi ile biochar, biyoyağ ve gaz elde edilmesi amaçlı TGA/FT-IR entegre analizlerinin yapılmasını konu alan ilk çalışmadır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. *Cannabis sativa*

Kenevir tarımı lif, tohum ya da her iki amaçla, çok çeşitli coğrafi bölgelerde ve iklimlerde yapılmaktadır. Günümüzde, dünyadaki başlıca kenevir üreten ülkeler Çin Halk Cumhuriyeti, Avrupa Birliği ülkeleri ve Kanada'dır. Kenevir dünyanın bilinen en eski tek yıllık lifli bitkilerinden birisidir. Kenevirden doğrudan ya da dolaylı olarak 25000'den fazla ürün elde edildiği tahmin edilmektedir (Salentijn vd. 2015). Kenevir uyuşturucu özelliği olduğu için yıllarca çok tehlikeli bir madde olarak sunulmuştur. Uyuşturucu özelliği olması sebebiyle yıllarca çok tehlikeli bir madde olarak değerlendirilen kenevirin erkek ve dişi olmak üzere iki çeşidi vardır. Uyuşturucu etki yapan tetrahidrokannabinol (THC) maddesi içeren dişi kenevirin (*Cannabis indica*) madde içeriği %3-15 arasındadır. Endüstriyel kenevir olarak adlandırılan erkek kenevirin (*Cannabis sativa*) ise THC içeriği yok denilecek kadar az olup %0.2-0,3 civarındadır. Yapılan çalışmalarda 1 dönümlük kenevirin, 25 dönümlük orman kadar oksijen ürettiği, yine 1 dönümlük kenevirden 4 dönüm ağaca eşit kâğıt üretildiği görülmektedir. Kenevir radyasyon temizleyici özelliği bulunan bir bitki olup pek çok iklimde yetişebilir ve çok az suya ihtiyaç duyar. Kendisini böceklerden koruması ve tarım ilacına ihtiyaç duymaması önemli bir çevresel özelliği olarak ön plana çıkmaktadır. Çünkü rakibi olan pamuğun yetiştirme sürecinde çok ciddi tarım ilacı tüketimi olduğu bilinmektedir. Kenevirden genel olarak ilaç, pamuk ve dolayısıyla tekstil ürünleri, kâğıt, hayvan besini, kozmetik ürünleri, boya ve vernik gibi pek çok yapı ürünleri, petrokimya sanayinde üretilen bütün ürünler üretilebilir. Plastiğe alternatif olarak ortaya çıkması da yine kenevirin önemli çevresel katkılarından biridir. Kenevir bitkisi hasat dönemine geldiğinde boyu 2 m'ye ulaşan uzun bir bitkidir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Hasat edilmeye hazır kenevir bitkisi

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında, “Kenevir Yetiştiriciliği ve Kontrolü Hakkında Yönetmelik” kapsamında Türkiye’de 19 ilde ekilmesine izin verilen *Cannabis sativa* bitkisi atıkları biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Yetiştiriciliğine

izin verilen alanlardan alınan *Cannabis sativa* atıkları öncelikle Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında doğal olarak kurutulduktan sonra (Şekil 3.2), değirmende öğütülmüş ve istenilen biyokütle parçacık boyutunu elde etmek amacıyla elek sallama cihazı kullanılarak elenmiştir. 212-180 µm arasındaki parçacık boyutu ön ve bileşenler analizi için kullanılırken; < 100 µm parçacık boyutu elementel ve TGA/FTIR analizleri için kullanılmıştır. Biyokütle doğal yöntemler ile kurutulup, öğütülüp, elendikten sonra; analizler ve deneyler yapıncaya kadar hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2. Kurutulup, parçalanarak öğütülmeye hazır hale getirilmiş kenevir biyokütlesi atığı

3.1.2. Kömür

Kömür, hemen hemen bütün elementleri ilgilendiren mineral kısmı ve çok sayıda organik materyali içeren organik kısmı ile bir organik kayaç olarak tanımlanır. Kömür, günümüz tür bataklıklarına benzer bataklık kökenlidir ve bataklık şartlarının değişmesine bağlı olarak buralarda biriken organik maddelerin “kömürleşme” olarak tanımlanan olay sonucu değişime uğramasıyla oluşmuştur. Demirbilek (1987) kömür madeni ile alakalı yapmış olduğu çalışmada temel yapısının üç boyutlu polimerik sisteme benzer, molekül ağırlığı 400 civarında olan ana parçaların oluşturduğu bir sistem ve bu sistemin boşluklarında düşük moleküler ağırlıklı materyalin bulunduğu değinmiştir. Kömürün kimyasal yapısının sıvılaştırma ve piroliz davranışları için önemli, gazlaştırma ve yanma için önemsiz olduğunu belirtmiştir. Kömürün karbon içeriğinin artırılması için piroliz prosesi kullanılması en çok tercih edilen yöntemdir.

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında, bir diğer materyal olarak ise kömür kullanılmıştır. Öncelikle yaş olarak temin edilen kömür Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında doğal olarak kurutulduktan sonra (Şekil 3.3), değirmende öğütülmüş ve istenilen biyokütle parçacık boyutunu elde etmek amacıyla elek sallama cihazı kullanılarak elenmiştir. 212-180 µm

arasındaki parçacık boyutu ön ve bileşenler analizi için kullanılırken, $< 100 \mu\text{m}$ parçacık boyutu elementel ve TGA/FTIR analizleri için kullanılmıştır. Kömür doğal yöntemler ile kurutulup, ufalanıp, elendikten sonra; analizler ve deneyler yapılmaya kadar hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. Kurutulmuş kömür

3.2. Metod

3.2.1. Biyokütle ve kömürün karakterizasyonu

Cannabis sativa atıkları ve kömürün ön analizleri Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda ASTM standartlarına göre yapılmıştır. Elementel analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarı'nda Element Analizör cihazı olan CHNS-932 LECO kullanılarak yapılmıştır. *Cannabis sativa* atıkları ve kömür numunelerindeki C, H, N ve S yüzdeleri eş zamanlı olarak saptanmış veriler doğrultusunda O yüzdesi hesaplanmıştır. *Cannabis sativa* atıklarının bileşenler analizi yapılarak numuneler içerisindeki selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler ve kül içerikleri belirlenmiştir.

3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)/Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi

Cannabis sativa atıkları, kömür ve bu ikisinin belirli oranlardaki karışımlarının yanma ve piroliz işlemleri sırasındaki ısıl davranışları ve oluşan gaz ürünlerin dağılımına ilişkin testler ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yer alan Termal Analiz Laboratuvarındaki Perkin Elmer Pyris STA 600 TGA & Spectrum 1 FTIR Spectrometre Cihazlarının entegre edilmiş hali olan TGA/FTIR sisteminde (Şekil 3.4) gerçekleştirilmiştir. TGA/FTIR analizinde, TGA sırasında çıkan gazlar transfer hattı kullanılarak FTIR cihazına yönlendirilmekte ve çıkan gazların neler olduğu FTIR spektrumları ile belirlenmektedir. Hazırlanan numuneler (Şekil 3.5) oda sıcaklığından 950°C 'ye kadar farklı ısıtma hızlarında ($10, 20, 30, 40, 50^{\circ}\text{C dak}^{-1}$) taşıyıcı gaz olarak N_2 veya hava kullanılarak ısıtılmıştır. Kütle kaybı sabitleninceye kadar 950°C sıcaklıkta beklenerek analiz sonuçlandırılmıştır. Numuneler oda sıcaklığından 950°C 'ye kadar sıcaklıklarda IR absorpsiyonu, dalga boyu aralığı $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ olarak test edilmiştir.

Literatürde FTIR analizi sonuçlarının yorumlanması, hangi gaz ürünlerinin oluştuğunun ve konsantrasyonlarının tespitinde kullanılan wavenumber değerleri farklılık göstermektedir. Yüzbaşı ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada CO için 2112, CO₂ için 2360, CH₄ için 3016, SO₂ için 1340 dalga boyu değerlerinde tespitler yapmışlardır (Yüzbaşı vd. 2011). Lin ve arkadaşları ise CO₂ tespiti için 2358 dalga boyu üzerinde çalışma yapmışlardır (Lin vd. 2017). Jiawei ve arkadaşları ise çalışmalarında SO₂ için 1342 ve NO_x için 1762 dalga boyu değerini referans almışlardır (Jiawei vd. 2019). Chen ve arkadaşları CO tespiti için 2178 dalga boyu değerini çalışmalarında kullanmışlardır (Chen vd. 2018). Lin ve arkadaşları çalışmalarında CH₄ tespiti için 2934 değerini referans almışlardır (Lin vd. 2016). Literatür taramasında gaz türlerine özel tespit edilen dalga boyları bu çalışma özelinde değerlendirilmiş olup, referans alınarak gazlar tespit edilmiş ve absorban değerleri incelenerek konsantrasyonları hakkında değerlendirme yapılmıştır. Bu çalışmadaki FTIR analizi sonuçlarında incelenmesi hedeflenen gazları tespit etmek adına kullanılan dalga boyları ve bu dalga boyu değerlerine dHava referans çalışmalar Çizelge 3.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. FTIR analizi gaz ürünlerinin tespitinde kullanılan dalga boyu değerleri ve referans çalışmalar

Dalga Boyu (cm ⁻¹)					Kaynak
CO	CO ₂	CH ₄	SO ₂	NO _x	
2112	2360	3016	1340	-	Yüzbaşı vd. 2011
-	2358	-	-	-	Lin vd. 2017
2179	2306	-	1342	1762	Jiawei vd. 2019
2178	2357	-	-	-	Chen vd. 2018
2240-2060	2400-2240	3115-2675	-	-	Cai vd. 2019
2181	2358	-	1344	-	Li vd. 2018
2240-2040	2390-2250	3100-2800	-	-	Zhu vd. 2018
-	2360	-	1342	1762	Lin vd. 2015
2119	2360	2978	1342	1762	Parshetti vd. 2014
-	2360	2936	-	-	Lin vd. 2016

Yapılan TGA/FTIR deneylerine ait plan detayları Çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Kenevir kömür karışımının TGA/FTIR analizi deney planı

Deney No	Karışım Oranı	Miktar & PB	Isıtma Hızı (°C dak ⁻¹)	Taşıyıcı Gaz Türü
1,2,3,4,5,36,37,38,39,40	% 100 Kenevir	~ 20-30 mg, < 100 µm	10,20,30,40,50	1-35 Nolu Deneyler N ₂ 36-70 Nolu Deneyler Hava
6,7,8,9,10,41,42,43,44,45	% 80 Kenevir	~ 20-30 mg, < 100 µm	10,20,30,40,50	1-35 Nolu Deneyler N ₂ 36-70 Nolu Deneyler Hava
11,12,13,14,15,46,47,48,49,50	% 60 Kenevir	~ 20-30 mg, < 100 µm	10,20,30,40,50	1-35 Nolu Deneyler N ₂ 36-70 Nolu Deneyler Hava
16,17,18,19,20,51,52,53,54,55	% 50 Kenevir	~ 20-30 mg, < 100 µm	10,20,30,40,50	1-35 Nolu Deneyler N ₂ 36-70 Nolu Deneyler Hava
21,22,23,24,25,56,57,58,59,60	% 40 Kenevir	~ 20-30 mg, < 100 µm	10,20,30,40,50	1-35 Nolu Deneyler N ₂ 36-70 Nolu Deneyler Hava
26,27,28,29,30,61,62,63,64,65	% 20 Kenevir	~ 20-30 mg, < 100 µm	10,20,30,40,50	1-35 Nolu Deneyler N ₂ 36-70 Nolu Deneyler Hava
31,32,33,34,35,66,67,68,69,70	% 0 Kenevir	~ 20-30 mg, < 100 µm	10,20,30,40,50	1-35 Nolu Deneyler N ₂ 36-70 Nolu Deneyler Hava

**Şekil 3.4.** TGA/FTIR entegre analiz cihazı (Merlab)**Şekil 3.5.** Hammadde karışım oranı, ısıtma hızı ve taşıyıcı gaz türüne göre hazırlanmış numuneler

3.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik analiz için çeşitli yöntemler olmakla birlikte genel olarak model uydurma (model-fitting) ve modelsiz (model-free) başlıkları altında toplanırlar (Collazzo vd. 2017). Modelsiz yaklaşım, spesifik reaksiyon modellerinin ve dönüşüm oranının bir fonksiyonu olarak kombine kinetik parametrelerin varsayılmasını gerektirmez (karşılıklı dönüşüm analizi). Kinetik parametreleri belirlemek için kullanılan yöntemlere modellenmeyen izotermal olmayan yöntemler denir ve çeşitli ısıtma hızlarında bir dizi deneysel test gerekmektedir. Bu çalışmada, biyokütlenin piroliz ve yakma prosesleri sırasında E_a 'lerini belirlemek için, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Ozawa 1965; Flynn 1966) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Kissinger 1957; Akahira ve Sunose 1971) kinetik modelleri kullanılmıştır. FWO E_a 'yı hesaplamak için kullanılan izo-dönüşümlü modelsiz bir yöntemdir. Bu yöntemin logaritmik formu aşağıdaki Eşitlik 6'da ifade edilir.

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (3.1)$$

Eşitlikte; β ısıtma hızı ($^{\circ}\text{C dak}^{-1}$), T sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), R evrensel gaz sabiti ve $g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını temsil eder ve α 'nın belirli bir değerinde 1 olarak kabul edilmektedir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen bir dizi deney için $1/T$ 'ye karşı $\ln(\beta)$ 'nin grafiğinin eğiminden $(-1.052E_a/R)$ E_a hesaplanır. KAS yöntemi aşağıdaki Eşitlik 7'de ile ifade edilir.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.2)$$

Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen bir dizi deney için $1/T$ 'ye karşı $\ln(\beta/T^2)$ 'nin grafiğinin eğiminden E_a hesaplanır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyokütle ve Kömürün Karakterizasyonu

Cannabis sativa atıkları ve kömüre ilişkin yapılan tüm analizleri ve sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. *Cannabis sativa* için %6.5 olarak ölçülen nispeten düşük nem içeriğitermokimyasal dönüşüm için uygun olduğunu göstermektedir. Kömür ise %5.3 nem içeriği ile termokimyasal dönüşüm için uygun olarak değerlendirilmiştir. Audu ve arkadaşlarının (2014) kenevir biyokütlesinin karakterizasyonu için yapmış oldukları çalışmada, Nijerya bölgesinden alınmış olan numunelerin ön analiz sonuçlarında, bu tez çalışmasına benzer olarak %5.16 nem içeriği ve % %6.78 kül oranına sahip olduğu belirtilmiştir. Asquer ve arkadaşları (2019) yapmış oldukları çalışmada İtalya’dan toplanan *Cannabis sativa* atıklarından biyogaz elde etmek amacıyla yapılan analizlerde nem oranını %7.71 ve kül oranı %2.50 belirlenmiştir (Audu vd. 2014, Asquer 2019). *Cannabis sativa* atıklarına ait ön analiz sonuçları literatür ile kıyaslandığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Kömürün analiz sonuçları değerlendirildiğinde ise, %5.30 nem içeriği ve %51.26 küle sahip olduğu tespit edilmiştir. Avşaroğlu ve arkadaşları (2017) Türk linyit kömürleri ile yapmış oldukları çalışmada, bu yüksek lisans tezinde kullanılan aynı tür Soma kömürü üzerine analizler yapmışlardır. Yapılan analizlerin sonucuna göre nem içeriği %6.42 ve kül oranı ise 37.24 olarak tespit edilmiştir.

