

**FARKLI KOŞULLARDA PİROLİTİK  
ÇEVİRİMİN İNCELENMESİ VE SICAKLIK  
ALGORİTMASININ GELİŞTİRİLMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Merve BETGÜ**

**Eskişehir, 2017**

**FARKLI KOŞULLARDA PİROLİTİK ÇEVİRİMİN İNCELENMESİ VE  
SICAKLIK ALGORİTMASININ GELİŞTİRİLMESİ**

**Merve BETGÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Doç.Dr.Esin APAYDIN VAROL**

**Eskişehir  
Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Ocak, 2017**

*Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1605F203 no.lu proje  
kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Merve BETGÜ' nün “Farklı Koşullarda Pirolitik Çevrimin İncelenmesi Ve Sıcaklık Algoritmasının Geliştirilmesi” başlıklı tezi 19/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

|                     | <u>Unvanı-Adı Soyadı</u>     | <u>İmza</u> |
|---------------------|------------------------------|-------------|
| Üye (Tez Danışmanı) | : Doç.Dr. Esin APAYDIN VAROL | .....       |
| Üye                 | : Prof.Dr.Ayşegül AŞKIN      | .....       |
| Üye                 | : Prof.Dr. Funda ATEŞ        | .....       |

.....

Enstitü Müdürü

## ÖZET

### FARKLI KOŞULLARDA PİROLİTİK ÇEVİRİMİN İNCELENMESİ VE SICAKLIK ALGORİTMASININ GELİŞTİRİLMESİ

Merve BETGÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 2017

Danışman: Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

Bu çalışmada, pirolitik ankastre fırının pirolitik çevrim sırasındaki temizleme etkinliğinin geliştirilmesi ve enerji tüketiminin azaltılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda, öncelikle gıda kalıntılarının temelini oluşturan margarin ve et suyu karışımının ve hammadde olan gıda kalıntısının ısıl bozunma davranışları termogravimetrik analiz ile incelenmiş, ısıl bozunma sırasında oluşan uçucular TGA/FTIR/MS ile belirlenmiştir. Ayrıca, pirolitik ankastre fırının temizleme ve enerji etkinliklerinin geliştirilmesi amacıyla pirolitik çevrime ısıtma hızının, piroliz süresinin ve piroliz son sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pirolitik fırın için yeni ısıtma programı geliştirilmiştir. Belirlenen ısıtma programı uygulandığında pirolitik ankastre fırının temizleme etkinliğinin % 25 oranında arttırıldığı, enerji tüketiminin ise % 27,21 oranında azaltıldığı saptanmıştır. Çalışmanın sonraki aşamasında pirolitik çevrim sırasında ortamda su bulunması durumunda temizlik etkinliği araştırılmış, su miktarı arttırıldığında kirlilik gideriminin arttığı belirlenmiştir. Hammadde ve piroliz sonucunda elde edilen katı ürünler elementel, FTIR ve SEM/EDX analizleri ile karakterize edilmişlerdir.

Sonuç olarak, pirolitik ankastre fırınlar için temizleme etkinliği ve enerji verimliliği yüksek yeni sıcaklık algoritması geliştirilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Ankastre fırın, Pirolitik çevrim, TGA/FTIR/MS, Piroliz, Karakterizasyon.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF PYROLYTIC CYCLE UNDER DIFFERENT CONDITIONS AND DEVELOPMENT OF A TEMPERATURE PROFILE ALGORITHM

Merve BETGÜ

Department of Chemical Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, January, 2017

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Esin APAYDIN VAROL

This thesis aims to develop the cleaning efficiency and to reduce the energy consumption during the pyrolytic cycle in a pyrolytic built-in oven. In this context, thermal decomposition behavior of the mixture of margarine and bouillon and the food residue obtained on the furnace wall were examined with thermogravimetric analyzer, the volatiles formed during thermal decomposition were determined by TGA/FTIR/MS. In addition, the effects of heating rate, pyrolysis time and pyrolysis final temperature on the pyrolytic cycle were investigated in order to increase the cleaning and energy efficiencies of pyrolytic built-in oven. According to the results, a new heating program was developed. When the new heating program was applied, the cleaning efficiency was enhanced about 25 % and the energy consumption was reduced about 27