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde *Cannabis sativa* biyokütlesinin yapısında %50.53 oksijen olduğu hesaplanmış ve %41.54 oranında karbon olduğu analizler sonucu tespit edilmiştir. Hidrojen, azot ve sülfür içeriklerinin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Kömür için yapılan analiz sonuçlarına göre ise %65.23 oksijen ve %30.33 karbon varlığı tespit edilmiştir. Düşük N ve S içeriği yakma sonucundaki zararlı emisyonun en aza indirgenmesi için önemli bir parametredir (Mehmood vd. 2017). Audu ve arkadaşlarının (2014) *Cannabis sativa* biyokütlesi için yaptıkları bir dizi analizin sonuçlarında %47.21 karbon ve %44.25 oksijene sahip olduğu belirtilmiştir. Avşaroğlu ve arkadaşları (2017) Türk linyit kömürleri ile yapmış oldukları çalışmada ise kömürün %28.75 oranında karbon ve %67.07 oranında oksijene sahip olduğu belirtilmiştir.

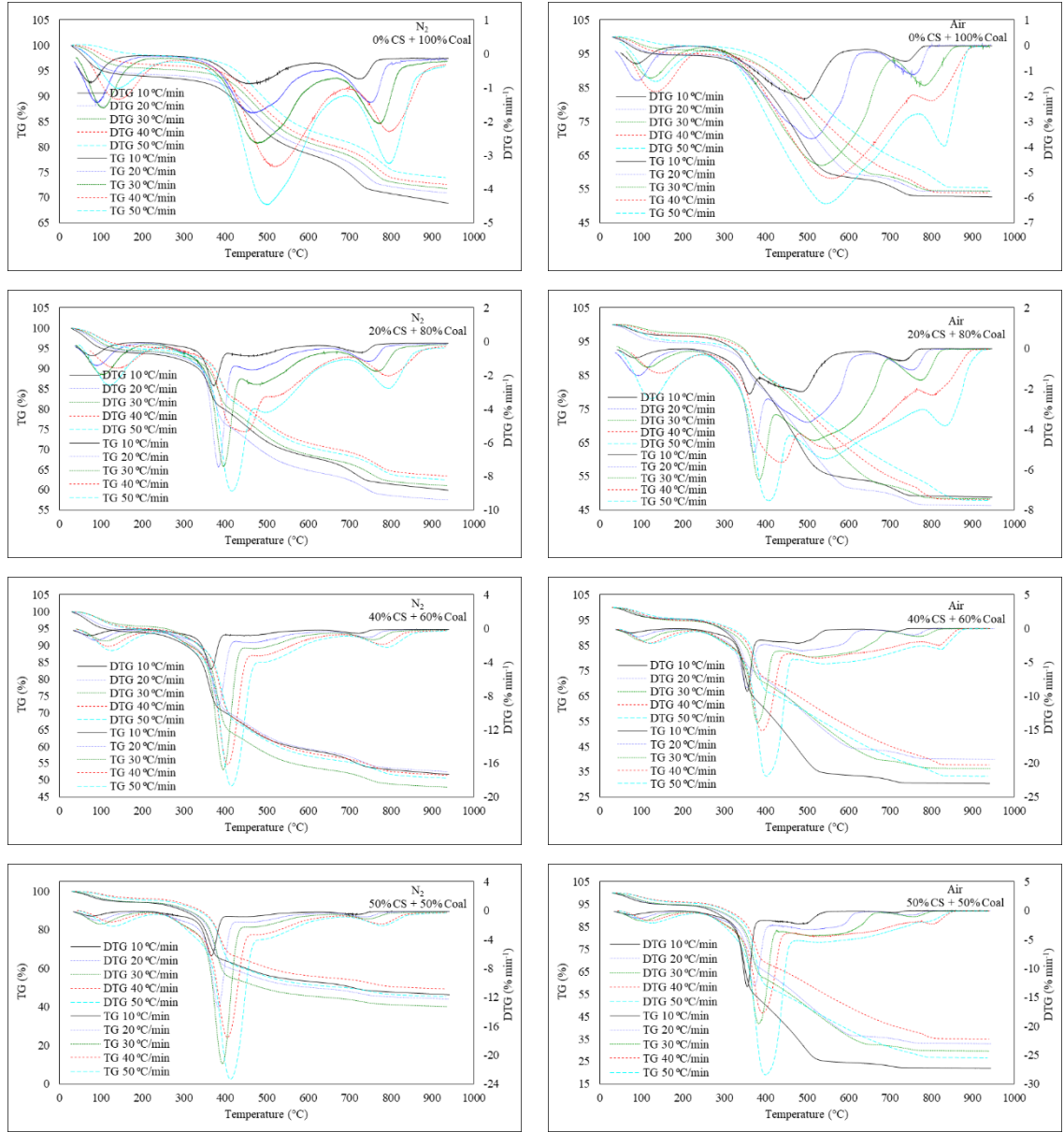
Yapılan analizde göre selüloz miktarı %44.24, lignin miktarı %20.12 ve hemiselüloz miktarı %32.83 olarak bulunmuştur. Gunnarsson ve arkadaşlarının (2015) yılında yapmış oldukları çalışmada ise selüloz miktarı %42.30, lignin miktarı %22.90 ve hemiselüloz miktarı %18.20 olarak bulunmuştur. Das vd. (2017) kenevirin de içerisinde bulunduğu 3 biyokütlenin biyoenerji potansiyelini araştırdıkları çalışmada yapılan analizler sonucunda ise *Cannabissativa* biyokütlesinin lignin miktarı %21.90 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. *Cannabis sativa* ve kömürün karakterizasyonu

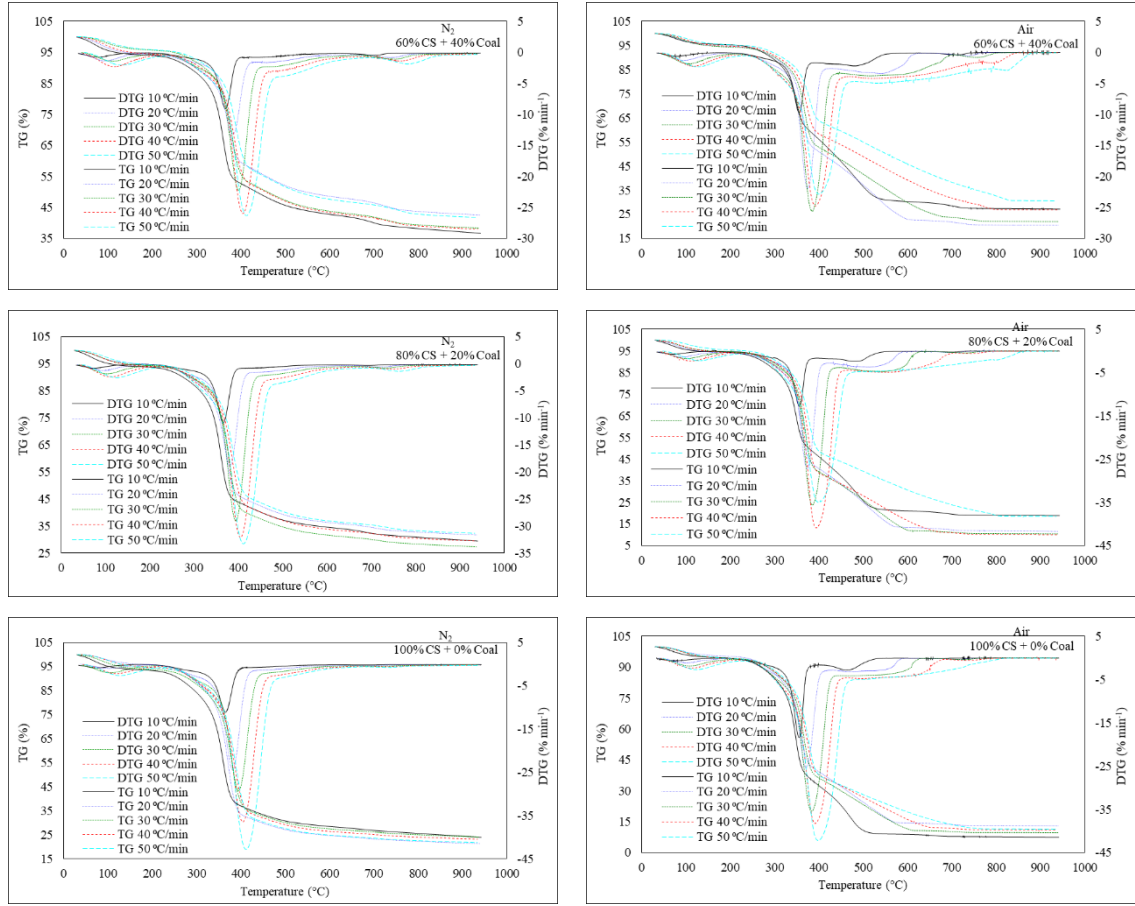
Biyokütle Karakterizasyonu	<i>Cannabis sativa</i>	Kömür
<i>Ön Analizler (%)</i>		
Nem	6.50	5.31
Kül	4.15	51.26
Uçucu Madde	76.87	26.93
Sabit Karbon	12.48	16.50
<i>Elementel Analiz (%)</i>		
Karbon	41.54	30.33
Hidrojen	6.42	3.16
Oksijen	50.53	65.23
Azot	1.43	0.49
Kükürt	0.09	0.79
H/C	0.15	0.10
O/C	1.22	2.15
ÜİD (MJ kg ⁻¹)	14.20	3.13
<i>Bileşenler Analizi (%)</i>		
Ekstraktifler	4.95	
Selüloz	44.24	
Hemiselüloz	32.83	
Holonselüloz	77.07	
Lignin	20.12	

4.2. Biyokütle, Kömür ve Karışımların Termogravimetrik Analizi

Termal analiz sonuçları TG ve DTG eğrileri olarak sunulmuştur. TG - termogravimetri, sıcaklık artışına dayalı olarak numune başlangıç kütle sine ağırlığındaki azalmayı; DTG isetermogravimetrimin türevi, ağırlık kaybının orandır ve profilleri ağırlık kaybının tespit edilmesini temsil etmektedir. *Cannabis sativa* 'nın farklı ısıtma hızlarındaki (10, 20, 30, 40, 50 °C dak⁻¹) pirolizinden elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.1'de sunulmuştur. TG eğrileri 3 ana bozunma bölümünden oluşur. İlk bozunma aşamasında su gibi kolay buharlaşabilen bileşenler biyokütleden uzaklaşır. İkinci aşamada temel olarak piroliz ya da yanma prosesinin gerçekleştiği ve uçucuların biyokütleden uzaklaştığı aşamadır. Üçüncü aşamada ise lignin gibi zor bozunan bileşenlerin biyokütleden uzaklaştığı aşamadır. Üçüncü aşama sonunda kalıntı fraksiyonu olarak char elde edilmiş olur. DTG eğrileri ise TG eğrilerinin görünür olmasını sağlamak için elde edilmekte ve incelenmektedir.



Şekil 4.1. *Cannabis sativa*, kömür ve belirli oranlardaki karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki (β) pirolizi ve yakması sırasında elde edilen TG ve DTG eğrileri



Şekil 4.1'in devamı

Biyokütle olarak *Cannabis sativa*, kömür ve bunların belirli oranlardaki karışımlarının farklı ısıtma hızlarında piroliz ve yanma proseslerini temsilen yapılmış olan TG analizleri sonuçları incelendiğinde farklı ayrışma aşamalarındaki kütle kayıpları ve sıcaklıklar tespit edilmiştir. Buna göre piroliz prosesini temsilen N₂ gazı varlığında ilk bozunma aşaması oda sıcaklığı ile 300°C arasında ve en yüksek kütle kaybı ise %6.49 olarak gerçekleşmiştir. Yakma prosesini temsilen hava varlığında ilk bozunma aşaması oda sıcaklığı ile 290°C arasında ve en yüksek kütle kaybı ise %6.61 olarak gerçekleşmiştir. Bir biyokütlenin termokimyasal dönüşüm proseslerine uygun bir materyal olup olmadığının değerlendirilmesinde nem içeriği önemli bir faktördür ve %10'un altında olmalıdır (Braga vd. 2014). Bu çalışmada; bozunmanın birinci evresi olarak kabul edilen ilk aşamada en yüksek bozunmanın %10 altında olması sebebi ile piroliz ve yakma proseslerinde dönüştürülebilir biyokütle oldukları değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.2. *Cannabis sativa*, kömür ve belirli oranlarda karışımlarının farklı ısıtma hızlarında pirolizi ve yanması sırasında farklı bozunma aşamalarındaki kütle kayıpları ve sıcaklıklar

KarışımOranı	β °Cmin ⁻¹	T _{min} °C	KK-I (%)	T ₁ °C	KK-II (%)	T ₂ °C	KK-III (%)	T ₃ °C	T _{max} °C	KF (%)
0% CS + 100% Kömür	10	30	6.33	250	15.87	630	6.59	770	939	68.86
	20		5.87	260	15.60	650	6.49	810	936	70.89
	30		4.80	270	16.08	670	6.65	850	937	71.78
	40		4.08	290	16.69	700	6.42	900	934	72.57
	50		2.32	300	16.62	690	6.97	910	932	73.94
20% CS + 80% Kömür	10	30	6.25	200	25.98	620	5.96	770	938	59.90
	20		5.81	210	30.41	650	5.09	790	938	57.49
	30		5.80	220	26.99	670	5.43	830	935	61.03
	40		4.90	240	25.51	690	5.68	865	935	63.43
	50		5.50	250	26.10	700	5.55	880	932	62.48
40% CS + 60% Kömür	10	30	6.23	200	35.21	620	5.21	780	940	51.67
	20		5.78	210	35.70	640	4.68	800	937	52.51
	30		4.54	225	42.76	670	4.03	820	937	47.89
	40		5.30	240	38.25	690	4.42	850	936	51.49
	50		5.80	250	39.17	710	4.12	870	934	50.60
50% CS + 50% Kömür	10	30	5.72	195	40.98	600	5.01	760	942	46.30
	20		5.63	200	44.90	640	3.99	780	939	44.13
	30		5.92	230	49.22	650	3.66	800	936	40.17
	40		4.04	240	41.21	675	4.53	830	934	49.38
	50		4.94	250	45.09	690	4.03	850	933	45.37
60% CS + 40% Kömür	10	30	5.90	190	50.91	580	4.22	740	941	36.64
	20		5.68	200	46.28	630	4.08	780	939	42.55
	30		4.45	220	52.82	660	3.33	800	937	38.34
	40		5.92	235	52.09	680	3.17	820	935	38.01
	50		4.78	250	49.21	690	3.59	840	934	41.76
80% CS + 20% Kömür	10	30	6.02	180	58.79	570	3.41	730	940	29.47
	20		5.17	200	58.59	610	3.00	760	939	31.70
	30		5.82	215	63.34	655	2.23	780	937	27.31
	40		6.27	230	61.08	680	2.26	810	934	29.50
	50		5.82	240	58.59	690	2.56	830	934	32.34
100% CS + 0% Kömür	10	30	6.40	180	64.43	560	2.49	710	943	23.99
	20		4.27	200	71.00	600	1.87	740	940	21.31
	30		6.49	220	66.56	640	1.56	760	937	24.13
	40		5.75	230	68.71	670	1.33	780	934	23.22
	50		6.10	240	70.01	680	1.31	800	934	21.80

β : ısıtma hızı; KK: kütle kaybı; KF: kalıntı fraksiyonu.

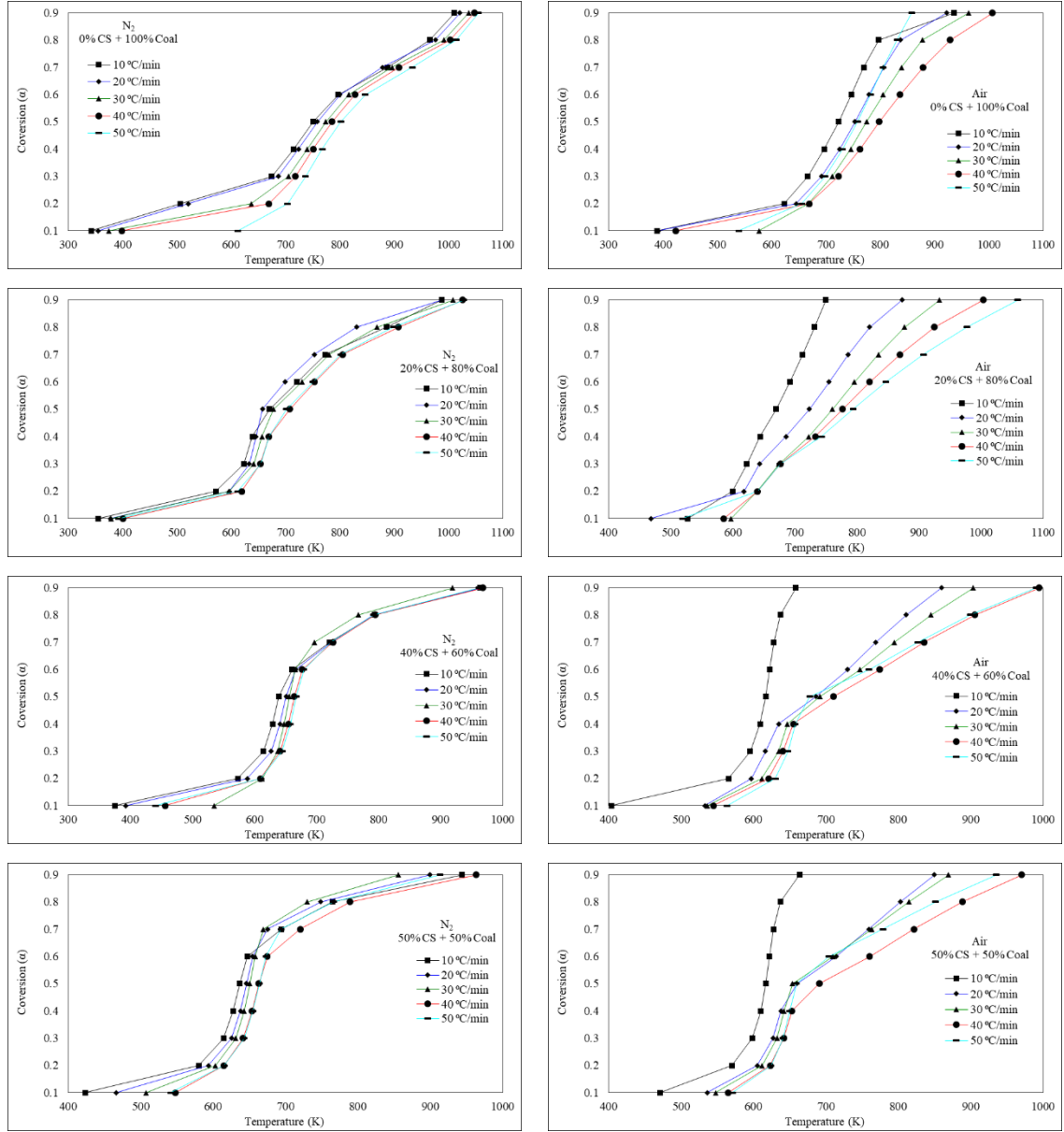
Çizelge 4.2'nin devamı

KarışımOranı	β	T_{min}	KK-I	T_1	KK-II	T_2	KK-III	T_3	T_{max}	KF
	$^{\circ}Cmin^{-1}$	$^{\circ}C$	(%)	$^{\circ}C$	(%)	$^{\circ}C$	(%)	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	(%)
Hava 0% CS + 100% Kömür	10	30	5.53	230	36.16	610	4.92	780	946	52.66
	20		5.35	240	35.73	650	4.55	800	944	54.38
	30		4.09	260	37.23	700	4.19	860	942	54.37
	40		5.31	280	37.07	750	3.77	890	939	53.91
	50		2.99	290	36.12	770	5.43	900	936	55.42
Hava 20% CS + 80% Kömür	10	30	3.35	200	42.55	620	4.92	780	947	48.82
	20		5.47	220	43.84	660	4.14	795	944	46.29
	30		2.66	230	45.19	705	3.70	835	942	48.29
	40		3.63	250	45.03	770	0.17	890	940	48.10
	50		5.35	260	41.17	780	5.59	920	937	47.86
Hava 40% CS + 60% Kömür	10	30	4.69	200	61.15	560	3.60	750	944	30.32
	20		4.71	210	51.36	640	3.79	800	953	39.96
	30		5.41	220	55.12	690	3.04	820	942	36.25
	40		5.37	230	53.23	770	3.63	860	940	37.68
	50		4.92	240	58.86	785	2.98	880	936	33.18
Hava 50% CS + 50% Kömür	10	30	5.31	190	69.63	550	3.00	740	944	21.96
	20		5.47	210	58.22	630	3.24	790	944	32.91
	30		5.46	220	62.23	680	2.49	800	940	29.64
	40		4.24	230	58.54	780	2.08	840	940	35.03
	50		4.70	240	68.14	780	0.46	850	936	26.60
Hava 60% CS + 40% Kömür	10	30	4.64	190	64.33	550	3.54	740	945	27.18
	20		5.37	210	72.10	630	1.90	770	942	20.48
	30		5.79	220	70.64	710	1.47	800	940	21.95
	40		5.58	230	66.00	770	1.56	850	939	26.78
	50		5.13	240	61.60	790	2.65	880	937	30.56
Hava 80% CS + 20% Kömür	10	30	5.51	185	72.93	550	2.38	730	944	18.85
	20		6.04	210	80.58	600	1.51	770	941	11.55
	30		5.64	220	82.65	640	1.14	780	939	10.44
	40		6.61	230	83.13	710	0.69	800	937	9.96
	50		4.88	240	75.42	790	1.10	860	936	18.55
Hava 100% CS + 0% Kömür	10	30	5.42	185	85.45	540	1.30	710	942	7.47
	20		4.72	200	80.78	580	1.30	750	942	13.04
	30		5.79	215	83.53	630	0.93	770	940	9.68
	40		6.14	225	81.96	690	0.83	790	937	10.91
	50		6.14	230	81.39	730	0.99	820	936	11.41

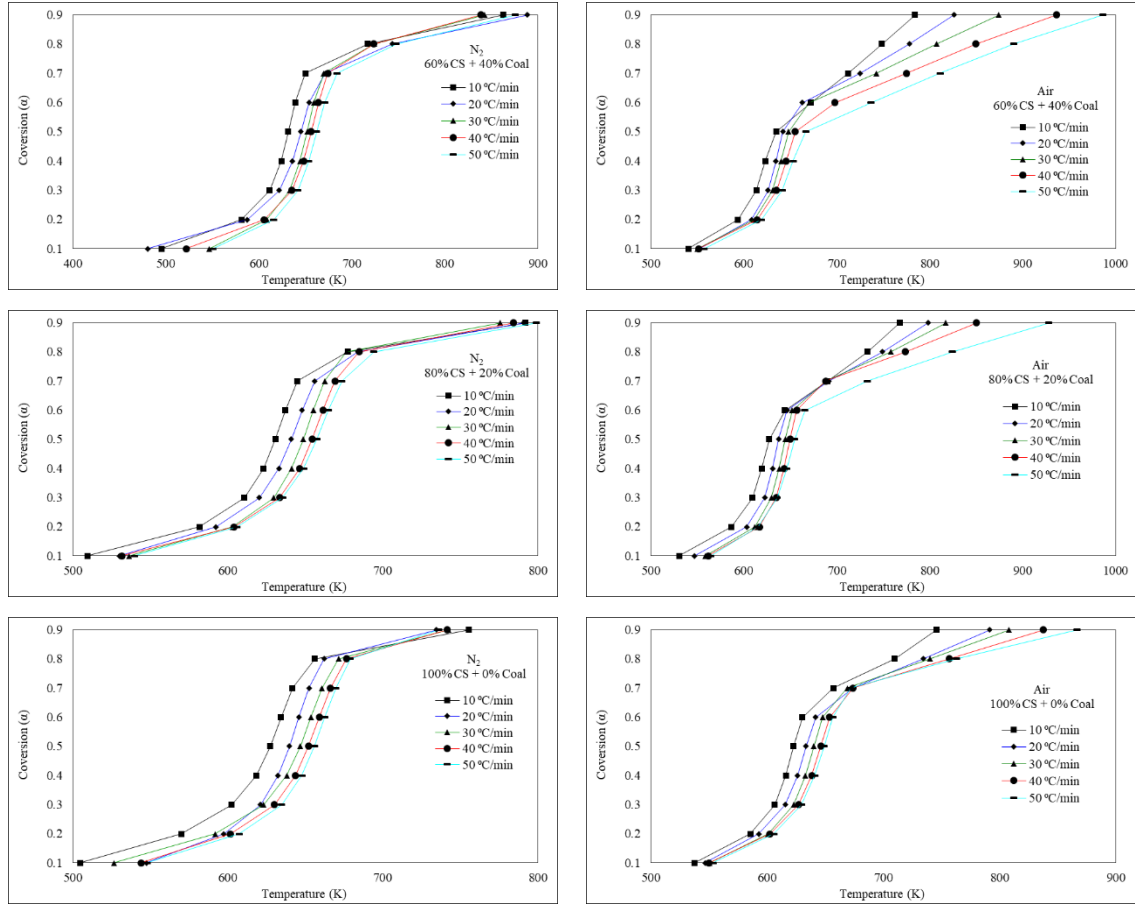
β : ısıtma hızı; KK: kütle kaybı; KF: kalıntı fraksiyonu.

En çok termal bozunmanın gerçekleştiği ikinci aşamada pirolizi temsilen TG sonuçları incelendiğinde; bozunma 350-710°C arasında gerçekleşmiş olup en yüksek kütle kaybı %71.00'dır. Yakma prosesini temsil eden TG sonuçları incelendiğinde bozunma 290-790°C arasında gerçekleşmiş olup en yüksek kütle kaybı %85.45'tir. Selüloz bozunma termal bozunmanın ikinci evresinde genellikle 220-315°C arasında gerçekleşir. İkinci aşama bozunma evresinde biyokütle içerisinde bulunan selüloz ve hemiselüloz kaynaklı bütün uçucu maddeler materyalden uzaklaşır (Mehmood vd. 2017). Pirolizi temsilen TG sonuçlarında ise üçüncü aşamada bozunma en fazla 910°C'de oluşmuş olup en yüksek kütle kaybı %5.59'dur. Kalıntı fraksiyonu ise en düşük 21.31 ve en yüksek 73.94 olarak tespit edilmiştir. Yanma prosesi temsili olan TG verileri incelendiğinde ise sıcaklık en yüksek 920°C ve en yüksek kütle kaybı

%5.59'dur. Kalıntı fraksiyonu ise en düşük 7.47 ve en yüksek 55.42 olarak tespit edilmiştir ve Çizelge 4.2'de gösterilmektedir. Üçüncü aşamada ligninin bozunması gerçekleşmektedir ve kalıntı fraksiyonu biyochar olarak meydana gelmektedir.



Şekil 4.2. Farklı ısıtma hızlarında, kütle dönüşüm oranı(α) ile piroliz veya yakma sıcaklığı arasındaki ilişkiler



Şekil 4.2'nin devamı

Pirolizi temsilen azot gazı (N₂) varlığında ve yakmayı temsilen hava varlığında yapılan TG analiz sonuçları kütle dönüşüm oranı (α), sıcaklık ve ısıtma hızı arasındaki ilişkiler açısından incelenmiş ve ilgili grafikler Şekil 4.2'de belirtilmiştir. Sıcaklık ve kütle dönüşüm oranı arasında olan ilişki net bir şekilde görülmektedir. Sıcaklık değerleri ele alındığında; sıcaklığına artış ile beraber kütle dönüşüm oranının arttığı ve biyokütlenin daha çok dönüştüğü görüldüğü tespit edilmektedir. Grafikler kütle dönüşüm oranı açısından incelendiğinde ise dönüşüm oranı arttıkça sıcaklık artmaktadır. Genellikle ısıtma hızında bu doğrultuda artış göstermektedir. Piroliz ve yakma içinde değerler arasındaki ilişki benzer şekildedir. Dönüşümün büyük bir kısmı 400-800°C arasında gerçekleşmiştir. N₂ varlığında yapılmış olan deneyler için farklı oranlardaki karışım numunelerinin sıcaklığa bağlı duyarlılığı incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda dönüşüm derecesi farklarının yüksek olduğundan daha belirgin olduğu görülebilmektedir (Zhu vd 2018).

Çizelge 4.3. Piroliz prosesinde sinerjik etkinin kütle kaybı, kütle kaybı oranı ve char değerleri için hesaplanması

Karışımlar	β °Cmin ⁻¹	Deneysel			Hesaplanan			Sapma		
		(dw/dt) _{max}	KK (%)	KF (%)	(dw/dt) _{cal}	KK _{cal}	Char _{cal}	dw/dt	KK	Char
20% CS + 80% Kömür	10	2.96	31.94	59.90	2.92	31.35	59.89	0.015	0.019	0.000
	20	7.45	35.45	57.49	6.26	32.25	60.97	0.190	0.099	-0.057
	30	7.38	32.42	61.03	7.94	32.21	62.25	-0.071	0.007	-0.020
	40	7.49	31.19	63.43	9.93	32.50	62.70	-0.246	-0.040	0.012
	50	8.88	31.65	62.48	12.12	33.14	63.51	-0.267	-0.045	-0.016
40% CS + 60% Kömür	10	4.81	40.42	51.67	4.95	40.24	50.91	-0.029	0.004	0.015
	20	9.03	40.61	52.51	10.79	42.40	51.06	-0.163	-0.042	0.028
	30	16.63	46.79	47.89	13.26	41.69	52.72	0.254	0.122	-0.092
	40	16.11	42.67	51.49	16.53	41.88	52.83	-0.025	0.019	-0.025
	50	18.61	43.29	50.60	19.78	42.68	53.08	-0.059	0.014	-0.047
50% CS + 50% Kömür	10	6.24	45.99	46.30	5.97	44.69	46.43	0.045	0.029	-0.003
	20	13.34	48.89	44.13	13.06	47.48	46.10	0.021	0.030	-0.043
	30	21.16	52.88	40.17	15.93	46.43	47.96	0.329	0.139	-0.162
	40	17.53	45.74	49.38	19.83	46.58	47.90	-0.116	-0.018	0.031
	50	23.19	49.12	45.37	23.62	47.46	47.87	-0.018	0.035	-0.052
60% CS + 40% Kömür	10	9.08	55.13	36.64	6.99	49.14	41.94	0.299	0.122	-0.126
	20	13.13	50.36	42.55	15.33	52.56	41.14	-0.143	-0.042	0.034
	30	22.23	56.15	38.34	18.59	51.16	43.19	0.196	0.097	-0.112
	40	25.96	55.26	38.01	23.12	51.27	42.96	0.123	0.078	-0.115
	50	26.11	52.80	41.76	27.45	52.23	42.66	-0.049	0.011	-0.021
80% CS + 20% Kömür	10	10.88	62.20	29.47	9.02	58.03	32.96	0.206	0.072	-0.106
	20	18.79	61.59	31.70	19.86	62.71	31.23	-0.054	-0.018	0.015
	30	28.98	65.57	27.31	23.91	60.64	33.66	0.212	0.081	-0.189
	40	32.09	63.34	29.50	29.72	60.65	33.09	0.080	0.044	-0.108
	50	33.25	61.15	32.34	35.11	61.77	32.23	-0.053	-0.010	0.003
20% CS + 80% Kömür	10	2.50	47.47	48.82	5.33	50.52	43.62	-0.531	-0.060	0.119
	20	5.15	47.98	46.29	8.00	48.64	46.11	-0.356	-0.014	0.004
	30	6.50	48.89	48.29	10.94	50.03	45.43	-0.406	-0.023	0.063
	40	7.34	48.21	48.10	11.95	49.15	45.31	-0.386	-0.019	0.062
	50	7.54	46.76	47.86	13.43	49.72	46.62	-0.439	-0.059	0.027
40% CS + 60% Kömür	10	8.98	64.75	30.32	8.53	59.58	34.58	0.053	0.087	-0.123
	20	8.80	55.15	39.96	12.32	57.00	37.84	-0.285	-0.032	0.056
	30	13.85	58.16	36.25	17.05	58.64	36.49	-0.188	-0.008	-0.007
	40	15.14	56.86	37.68	18.47	57.56	36.71	-0.180	-0.012	0.026
	50	21.92	61.84	33.18	20.62	57.88	37.82	0.063	0.068	-0.123
50% CS + 50% Kömür	10	12.90	72.43	21.96	10.14	64.11	30.07	0.273	0.130	-0.270
	20	12.90	61.46	32.91	14.48	61.18	33.71	-0.109	0.005	-0.024
	30	19.37	64.72	29.64	20.10	62.94	32.03	-0.036	0.028	-0.074
	40	17.56	60.62	35.03	21.74	61.77	32.41	-0.192	-0.019	0.081
	50	28.36	68.60	26.60	24.22	61.97	33.42	0.171	0.107	-0.204
60% CS + 40% Kömür	10	9.56	67.87	27.18	11.74	68.63	25.55	-0.186	-0.011	0.064
	20	21.72	74.00	20.48	16.63	65.36	29.58	0.306	0.132	-0.308
	30	25.44	72.11	21.95	23.15	67.24	27.56	0.099	0.072	-0.203
	40	24.55	67.56	26.78	25.00	65.97	28.11	-0.018	0.024	-0.047
	50	22.76	64.25	30.56	27.81	66.05	29.01	-0.182	-0.027	0.053
80% CS + 20% Kömür	10	12.67	75.31	18.85	14.94	77.69	16.51	-0.152	-0.031	0.142
	20	26.75	82.09	11.55	20.95	73.72	21.31	0.277	0.114	-0.458
	30	35.33	83.79	10.44	29.26	75.85	18.62	0.208	0.105	-0.439
	40	40.66	83.82	9.96	31.52	74.38	19.51	0.290	0.127	-0.489
	50	34.79	76.34	18.55	35.00	74.21	20.21	-0.006	0.029	-0.082

N₂: Azot gazı, CS: *Cannabis sativa*, β : ısıtma hızı, (dw/dt)_{max}: Maksimum kütle kaybı oranı, KK:Kütle kabı, KF: Kalıntı fraksiyonu, (dw/dt)_{cal}: Hesaplanan kütle kaybı oranı, KK_{cal}: Hesaplanan kütle kaybı

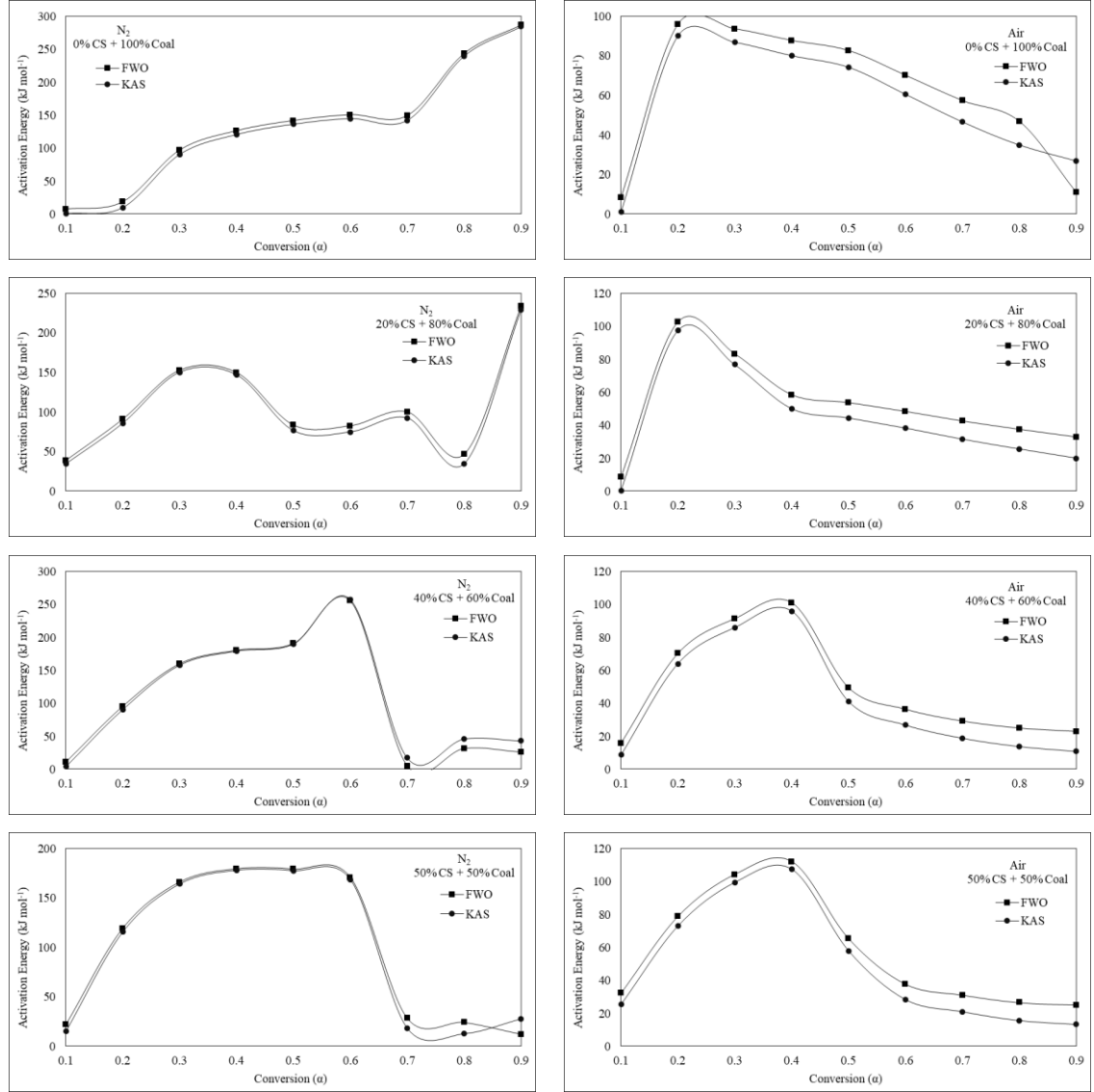
Cannabis sativa ve kömürün belirli oranlardaki karışımlar arasındaki sinerjinin tespit edilebilmesi amacıyla deneysel ve hesaplanan değerler üzerinden sapma değerleri elde edilmiş ve incelenmiştir. Piroliz prosesi için sırası ile %20 CS + %80 Kömür karışımı ve %40 CS + %60 Kömür karışımının kendi içlerinde sinerji oluşturdukları ve proses için uygun oldukları gözlemlenmiştir. Yanma prosesi için ise sırası ile %20 CS + %80 Kömür karışımı ve %80 CS + %20 Kömür karışımının kendi içlerinde sinerji oluşturdukları ve proses için uygun oldukları gözlemlenmiştir. Yakıt kaynağı olarak kullanılan materyallerin çeşitliliği, yapısal özellik farkı ve reaksiyon sürecindeki tepkileri nedeniyle biyokütle ve kömürün birlikte reaksiyonu, reaktivite özelliklerinin net bir şekilde anlaşılması için sinerji davranışı açısından incelenmelidir. Yapılması gerekli olan bu inceleme, biyokütle ve kömürün termokimyasal dönüşüm yöntemlerinde birbiri arasındaki uyumu ortaya çıkartabilmek, mekanizmayı anlayabilmek ve gerçek uygulama için teorik destek sağlaması açısından büyük önem arz etmektedir (Weivd 2021).

4.2.1. Kinetik Modelleme

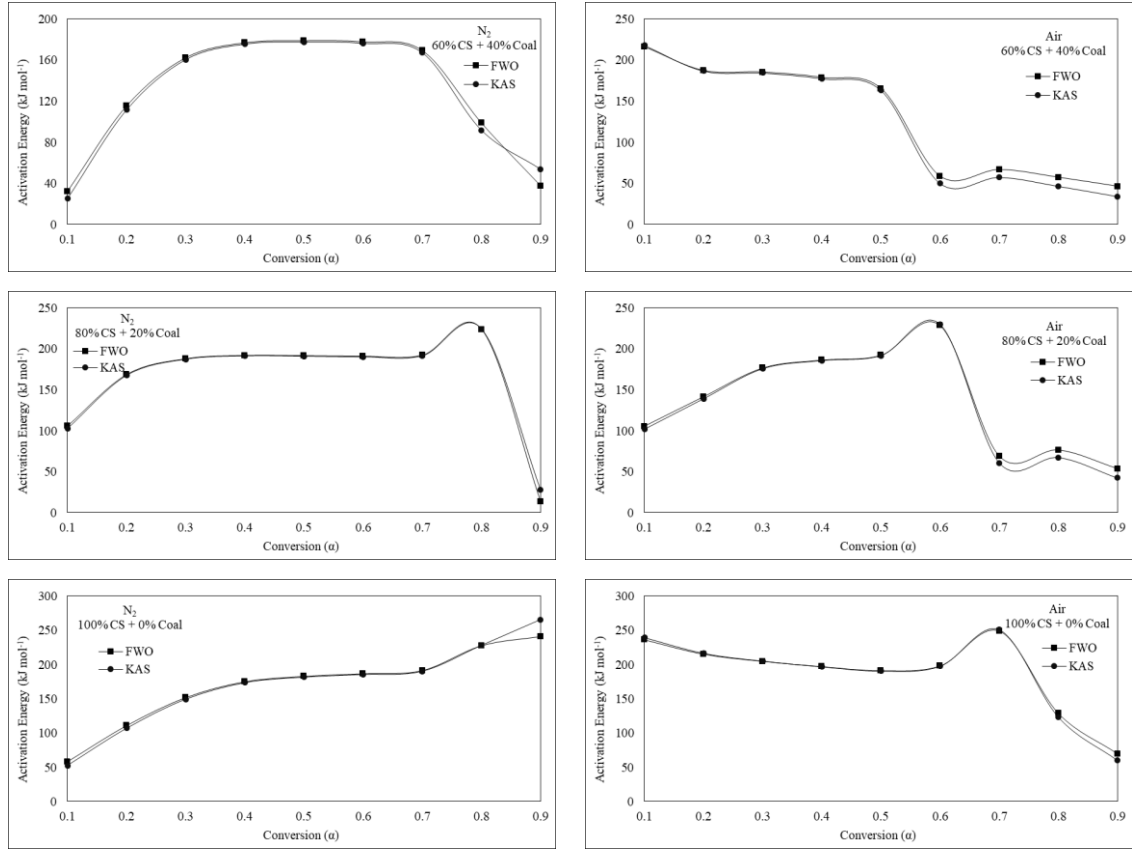
Kinetik model olarak FWO ve KAS modelleri kullanılmış olup, Kinetik parametreler için sırasıyla $\ln(\beta)$ ve $\ln(\beta/T^2)$ değerlerinin proses sıcaklığının tersi ($1/T$) ile grafikleri çizilerek değerlendirilme yapılmıştır. Biyokütlenin termal bozunmasının kinetik analizi için FWO ve KAS modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Ronyvd 2019). Bu grafiklerde elde edilen doğrular α ve β 'nin bir fonksiyonu olarak E_a değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Reaksiyonun başlaması için gerekli olan minimum enerji ihtiyacını tanımlayan E_a değerlerinin yüksek olması durumu, reaksiyonun düşük olan E_a değerine göre daha ifade eder. Bu durumda daha düşük E_a değerleri reaksiyonun kolay başlamasını ifade etmektedir (Cao vd. 2016). Hesaplanan E_a değerleri α ile değişmekte, α arttığında E_a genellikle azalmaktadır. *Cannabis sativa*, kömür ve onların belirli oranlarındaki karışımlarının pirolizi temsilen N_2 varlığında ve yakmayı temsilen hava varlığında yapılmış olan analizlerin kinetik modelleme sonuçları incelendiğinde, her ikisi içinde E_a ile α arasındaki ilişki neredeyse aynıdır (Şekil 4.3). E_a 'nın α ile değişmesi, numune içinde meydana gelen ayrışma sırasında karmaşık reaksiyonların göstergesidir. Piroliz ve yakma için α ile E_a arasında önemli bir bağlantı mevcuttur. Genel olarak, sıcaklıkla E_a değerindeki artışın, herbiri farklı E_a değerlerine sahip olan paralel reaksiyonların bir sonucu olduğu değerlendirilmektedir (Zhang vd. 2016, Chong vd. 2019).

Cannabis sativa, kömür ve onların belirli oranlarındaki karışımlarının pirolizi için yapılmış olan FWO modelinde ortalama E_a karışım oranlarına göre sırası ile 135.85, 108.93, 106.45, 100.25, 127.73, 163.07 ve 169.44 kJ mol^{-1} 'dür. KAS modelinde ortalama E_a karışım oranlarına göre sırası ile 129.95, 102.90, 109.76, 97.69, 126.59, 163.74, 163.74 ve 170.43 kJ mol^{-1} 'dür (Çizelge 4.4). Piroliz ve yanma için aktivasyon enerjisi değerleri incelendiğinde karışımlar arasında ve piroliz-yanma prosesleri arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisinde tespit edilen bu

farklı ve düzensiz eğilimler, genellikle farklı biyokütleler, bunların farklı oranlardaki karşılımları, paralel, rekabetçi ve karmaşık reaksiyonlara bağlanmaktadır (Özsin vd. 2017). Biyokütlenin kinetik araştırması, piroliz ve yanma proseslerinin mekanizmalarını ve optimizasyonlarını anlayabilmek adına faydalıdır.



Şekil 4.3. *Cannabis sativa*, kömür ve belirli oranlardaki karışımlarının pirolizi ve yanmasında FWO ve KAS modelleri için kütle dönüşüm oranı (α) ile aksitasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişki



Şekil 4.3'ün devamı

Aktivasyon enerjileri için yapılan literatür taramasında ceviz kabuğu için E_a değeri ortalama $233.23 \text{ kJ mol}^{-1}$, biyoyağ damıtma prosesi kalıntıları için bu değer $214.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Zhu vd. 2018). Zhu vd. (2017) yaptıkları çalışmada Çin'den temin ettikleri kömürün aktivasyon enerjisi değerini $146.88 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. Chen vd. (2018) yapmış oldukları çalışmada bir mikroalg türü olan *Chlorella vulgaris* ve mutfak atıkları üzerinde FWO ve KAS modelleri aracılığı ile aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplamışlardır. *Chlorellavulgaris* için E_a değeri sırasıyla $206.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $198.94 \text{ kJ mol}^{-1}$, mutfak atıkları için $237.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $230.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu değerlendirmede bu çalışmada kullanılan materyallerin aktivasyon enerjilerinin düşük değerlere sahip olduğu ve bunun maliyet boyutundan incelendiğinde olumlu bir gelişme olduğu düşünülmektedir. Düşük E_a değerleri *Cannabis sativa*, kömür ve bunların belirli oranlardaki karışımlarının alternatif biyoenerji kaynağı olarak kullanılması açısından uygun olduğunu göstermektedir.

Cannabis sativa, kömür ve bunların belirli oranlarda karışımının piroliz ve yanmasından elde edilen kinetik ve termodinamik parametreler Çizelge 4.4'te detaylı bir şekilde sunulmuştur. Çizelgede verilen R^2 değeri determinasyon katsayısını ifade etmektedir. Determinasyon katsayısı kinetik parametrelerin doğru olduğunu ve n dereceden modelin prosesi iyi tanımlayabildiğini göstermektedir. İyi, doğru ve güvenilir bir model için R^2 değeri 1'e yakın olmalıdır (Lin vd. 2015).

Çizelge 4.4. *Cannabis sativa*, kömür ve bunların belirli oranlarda karışımın piroliz ve yanmasından elde edilen kinetik ve termodinamik parametreler

Proses	Piroliz						Yanma						
	Model	FWO		KAS		FWO		KAS					
	α	$y =$	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	$y =$	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	$y =$	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	$y =$	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²
Karışımlar	0.1	-972.39x + 5.6976	7.68	0.62	-55.466x - 8.6189	0.46	0.00	-1069.3x + 5.6279	8.45	0.44	-131.9x - 8.7001	1.10	0.01
	0.2	-2365.7x + 7.2226	18.70	0.89	-1186.6x - 7.5544	9.87	0.67	-1241x + 21.884	95.95	0.74	-10848x + 6.9409	90.19	0.70
	0.3	-12294x + 20.729	97.16	0.93	-10885x + 5.6126	90.50	0.92	-11846x + 20.236	93.62	0.69	-10459x + 5.1523	86.96	0.63
	0.4	-16003x + 24.907	126.47	0.92	-14522x + 9.6921	120.73	0.91	-11106x + 18.435	87.77	0.65	-9649.1x + 3.252	80.22	0.58
	0.5	-17954x + 26.454	141.89	0.91	-16403x + 11.146	136.37	0.89	-10459x + 17.003	82.66	0.62	-8941x + 1.7377	74.34	0.54
	0.6	-19083x + 26.611	150.82	0.84	-17442x + 11.19	145.01	0.81	-8878.8x + 14.512	70.17	0.55	-7297.7x - 0.835	60.67	0.45
	0.7	-18915x + 24.256	149.49	0.60	-17102x + 8.6363	142.19	0.55	-7260.8x + 12.132	57.38	0.48	-5614.7x - 3.2964	46.68	0.35
	0.8	-30832x + 34.402	243.67	0.95	-28853x + 18.608	239.88	0.94	-5935.8x + 10.225	46.91	0.40	-4212.7x - 5.2951	35.02	0.25
	0.9	-36285x + 38.342	286.76	0.96	-34219x + 22.462	284.50	0.96	1393.2x + 1.7692	11.01	0.02	3245.1x - 13.895	26.98	0.10
	Ortalama		135.85	0.85		129.95	0.74		61.55	0.51	-131.9x - 8.7001	55.80	0.40
0% CS + 100% Kömür	0.1	-4914.3x + 16.169	38.84	0.89	-4160.1x + 2.3022	34.59	0.85	-1107x + 5.3279	8.75	0.11	-47.765x - 9.2245	0.40	0.00
	0.2	-11521x + 22.502	91.05	0.88	-10333x + 7.7257	85.91	0.86	-12983x + 23.968	102.61	0.93	-11742x + 9.1062	97.62	0.91
	0.3	-19365x + 33.469	153.04	0.97	-18086x + 18.548	150.37	0.96	-10545x + 19286	83.34	0.92	-9243.5x + 4.3279	76.85	0.90
	0.4	-18991x + 32.203	150.08	0.93	-17680x + 17.232	146.99	0.92	-7404x + 13.785	58.54	0.98	-6025.8x - 1.2932	50.10	0.98
	0.5	-10573x + 18.744	83.56	0.57	-9205.5x + 3.6885	76.53	0.50	-6801.6x + 12.422	53.75	0.99	-5347.6x - 2.7599	44.46	0.99
	0.6	-10462x + 17.579	82.68	0.48	-9007.8x + 2.4011	74.89	0.40	-6128x + 11.133	48.43	1.00	-4603.8x - 4.1443	38.28	1.00
	0.7	-12690x + 19.479	100.29	0.49	-11130x + 4.1602	92.54	0.43	-5392.6x + 9.8666	42.62	1.00	-3793.9x - 5.5086	31.54	1.00
	0.8	-5925.7x + 10.012	46.83	0.14	-4191.3x - 5.52	34.85	0.08	-4758.3x + 8.8087	37.61	1.00	-3080.1x - 6.6666	25.61	1.00
	0.9	-29608x + 32.647	234.00	0.84	-27594x + 16.817	229.42	0.82	-4173.5x + 7.8441	32.98	1.00	-2409.4x - 7.736	20.03	0.99
	Ortalama		108.93	0.69		102.90	0.65		52.07	0.88		42.77	0.86
20% CS + 80% Kömür	0.1	-1382.8x + 6.4514	10.93	0.46	-494.39x - 7.757	4.11	0.09	-1983.1x + 7.1569	15.67	0.81	-1045.1x - 7.1662	8.69	0.55
	0.2	-12116x + 23.504	95.75	0.89	-10930x + 8.7321	90.87	0.87	-8896.1x + 17.983	70.31	0.99	-7705.1x + 3.2025	64.06	0.99
	0.3	-20302x + 35.341	160.45	0.99	-19043x + 20.452	158.33	0.99	-11571x + 21.731	91.45	0.99	-10330x + 6.8686	85.89	0.99
	0.4	-22891x + 38.689	180.91	1.00	-21604x + 23.756	179.62	1.00	-12795x + 23.241	101.12	0.98	-11530x + 8.3397	95.86	0.98
	0.5	-24196x + 40.161	191.22	0.99	-22889x + 25.196	190.30	0.99	-6250.7x + 12.519	49.40	0.65	-4936.2x - 2.4599	41.04	0.54
	0.6	-32339x + 51.539	255.58	0.82	-30998x + 36.523	257.72	0.80	-4602.6x + 9.6317	36.37	0.85	-3227.4x - 5.4434	26.83	0.74
	0.7	665.88x + 2.3333	5.26	0.00	-2087.2x - 12.8	17.35	0.01	-3692.9x + 8.1015	29.19	0.89	-2258.7x - 7.064	18.78	0.76
	0.8	4015.1x - 1.837	31.73	0.01	5575.3x - 17.156	46.35	0.03	-3157.3x + 7.1761	24.95	0.91	-1656.5x - 8.0875	13.77	0.75
	0.9	3314.5x - 0.2093	26.19	0.01	5198.9x - 15.906	43.22	0.03	-2901.1x + 6.6274	22.93	0.93	-1303.6x - 8.7682	10.84	0.75
	Ortalama		106.45	0.58		109.76	0.53		49.04	0.89		40.64	0.78
40% CS + 60% Kömür	0.1	-2777.5x + 8.8956	21.95	0.97	-1814.4x - 5.4687	15.08	0.93	-4095.4x + 10.903	32.37	0.93	-3064.1x - 3.5938	25.48	0.88
	0.2	-15111x + 28.391	119.43	0.98	-13914x + 13.602	115.68	0.98	-9974.1x + 19.708	78.83	0.94	-8782.5x + 4.9268	73.02	0.93
	0.3	-21010x + 36.553	166.04	0.98	-19752x + 21.664	164.22	0.98	-13192x + 24.277	104.26	0.93	-11955x + 9.4211	99.39	0.91
	0.4	-22708x + 38.551	179.46	0.97	-21424x + 23.621	178.12	0.96	-14184x + 25.476	112.09	0.92	-12923x + 10.583	107.44	0.90
	0.5	-22683x + 38.048	179.27	0.95	-21381x + 23.09	177.76	0.94	-8269.2x + 15.874	65.35	0.65	-6967.5x + 0.9164	57.93	0.57
	0.6	-21623x + 35.947	170.89	0.87	-20299x + 20.957	168.77	0.85	-4783.6x + 10.102	37.80	0.65	-3422.1x - 4.9491	28.45	0.49
	0.7	-3616.8x + 8.4998	28.58	0.06	-2228.6x - 6.5861	18.53	0.02	-3947.4x + 8.5657	31.20	0.80	-2533.9x - 6.5669	21.07	0.63
	0.8	-3080.1x + 7.3155	24.34	0.03	-1562.9x - 7.9481	12.99	0.01	-3368x + 7.5321	26.62	0.85	-1890.2x - 7.6963	15.72	0.66
	0.9	1560.2x + 1.5524	12.33	0.02	-3374.5x - 14.07	28.06	0.07	-3187x + 7.0413	25.19	0.89	-1610.6x - 8.321	13.39	0.69
	Ortalama		100.25	0.65		97.69	0.64		57.08	0.84		49.10	0.74
50% CS + 50% Kömür	0.1	-2777.5x + 8.8956	21.95	0.97	-1814.4x - 5.4687	15.08	0.93	-4095.4x + 10.903	32.37	0.93	-3064.1x - 3.5938	25.48	0.88
	0.2	-15111x + 28.391	119.43	0.98	-13914x + 13.602	115.68	0.98	-9974.1x + 19.708	78.83	0.94	-8782.5x + 4.9268	73.02	0.93
	0.3	-21010x + 36.553	166.04	0.98	-19752x + 21.664	164.22	0.98	-13192x + 24.277	104.26	0.93	-11955x + 9.4211	99.39	0.91
	0.4	-22708x + 38.551	179.46	0.97	-21424x + 23.621	178.12	0.96	-14184x + 25.476	112.09	0.92	-12923x + 10.583	107.44	0.90
	0.5	-22683x + 38.048	179.27	0.95	-21381x + 23.09	177.76	0.94	-8269.2x + 15.874	65.35	0.65	-6967.5x + 0.9164	57.93	0.57
	0.6	-21623x + 35.947	170.89	0.87	-20299x + 20.957	168.77	0.85	-4783.6x + 10.102	37.80	0.65	-3422.1x - 4.9491	28.45	0.49
	0.7	-3616.8x + 8.4998	28.58	0.06	-2228.6x - 6.5861	18.53	0.02	-3947.4x + 8.5657	31.20	0.80	-2533.9x - 6.5669	21.07	0.63
	0.8	-3080.1x + 7.3155	24.34	0.03	-1562.9x - 7.9481	12.99	0.01	-3368x + 7.5321	26.62	0.85	-1890.2x - 7.6963	15.72	0.66
	0.9	1560.2x + 1.5524	12.33	0.02	-3374.5x - 14.07	28.06	0.07	-3187x + 7.0413	25.19	0.89	-1610.6x - 8.321	13.39	0.69
	Ortalama		100.25	0.65		97.69	0.64		57.08	0.84		49.10	0.74

Çizelge 4.4'ün devamı

Proses Model	Piroliz							Yanma					
	FWO			KAS				FWO			KAS		
	α	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²
Karışımlar													
60% CS + 40% Kömür	0.1	-4053.3x + 11.091	32.03	0.55	-3023.1x - 3.4004	25.13	0.41	-27330x + 52.934	215.99	0.80	-26234x + 38.321	218.11	0.79
	0.2	-14611x + 27.626	115.47	0.89	-13415x + 12.839	111.54	0.87	-23691x + 42.148	187.23	0.96	-22481x + 27.336	186.90	0.96
	0.3	-20553x + 35.95	162.43	0.98	-19301x + 21.07	160.47	0.98	-23447x + 40.521	185.30	0.99	-22194x + 25.64	184.52	0.99
	0.4	-22391x + 38.18	176.96	1.00	-21114x + 23.262	175.54	1.00	-22639x + 38.684	178.91	0.98	-21364x + 23.769	177.62	0.98
	0.5	-22650x + 38.138	179.00	1.00	-21357x + 23.195	177.56	1.00	-20942x + 35.521	165.51	0.90	-19641x + 20.565	163.30	0.89
	0.6	-22510x + 37.507	177.90	0.99	-21202x + 22.54	176.27	0.99	-7421.2x + 14.062	58.65	0.52	-6023.1x - 1.0388	50.08	0.42
	0.7	-21435x + 35.259	169.40	0.88	-20104x + 20.257	167.14	0.87	-8449.9x + 14.503	66.78	0.85	-6930.7x - 0.7648	57.62	0.79
	0.8	-12500x + 20.357	98.79	0.24	-11034x + 5.1626	91.74	0.20	-7258.3x + 12.202	57.36	0.93	-5627.3x - 3.2091	46.79	0.89
	0.9	4755.2x - 2.2603	37.58	0.05	-6479.7x - 17.78	53.87	0.08	-5881.5x + 9.9789	46.48	0.95	-4126.9x - 5.5816	34.31	0.90
	Ortalama		127.73	0.73		126.59	0.71		129.14	0.88		124.36	0.84
80% CS + 20% Kömür	0.1	-13407x + 28.594	105.96	0.84	-12361x + 14.074	102.77	0.81	-13375x + 27.482	105.70	0.98	-12281x + 12.873	102.10	0.97
	0.2	-21342x + 38.993	168.67	0.96	-20154x + 24.22	167.56	0.95	-17940x + 32.836	141.78	0.95	-16737x + 18.038	139.16	0.94
	0.3	-23779x + 41.259	187.93	0.99	-22533x + 26.39	187.34	0.99	-22384x + 39.001	176.90	0.99	-21139x + 24.134	175.75	0.98
	0.4	-24292x + 41.311	191.98	1.00	-23020x + 26.401	191.39	1.00	-23604x + 40.407	186.55	1.00	-22340x + 25.508	185.73	1.00
	0.5	-24261x + 40.799	191.74	1.00	-22974x + 25.864	191.00	1.00	-24345x + 41.144	192.40	1.00	-23064x + 26.219	191.75	1.00
	0.6	-24175x + 40.274	191.06	1.00	-22874x + 25.317	190.17	1.00	-28932x + 47.572	228.65	0.84	-27623x + 32.603	229.66	0.83
	0.7	-24327x + 40.057	192.26	1.00	-23009x + 25.075	191.30	1.00	-8751.6x + 15.801	69.16	0.28	-7330.2x + 0.6673	60.94	0.22
	0.8	-28344x + 44.742	224.00	0.46	-26974x + 29.683	224.26	0.43	-9690.3x + 15.902	76.58	0.77	-8131.7x + 0.5829	67.61	0.70
	0.9	1771.7x + 1.0129	14.00	0.00	3345.8x - 14.324	27.82	0.01	-6805.6x + 11.471	53.79	0.84	-5115.1x - 4.013	42.53	0.74
	Ortalama		163.07	0.80		163.74	0.80		136.83	0.85		132.80	0.82
100% CS + 0% Kömür	0.1	-7390.4x + 17.112	58.41	0.61	-6337.9x + 2.5789	52.69	0.54	-29907x + 57.873	236.35	0.94	-28817x + 43.272	239.58	0.93
	0.2	-14044x + 26.927	110.99	0.85	-12869x + 12.176	106.99	0.83	-27244x + 48.863	215.31	0.98	-26054x + 34.085	216.61	0.98
	0.3	-19208x + 34.137	151.80	0.96	-17973x + 19.285	149.43	0.96	-25925x + 45.057	204.89	1.00	-24689x + 30.204	205.27	1.00
	0.4	-22137x + 38.072	174.95	1.00	-20872x + 23.173	173.53	0.99	-24952x + 42.813	197.20	1.00	-23696x + 27.927	197.00	1.00
	0.5	-23129x + 39.163	182.79	1.00	-21847x + 24.236	181.64	1.00	-24209x + 41.194	191.33	1.00	-22938x + 26.285	190.71	1.00
	0.6	-23613x + 39.534	186.61	1.00	-22317x + 24.586	185.54	1.00	-25078x + 42.083	198.19	1.00	-23791x + 27.149	197.80	1.00
	0.7	-24193x + 40.027	191.20	1.00	-22882x + 25.056	190.24	1.00	-31530x + 50.378	249.18	0.62	-30199x + 35.377	251.08	0.60
	0.8	-28771x + 46.265	227.38	0.97	-27436x + 31.258	228.10	0.97	-16307x + 25.288	128.87	0.98	-14836x + 10.086	123.34	0.98
	0.9	30469x - 37.805	240.80	0.51	31959x - 53.033	265.71	0.53	-8848.5x + 14.212	69.93	0.98	-7243.9x - 1.1651	60.23	0.97
	Ortalama		169.44	0.88		170.43	0.87		187.92	0.94		186.85	0.94

CS: *Cannabis sativa*, FWO: Flynn-Wall-Ozawa modeli, KAS: Kissenger-Akahira-Sunose modeli, α : Dönüşüm derecesi, Ea: Aktivasyon enerjisi, R²: Korelasyon katsayısı

Cannabis sativa, kömür ve onların belirli oranlarındaki karışımlarının yanması için yapılmış olan FWO modelinde ortalama E_a karışım oranlarına göre sırası ile 61.55, 52.07, 49.04, 57.08, 129.14, 136.83 ve 187.92 kJ mol⁻¹'dir. KAS modelinde ortalama E_a karışım oranlarına göre sırası ile 55.80, 42.77, 40.64, 49.10, 124.36, 132.80, 186.85 kJ mol⁻¹'dir. Ouajai ve Shanks 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada *Cannabis sativa* atıklarını termal davranışlarını kinetik modelleme ile incelemişler ve aktivasyon enerjisini 130-190 kJ/mol olarak tespit etmişlerdir (Ouajai vd. 2005). Lapuerta ve Orfao yapmış oldukları çalışmalarda farklı biyokütelerin aktivasyon enerjilerini incelemişler ve çam atıkları için 64.66 kJ mol⁻¹ ve çam odun talaşı için 201 kJ mol⁻¹ olarak tespit etmişlerdir (Orfao vd. 2001, Lapuerta vd. 2004). Demirbaş ve arkadaşları ise farklı biyokütelerin enerji aktivasyonlarını inceledikleri çalışmada kiraz çekirdeği aktivasyon enerjisini 93.30 kJ mol⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Demirbaş vd. 1998). Naihao ve arkadaşları mısırın aktivasyon enerjisini 153 kJ mol⁻¹, Chen ve arkadaşları hayvan gübresinin aktivasyon enerjisini 126 kJ mol⁻¹ ve Wang ve arkadaşları pamuk için aktivasyon enerjisini 221.7 kJ mol⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Naihao vd. 2010, Wang vd. 2016, Chen vd. 2017). Correia ve arkadaşlarının 2006 yılında Kanada'da yetişen endüstriyel kenevir üzerine yapmış oldukları çalışmada logaritmik değerler üzerinden yapmış oldukları hesaplamalar sonucu hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerini gövde için 68 kJ mol⁻¹, çekirdek için 91 kJ mol⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Kenevirin tümü için ise bu değer 75 kJ mol⁻¹ olduğu bildirilmiştir (Correia vd. 2006).

Çizelge 4.4'te bulunan aktivasyon enerji değerleri incelendiğinde bazı düzensiz eğilimler tespit edilmiştir. Bu düzensizliklerin rekabetçi ve karmaşık reaksiyonlar sebebi ile ve biyokütle-kömür arasında oluşan ilişki sonucu bozunmaya olan etki kaynaklı olduğu değerlendirilmiştir. Model sonuçlarının performansı incelendiğinde ise ortalama R^2 değeri en düşük 0.40 ve en yüksek 0.94 olarak tespit edilmiştir. R^2 değerinde oluşan farklılıkların ise biyokütle ve kömür karışımının reaksiyon esnasında birbiri üzerlerinde gösterdikleri etki kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada elde edilen E_a değerleri, farklı biyokütletürleri kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen E_a değerlerine yakın yada daha düşüktür. E_a , reaksiyona giren türlerin belirli bir reaksiyona girebilmesi için sahip olması gereken minimum enerji miktarı olduğundan; elde edilen sonuçlar düşük E_a değeri *Cannabis sativa*, kömür ve bunların farklı oranlarda karışımlarının alternatif bir biyoenerji kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

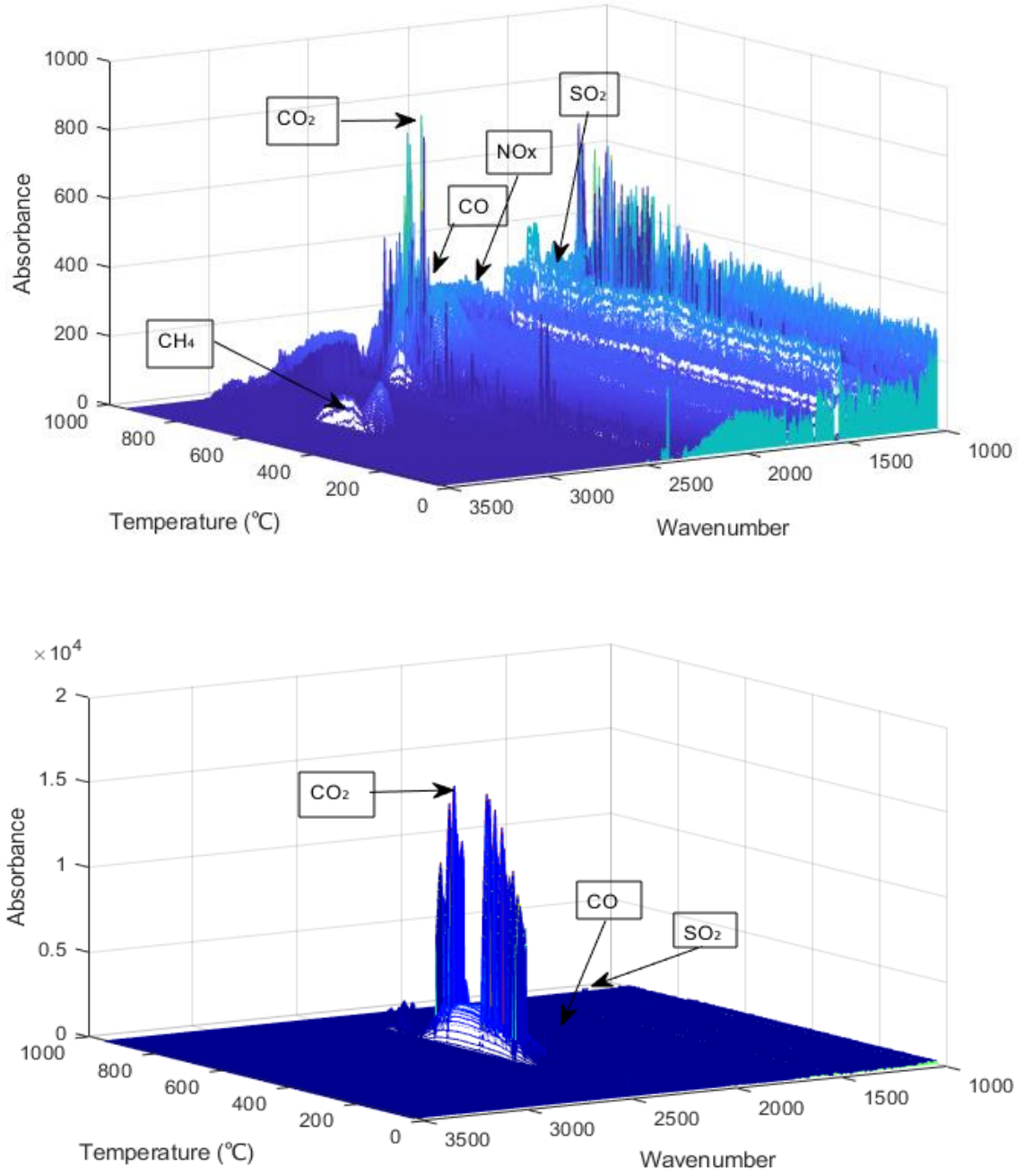
4.3. Biyokütle, Kömür ve Karışımların FTIR Analizi

FTIR, TGA ile tamamlayıcı bir teknik olarak kullanıldığında, katı yakıtların piroliz ya da yanmasından kaynaklı olarak oluşan gaz halindeki ürünlerin bileşimi hakkında kapsamlı bilgiler sağlayacaktır (Parshetti vd. 2014). Bu nedenle, bu çalışmada *Cannabis sativa*, kömür ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının piroliz ve yanmasına dair parametreleri incelemek ve 30 °C dak⁻¹ ısıtma hızında çevresel açıdan endişe yaratan ve sera gazı etkisi oluşturan başlıca gaz halindeki kirleticilerin emisyonunu ölçmek için bu çalışmada TGA ile birleştirilmiş FTIR analizi kullanılmıştır. TGA analizi sonucu açığa çıkan gazlar bir hat vasıtası ile diğer cihaza yönlendirilmiş ve FTIR analizi yapılmıştır. Oda sıcaklığından 950°C'ye kadar farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40, 50 °C dak⁻¹) taşıyıcı gaz olarak N₂ veya hava kullanılarak ısıtılmıştır. Kütle kaybı sabitleninceye kadar 950°C sıcaklıkta beklenerek analiz sonuçlandırılmıştır. Numuneler oda sıcaklığından 950°C'ye kadar sıcaklıklarda IR absorpsiyonu, dalga boyu aralığı 4000-450 cm⁻¹ olarak test edilmiştir. 30 °C dak⁻¹ ısıtma hızında olan sonuçlar incelenmiş, *Cannabis sativa* ve kömürün piroliz ve yanmasına ait 3 boyutlu spektrum (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) grafikleri sunulmuştur. Bu çalışmada CO, CO₂, CH₄, NO_x ve SO₂ gazları incelenmiştir. Gazların tespit edilebilmesi için dalga boyu değerlerine ait literatür taraması yapılmıştır (Çizelge 3.1). Literatür taraması sonucu bu çalışmada kullanılan gazlara ait dalga boyu değerleri Çizelge 4.5'te belirtilmiştir.

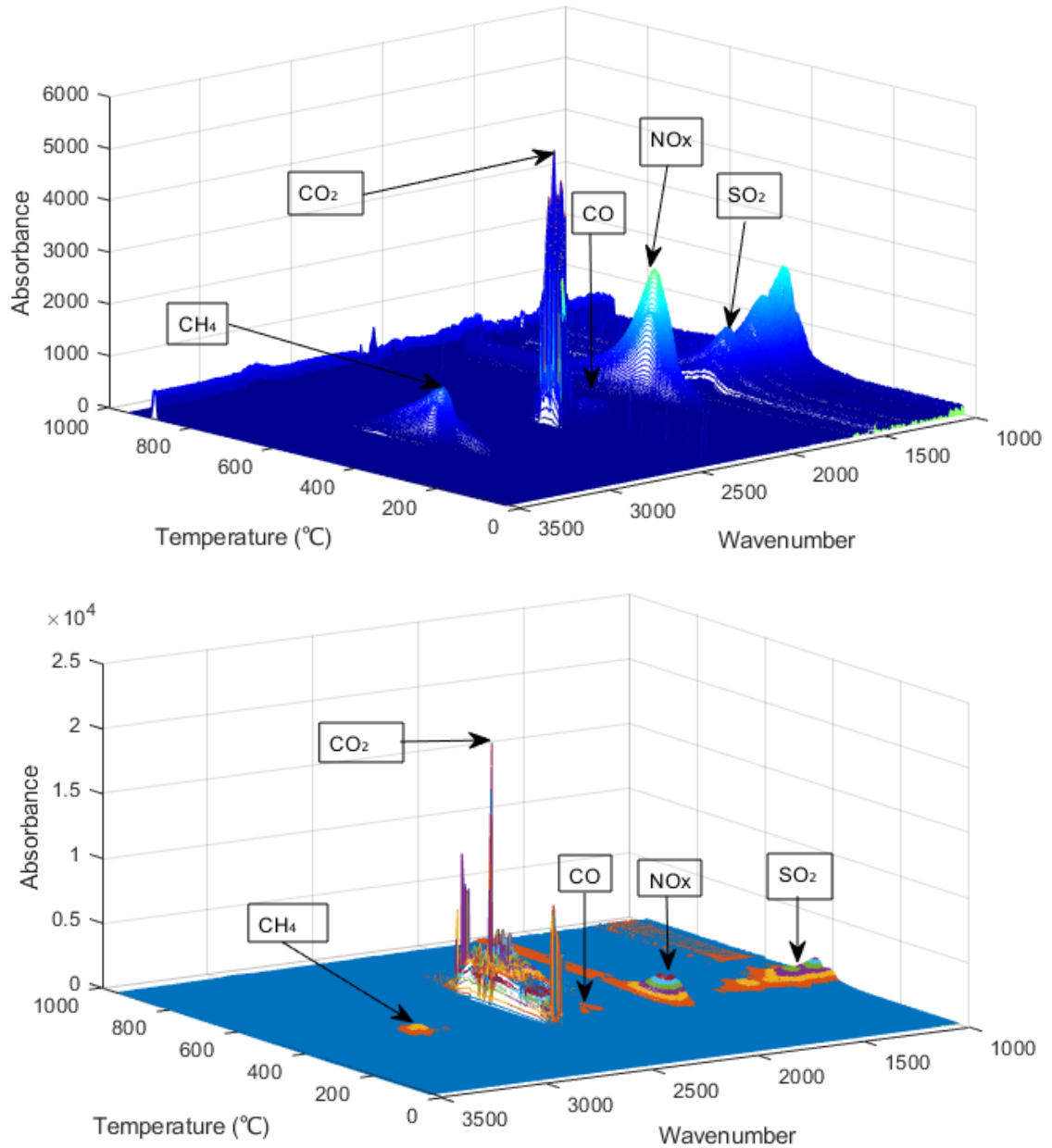
Çizelge 4.5. FTIR analizinde tespit edilen gazlara ait dalga boyu değerleri

Gaz Türü	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
CO	2178
CO ₂	2358
CH ₄	2934
SO ₂	1342
NO _x	1762

Kömürün piroliz ve yanma için 3-boyutlu kızılötesi spektrumu incelendiğinde yanma prosesinde oluşan gaz türlerinin pirolize göre daha az çeşitliliğe sahip olduğu ancak emisyon miktarı olarak daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Piroliz prosesinde ise incelenen bütün gazlar oluşmuş ancak düşük emisyon miktarları bir avantaj çevresel kirlilik açısından avantaj olarak karşımıza çıkmıştır. Yanma prosesi için gazlar 300-600°C arasında oluşurken, piroliz prosesi için 400-800°C arasında oluşmuştur. Piroliz prosesi için gaz oluşumunun daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Proses gereği ulaşılması gereken bu sıcaklıklar, gazların kaçınılmaz olduğunu göstermektedir. Işık Gülsaç'ın 2021 yılında yapmış oldukları çalışmada materyal olarak linyit kömürü kullanılmış ve bu çalışmaya benzer şekilde piroliz için CO oluşumu 300°C'de başlayarak sıcaklık yükseldikçe pik noktasına ulaşmıştır (Gülsaç 2021).

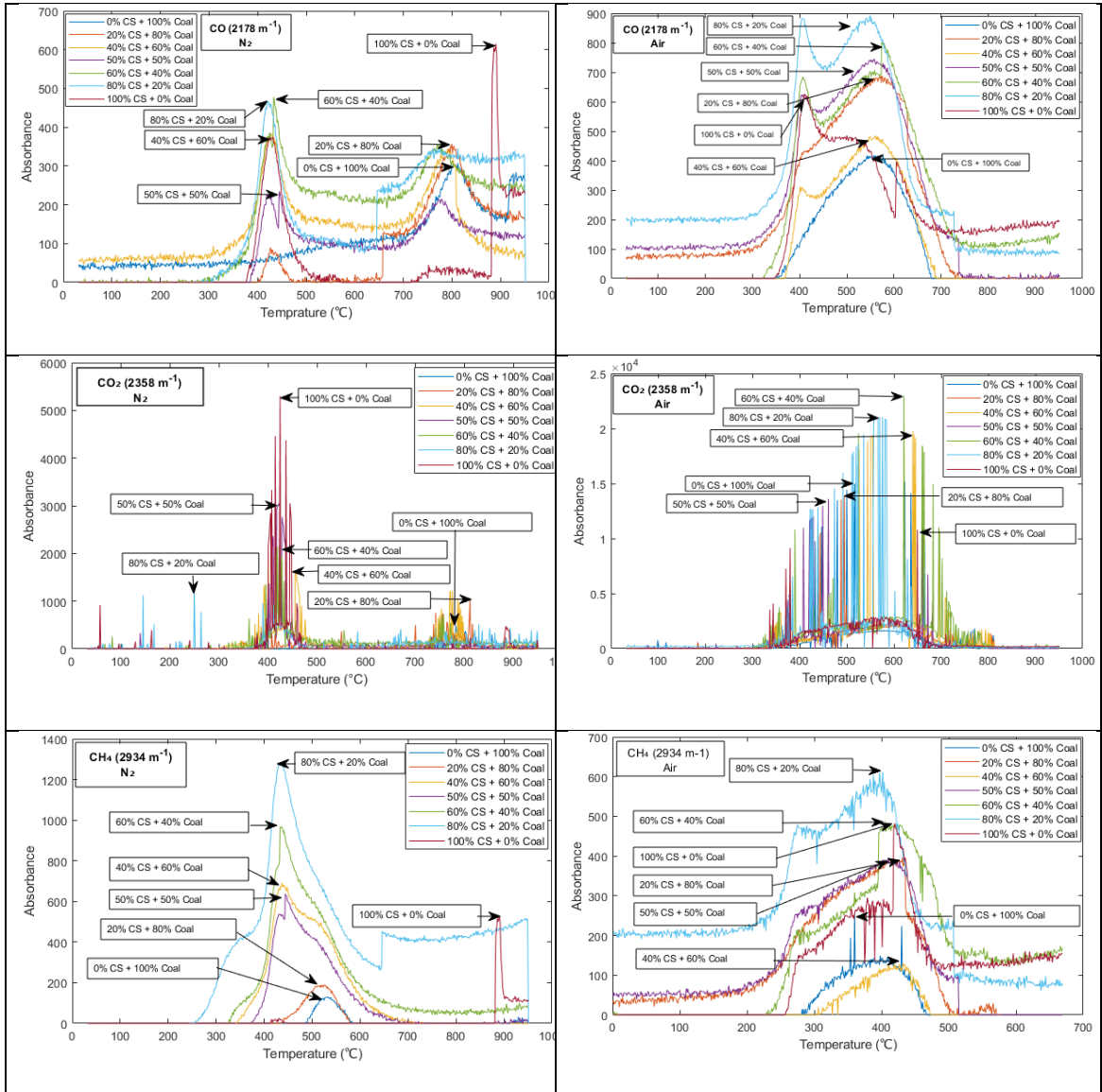


Şekil 4.4. Kömürün 30 °C dak⁻¹ ısıtma hızındaki piroliz (üstte) ve yanma (allta) proseslerinden oluşan gaz ürünlerinin 3-boyutlu kızılötesi spektromu (Wavenumber: Dalga boyu, Temperature: Sıcaklık, Absorbance: Absorban)

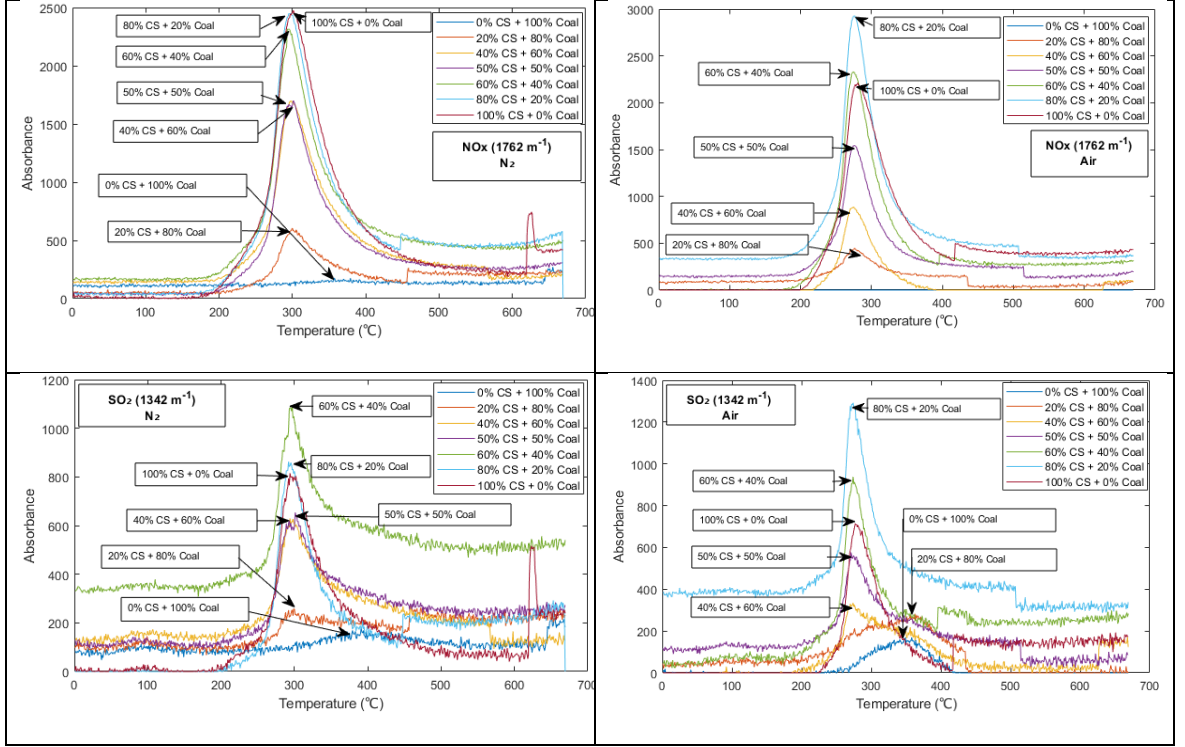


Şekil 4.5. *Cannabis sativa*'nın $30\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ dak}^{-1}$ ısıtma hızındaki piroliz (üstte) ve yanma (altta) proseslerinden oluşan gaz ürünlerinin 3-boyutlu kızılötesi spektromu (Wavenumber: Dalga boyu, Temperature: Sıcaklık, Absorbance: Absorban)

Cannabis sativa'nın piroliz ve yanma için 3-boyutlu kızılötesi spektromu incelendiğinde ise oluşan gaz ürünlerinin genel anlamda kömüre göre daha düşük sıcaklıklar olan $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$ arasında oluştuğu tespit edilmiştir. Kömürün aksine kenevir için her iki proses özelinde incelenen tüm gazların meydana geldiği görülmektedir. CO, CH_4 , NO_x ve SO_2 gazlarına ait emisyonların piroliz ve yanma için benzer miktarlarda olduğu ancak CO_2 emisyon miktarının yanma da pirolize göre çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple çevresel açıdan düşük emisyonları olması nedeniyle piroliz prosesi tercih edilebilir bir noktadır.



Şekil 4.6. *Cannabis sativa*, kömür ve bunların karışımlarının pirolizinden ve yanmasından kaynaklanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı gazların FTIR spektrumu



Şekil 4.6'nın devamı

Kütle kaybı sürecinden elde edilen gaz halindeki ürünlerin dağılımı ve konsantrasyonu, absorpsiyon spektrumları ve karakteristik absorpsiyon zirveleri olarak ifade edilen değerler ile sürekli olarak tespit incelenmiştir. CO, CO₂, CH₄, NO_x ve SO₂ gazları için belirlenen dalga boyu değerleri ve bu değerlere karşılık gelen fonksiyonel grup profilleri görüntülenmiştir. Kenevir, kömür ve bunların belirli oranlardaki karışımları için incelenerek Şekil 4.6'da sunulmuştur. Bu veriler, farklı karışım oranlarına sahip numunelerle ilgili tipik fonksiyonel grupların salınım özelliklerinin araştırılmasına yardımcı olur (Chen vd. 2018).

CO piroliz için en az %50 CS + %50 kömür karışımında 2178 dalga boyunda 450°C'de, yanma için en az %0 CS + %100 kömür karışımında 2178 dalga boyunda 550°C'de tespit edilmiştir. CO₂ piroliz için en az %0 CS + %100 kömür karışımında 2358 dalga boyunda 780°C'de, yanma için en az %100 CS + %0 kömür karışımında 2178 dalga boyunda 650°C'de tespit edilmiştir. CH₄ piroliz için en az %0 CS + %100 kömür karışımında 2934 dalga boyunda 550°C'de, yanma için en az %40 CS + %60 kömür karışımında 2394 dalga boyunda 450°C'de tespit edilmiştir. NO_x piroliz için en az %0 CS + %100 kömür karışımında 1762 dalga boyunda 350°C'de, yanma için en az %20 CS + %80 kömür karışımında 1762 dalga boyunda 250°C'de tespit edilmiştir. SO₂ piroliz için en az %0 CS + %100 kömür karışımında 1342 dalga boyunda 380°C'de, yanma için en az %0 CS + %100 kömür karışımında 1342 dalga boyunda 3800°C'de tespit edilmiştir.

CO, CO₂, NO_x ve SO₂ gazlarının emisyon değerleri incelendiğinde piroliz prosesine ait emisyonların yanmaya kıyasla daha düşük olduğu ancak sadece CH₄ gazına ait emisyon değerinin pirolizde yüksek olduğu görülmektedir. Çevresel açıdan incelendiğinde ise piroliz prosesi ile düşük emisyon miktarları sebebi ile tercih edilebilir seviyededir.

CO piroliz için en çok %100 CS + %0 kömür karışımında 2178 dalga boyunda 900°C'de, yanma için en çok %80 CS + %20 kömür karışımında 2178 dalga boyunda 600°C'de tespit edilmiştir. CO₂ piroliz için en çok %100 CS + %0 kömür karışımında 2358 dalga boyunda 450°C'de, yanma için en çok %60 CS + %40 kömür karışımında 2178 dalga boyunda 650°C'de tespit edilmiştir. CH₄ piroliz için en çok %80 CS + %20 kömür karışımında 2934 dalga boyunda 450°C'de, yanma için en çok %80 CS + %20 kömür karışımında 2178 dalga boyunda 450°C'de tespit edilmiştir. NO_x piroliz için en çok %100 CS + %0 kömür karışımında 1762 dalga boyunda 300°C'de, yanma için en çok %80 CS + %20 kömür karışımında 1762 dalga boyunda 300°C'de tespit edilmiştir. SO₂ piroliz için en çok %60 CS + %40 kömür karışımında 1342 dalga boyunda 300°C'de, yanma için en çok %80 CS + %20 kömür karışımında 1342 dalga boyunda 300°C'de tespit edilmiştir. Bu gazlar incelendiğinde yüksek emisyon miktarları açısından yanma prosesi öne çıkmaktadır. Karışım oranı olarak ise %100 CS + %0 kömür karışımı ve %80 CS + %20 kömür en çok emisyonu sebebiyet veren karışımlardır. Çevresel açıdan incelendiğinde bu karışımlar ve yanma prosesi çevreye en çok zarar veren kombinasyonlardır. Analizlerde kütle kaybı arttıkça ve kütle azaldıkça grafiklerde bulunan tepe değerleri azalmaktadır (Chen vd. 2019).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ülkemizde belirli bölgelerde üretimine izin verilen endüstriyel kenevir bitkisi (*Cannabis sativa*) atıkları ve kömür kullanılarak enerji ve biyoenerji potansiyellerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. *Cannabis sativa* atıkları ve kömürün enerji potansiyelinin tespiti amacıyla ön analiz, elementel analiz, bileşenler analizi ve TGA-FTIR entegre analizi uygulanmıştır.

Yapılan ön analiz, elementel analiz ve bileşenler analizi incelenmiş; düşük nem oranı, yüksek uçucu madde ve nispeten yüksek sabit karbon değeri *Cannabis sativa* bitkisinin termokimyasal dönüşüm ve enerji potansiyelinde önemli bir biyokütle olabileceği değerlendirilmiştir. Yüksek karbon, düşük kükürt ve nispeten düşük azot değerleri ise biyokütlenin çeşitli prosesler sonucu oluşacak ürünlerinin zararlı gazların olmadığı ve karbonca zengin olacaklarını göstermiştir. Son olarak ise yüksek selüloz ve hemiselüloz değerleri ise düşük lignin değeri termokimyasal dönüşümleri için kullanılması uygun olan bir biyokütle olduğunu göstermektedir. Tespit edilen tüm analiz sonuçlarının yapılan literatür taramaları ile uyum içinde olduğu gözükmemektedir.

Cannabis sativa, kömür ve bunların belirli oranlardaki karışımları TGA-FTIR entegre analizi ile incelenmiştir. Piroliz prosesini temsilen N₂ gazı varlığında ilk bozunma aşamasında en yüksek kütle kaybı ise %6.49 olarak gerçekleşmiştir. Yakma prosesini temsilen havavarlığında ilk bozunma aşamasında en yüksek kütle kaybı ise %6.61 olarak gerçekleşmiştir. Bir biyokütlenin termokimyasal dönüşüm proseslerine uygun bir materyal olup olmadığının değerlendirilmesinde nem içeriği önemli bir faktördür ve %10'un altında olmalıdır. (Braga vd. 2014). Bu çalışma; bozunmanın birinci evresi olarak kabul edilen ilk aşamada en yüksek bozunmanın %10 altında olması nem oranının düşük olduğu, piroliz ve yakma proseslerinde dönüştürülebilir biyokütle olduklarını ortaya koymaktadır. Hem piroliz hem yanma prosesinde karışımlardaki kenevir oranı arttıkça bozunma artmıştır. En çok bozunmanın olduğu ve prosesin büyük bir kısmının gerçekleştiği ikinci bozunma evresinde kütle kaybı *Cannabis sativa* oranı arttıkça artmıştır. Kalıntı fraksiyonları da buna doğru orantılı olarak değişmektedir. Kinetik parametreler açısından piroliz ve yakma içinde değerler arasındaki ilişki benzer şekildedir. Dönüşümün büyük bir kısmı 400-800°C arasında gerçekleşmiştir. N₂ varlığında yapılmış olan deneyler için farklı oranlardaki karışım numunelerinin sıcaklığa bağlı duyarlılığı incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda dönüşüm derecesi farklarının yüksek olduğundan daha belirgin olduğu görülebilmektedir (Zhu vd. 2018).

Bu grafiklerde elde edilen doğrular α ve β 'nin bir fonksiyonu olarak E_a değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Reaksiyonun başlaması için gerekli olan minimum enerji ihtiyacını tanımlayan E_a değerlerinin yüksek olması durumu, reaksiyonun düşük olan E_a değerine göre daha ifade eder. Bu durumda daha düşük E_a değerleri reaksiyonun kolay başlamasını ifade etmektedir (Cao vd. 2016). E_a , karışım

oranlarına göre sırası ile 135.85, 108.93, 106.45, 100.25, 127.73, 163.07 ve 169.44 kJ mol⁻¹'dür. KAS modelinde ortalama Ea karışım oranlarına göre sırası ile 129.95, 102.90, 109.76, 97.69, 126.59, 163.74, 163.74 ve 170.43 kJ mol⁻¹'dür. Yapılan literatür taraması ile kıyaslandığında Ea değeri düşük bir rakam olarak değerlendirilmiştir.

Cannabis sativa, kömür ve bunların belirli oranlardaki karışımlarından oluşan numunelerin FTIR sonuçları incelendiğinde en çok emisyonun yanma prosesi sonucu oluştuğu, piroliz prosesinde daha düşük emisyonların oluştuğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak her iki prosesde de en fazla emisyon %100 CS + %0 kömür ve %80 CS + % 20 kömür karışımında oluşmuştur.

Çevresel açıdan incelendiğinde; bir bitki atığı olan *Cannabis sativa* atıklarının bu çalışmada olduğu gibi geri dönüşümü çevresel kirliliğin önüne geçmekte ve düşük nem oranına sahip ve enerji potansiyeli olan bir biyokütlenin kullanımını sağlamaktadır. CO, CO₂, CH₄, NO_x ve SO₂ gazları atmosfere atılmadan ya da geri kazanılmadan direkt olarak verildiğinde sera gazı etkisi yaratmaktadır. Bu açıdan düşük emisyonlara sahip piroliz prosesinin ve mümkünse kenevir ve kömür oranları birbirine yakın olan karışımların kullanılması gerektiği düşünülmektedir. Böylece atmosfere daha az zararlı emisyon salınımı olacaktır.

Maliyet açısından incelendiğinde; *Cannabis sativa*, kömür ve bunların belirli oranlardaki karışımlarının düşük nem oranı, yüksek üst ısıl değeri ve düşük Ea değeri sebebi ile maliyet bakımından tercih edilebilir numuneler olduğu değerlendirilmiştir. Piroliz ve yanma prosesi için bozunmanın büyük bir kısmı 350-500°C'de gerçekleşmektedir. Uygulanması gereken optimum sıcaklıkta ortaya koyan bu çalışma, ilgili biyokütleyi ve karışımları değerlendirmek isteyen yatırımcılara ışık tutar niteliktedir. Ulusal literatürde *Cannabis sativa* ve kömür hakkında bu kapsamda yapılan ilk çalışmalardan olan bu tez, ulusal literatürümüze büyük bir katkı sağlayacaktır.

Maliyet boyutu, çevresel boyut ve sosyal boyutlar açısından değerlendirildiğinde, düşük Ea değeri ile hızlıca reaksiyona girebilme potansiyeli ve düşük sera gazı emisyonları sebebi ile %40 CS + %60 Kömür, %50 CS + %50 Kömür ve %60 CS + %40 Kömür karışımları en uygun karışımlar olarak karışımıza çıkmaktadır.

Sonuç olarak, gerek fosil yakıtlara olan bağılılığı ve ihtiyacı azaltmak, gerekse çevresel kirliliği en aza indirmek adına değerli bir biyokütle olan *Cannabis sativa*'nın kömür ile farklı oranlarda karıştırılarak enerji potansiyellerinin ve sera gazı emisyonlarının araştırıldığı bu çalışma; çevresel açılardan ve maliyet açısından ideal bir enerji alternatifi tespiti yapıldığını bizlere göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N. 2011. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35 (8): 3604-3616.
- Acaroğlu, M. 2008. Türkiye’de biyokütle-biyoetanol ve biyomotorin kaynakları ve biyoyakıt enerjisinin geleceği. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, ss. 351-362, 17-19 Aralık, İstanbul.
- Arslan, H. 2004. Pamuksu maddelerin pirolizi ile sentetik yakıt üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Asquer, C., Melis, E., Scano, E.A., Carboni, G. 2019. Opportunities for green energy through emerging crops: Biogas valorization of *Cannabis sativa*. *Climate*, 7(12):142.
- Audu, B.S., Ofojekwu, P.C., Ujah, A., Ajima M.N.O. 2014. Phytochemical, proximate composition, amino acid profile and characterization of Marijuana (*Cannabis sativa* L.). *The Journal of Phytopharmacology*, 3(1): 35-43.
- Avşaroğlu, S., Barzegar, R., Yozgatlıgil, A., Atımtay, A.T. 2017. VII. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, ss. 659-672, 3 Kasım, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Basu, P. 2013. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Practical Design and Theory, 2nd Edition, *Academic Press*: 548.
- Bayraç, H.N., Çildir, M. 2017. AB Yenilenebilir enerji politikalarının ekonomik büyüme üzerindeki etkisi. *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi*, 13(13):201-212.
- Bayraç, N.H., Özarslan B. 2018. Biyokütle enerjisi ve ekonomik büyüme arasındaki ilişkinin ampirik bir analizi. *Yalova Sosyal Bilimler Dergisi*, 1:1-17.
- Bayrakçeken, H., Naktiyok, J., Okur, H., Özer, A. K., Gülaboğlu, M.Ş. 2014. Fosfat kayasının izotermal olmayan bozunma kinetiği. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 20(7):266-271.
- Beis, S.H., Onay. O., Kockar. O.M. 2002. Fixed-bed pyrolysis of saf flower seed: Influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy*, 26(1):21-32.
- Biberci, M.A., Özhüner, E., Çelik, M.B. 2017. Yenilenebilir enerji kaynaklarının belediyelerde kullanımı. *Şehir Düşünce Dergisi*, 2018(11): 80-93.

- Braga R.M., T.R. Costa, J.C.O. Freitas, J.M.F. Barros D.M.A. Melo, M.A.F. Melo. 2014 Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117:1341-1348.
- Bridgwater, A.V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38: 68-94.
- British Petroleum (BP). 2020. Statistical review of world energy 2019, Pureprint Group Limited, London.
- Cao X. H. J., X. Zhao, J. Wang, X. Fan, Y.P. Zhao, X.Y. Wei, 2016. Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis, *Fuel* 169, 93-98.
- Chen, L., Yu, Z., Liang, J., Liao, Y., Ma, X., 2018. Co-pyrolysis of chlorella vulgaris and kitchen waste with different additives using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy Conversion and Management* 177 (2018) 582–591
- Chen, J., Ma, X., Yu, Z., Deng, T., Chen, T., Chen, X., Chen, L., Dai, M. 2019. A study on catalytic co-pyrolysis of kitchen waste with tire waste over ZSM-5 using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Bioresource Technology* 289 (2019) 121585.
- Cheng, J.J. 2017. Biomass to renewable energy processes. CRC Press: *Book Number-13: 978-1-4987-7879-4* New York.
- Çift, B.D. 1998. Kolza sap-samanı ısı davranımının termogravimetrik yöntemle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çolak, İ., Demirtaş, M. 2008. Rüzgâr enerjisinden elektrik üretiminin Türkiye'deki gelişimi. *Türk Bilim Araştırma Vakfı (TÜBAV) Bilim Dergisi*, 1(2):55-62.
- Das, D., Khanna N., Dasgupta, C.N. 2014. Biohydrogen production: Fundamentals and technology advances. CRC Press.
- Das, L., Liu, E., Saeed, A., Williams, D.W., Hu, H., Li, C. 2017. Industrial hemp as a potential bioenergy crop in comparison with kenaf, switchgrass and biomass sorghum. *Bioresource Technology*, 244:641-649.
- Das. D., Veziroglu. T.N. 2008. Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1):6046-6057.
- Demirbaş, A. 1998. Kinetics for non-isothermal flash pyrolysis of hazelnut shell, *Bioresource Technology*, 66:247-252.
- Dhyani,V., Bhaskar, T. 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomas. *Renewable Energy*, 129:695-716.
- Ebringerova, A., Hromadkova, Z., Heinze, T. 2005. Hemicellulose. *Advanced Polymer Science*, 186:1-67.

- Emrich, W. 1985. Handbook of charKömür making: The traditional and industrial methods. Dordrecht.
- Faravelli T, Frassoldati A, Migliavacca G, 2010, Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins, *Biomass and Bioenergy*, 34(3), 290-301.
- Fatima Correia, D. N. Roy & Krishan Goel (2001) Chemistry And Delignification Kinetics Of Canadian Industrial Hemp, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 21:2, 97-111, DOI: 10.1081/WCT-100104221
- Freeman, E.S., Carroll, B. 1958. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Physical Chemistry*, 62 (4):394-397.
- Glasser, W.G. 1985. Lignin, fundamentals of thermochemical biomass conversion. *Elsevier Applied Science Publishers*, 3:61-76.
- Gulsaç I.I. 2021. Thermochemical Conversion Behavior of Turkish Lignite/Poppy Capsule Pulp Blends in N₂ and CO₂ Atmospheres. *GU J Sci*34 (2): 355-368.
- Gopakumar, S.T. 2012. Bio-oil production through fast pyrolysis and upgrading to green” transportation fuels, A dissertation submitted to the Graduate School, Faculty of Auburn University, Alabama, USA.
- Gözke, G., Açıkalin K. 2020. Pyrolysis characteristics and kinetics of sour cherry stalk and flesh via thermogravimetric analysis using isoconversional methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 146:893-910.
- Gremlich, H.U., Yan, B. 2001. Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials. Marcel Dekker: 24, New York.
- Gunnarsson, I. B., Kuglarz, M., Karakashev, D., Angelidaki, I. 2015. Thermochemical pretreatments for enhancing succinic acid production from industrial hemp (*Cannabis sativa* L.). *Bioresource Technology*, 182: 58-66.
- Güven, H. 2012. Farklı atık yönetim senaryolarının sera gazı salımına etkilerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Hillis, W.E. 1985. Wood and biomass ultrastructure. Elsevier Applied Science Publishers: 7103303, Fundamentals of thermochemical biomass conversion, Victoria, 1-33 s.
- Hu, Z., Chen, Z., Li, G. 2015. Characteristics and kinetic studies of Hydrilla verticillata pyrolysis via thermogravimetric analysis. *Bioresour Technology*, 194: 364-72.

- IPCC. 2014. AR5 synthesis report: Climate change 2014 mitigation of climate change, Contribution of working group III to the fifth assessment report. EPA.
- Lapuerta, M., Hernandez, J.J., Rodriguez, J. 2004. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy*, 27:385-391.
- Lin, Y., Ma, X., Ning, X., Yu, Z., TGA–FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. *Energy Conversion and Management* 89 (2015) 727–734.
- Kambo, H.S., Dutta, A. 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45(1):359-378.
- Kanca, A. 2019. Pamuk atığı, fındık kabuğu ve ceviz kabuğu'nun piroliz ve oksidasyon davranışlarının kıyaslanması. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2):43-54.
- Kapluhan, E. 2014. Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: biyokütle enerjisinin dünyadaki ve Türkiye'deki kullanım durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30:97-125.
- Kavas, H.G. 2021. Dünya enerji görünümü ve yapay sinir ağları ile Türkiye talebinin gelecek tahmini. İksat Yayınevi, Ankara.
- Kebelmann, K., Hornung, A., Karsten, U., Griffiths, G. 2013. Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. *Biomass and Bioenergy*, 49(0):38-48.
- Klass, D.L. 1998. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, *Academic Press*, London.
- Klaubert, H., Meier, D. 2002. Untersuchungen zur Wirbelschichtpyrolyse von Holzpartikeln. *BFH Arbeitsbericht* 2002/1.
- Koç, E., Kaplan, E. 2008. Dünyada ve Türkiye'de genel enerji durumu-I. Dünya değerlendirmesi. *Termodinamik Dergisi*, 187:70-80.
- Materazzi, S. 1997. Thermogravimetry infrared spectroscopy (TG-FTIR) coupled analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 32(4):385-404.
- Mehmood, M.A., G. Ye, H. Luo, C. Liu, S. Malik, I. Afzal, J. Xu, M.S. Ahmad. 2017. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy, *Bioresource Technology*, 228:18-24.
- MMO. 2012. Türkiye'nin enerji görünümü, Yayın No: MMO/588. TMMOB Makina Mühendisleri Odası, Ankara.

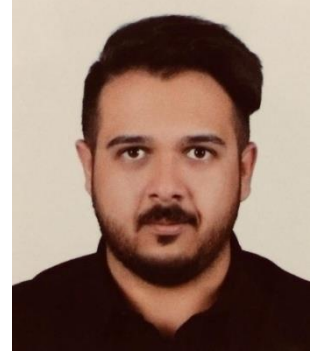
- MMO. 2019. Türkiye'nin enerji görünümü. TMMOB Makina Mühendisleri Odası: 717, Oda Raporları, Ankara, 482 s.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. 2006. Pyrolysis of wood /biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20:848-889.
- Naihao Y., D. Li, L. Chen, X. Zhang, D. Xu. 2010. Comparative studies of the pyrolytic and kinetic characteristics of maize straw and the seaweed ulva pertusa, September 2010, Volume 5, Issue 9, 12641.
- Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L. 2001. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments, *Thermochimica Acta*, 380:67-78.
- Ozmaç, M. 2010. Biyokütle atıklardan aktif karbon üretimi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Özsin G., A. E. Pütün, 2017, Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR, *Waste Management* 64, 315-326.
- Parshetti, G. K., Quek, A., Betha, R., Balasubramanian R. 2014. TGA–FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal. *Fuel Processing Technology* 118 (2014) 228–234.
- Peterson, A.A., Vogel, F., et al. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science* , 1(1):32-65.
- Prade, T. 2011. Industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) a high-yielding energy crop. *Acta Universitatis Agriculturae Sueciae*, 95.
- Rahman, S.N.A., Masdar, M.S., Rosli, M.I., Majlan, E.H., Husaini. T. 2015. Overview of biohydrogen production technologies and application in fuel cell. *American Journal of Chemistry*, 5-3A(1):13-23.
- REN21, 2018. Renewable Energy Policy. Renewables 2019 Global Status Report, ss. 52, Paris.
- Ritchie, H., Roser, M. 2020. Energy. *OurWorldInData.org*
- Russo, E.B., Jiang, H.E., Li, X., Sutton, A., Carboni, A., del Bianco, F., Mandolino, G., Potter, D.J., Zhao, Y.X., Bera, S., Zhang, Y.B., Lü, E.G., Ferguson, D.K., Hueber, F., Zhao, L.C., Liu, C.J., Wang, Y.F., Li, C.S. 2008. Phytochemical and genetic analyses of ancient cannabis from Central Asia. *Journal of Experimental Botany*, 59:4171-4182.

- Rony A.H., L. Kong, W. Lu, M. Dejam, H. Adidharma, K. A.M. Gasem, Y. Zheng, U.Norton, M. Fan 2019. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis, *Bioresource Technology* 284, 466-473.
- Salentijn, E.M., Zhang, Q., Amaducci, S., Yang, M., Trindade, L.M. 2015. New developments in fiber hemp (*Cannabis sativa* L.) breeding. *Industrial Crops and Products*, (68):32-41.
- Sivakuş, S. 2013, Havuç posasından etanol üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Skevas, T., Swinton, S.M., Hayden, N.J., 2014, What type of landowner would supply marginal land for energy crops? *Biomass Bioenergy*, 67, 252-259.
- Soria-Verdugo, A., Goos, E., García-Hernando, N. 2018. Analysis the pyrolysis kinetics of several microalgae species by various diferential and integral isoconversional kinetic methods and distributed activation energy model. *Algal Researsch*, 32:11-29
- Stenstrom, M.K., Ng, A.S., Bhunia, P.K., Abramson, S.D. 1981. Anaerobic digestion of classified municipal solid wastes, A final report to cal recovery systems, Inc. and Southern California Edison Company.
- Tetik, E. 1997. Kolza sap samanının pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Türe, S. 2001. Biyokütle enerjisi. *Temiz Enerji Vakfı*, S:1-5, Ankara.
- Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı. 2014. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Ankara, 75 s.
- Üçgül, İ., Akgül, G. 2010. Biyokütle teknolojisi. *Yekarum Dergi*, 1(1):3-11.
- Vesilind, P.A., Worrell, W.A., Reinhart, D.R. 2002. Solid Waste Engineering. Pacific Grove: ISBN-13: 978-1-4390-6215-9, London.
- Wang, S., Luo, Z. 2017. Pyrolysis of biomass. GREEN alternative energy resources: 268, Book, Berlin, 1 s.
- Wei, J., Wang, M., Wang, F., Song, X., Yu, G., Liu, Y., Vuthaluru, H., Xu, J., Xu, Y., Zhang, H., Zhang, S. 2021. A review on reactivity characteristics and synergy behavior of biomass and coal Co-gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 17116-17132.
- Yakıncı, Z.D., Kök, M. 2017. Yenilenebilir enerji ve toplum sağlığı. *İstanbul Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 5 (1):1-55.

- Yeter, O.H. 2005. Biyokütle bileşenlerinin biyokütlenin termal davranımına etkileri. Yüksek Lisans Tez, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Zhang C., Q. Dong, L. Zhang, Y. Xiong 2016. Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behaviour and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS, *Bioresource Technology*, 199, 352–361.
- Zhu, X., Zhang, Y., Ding, H., Huang, L., Zhu, X. 2018. Comprehensive study on pyrolysis and co-pyrolysis of walnut shell and biooil distillation residue. *Energy Conversion and Management* 168 (2018) 178–187.
- Zhu, X., Li, K., Zhang, L., Wu, X., Zhu, X. 2017. Synergistic effects on thermochemical behaviors of co-pyrolysis between bio-oil distillation residue and bituminous coal. *Energy Conversion and Management* 151 (2017) 209–215.

ÖZGEÇMİŞ

Mert YILDIRIM
mert.cunda@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2019-2022	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Antalya
Lisans 2012-2018	Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Isparta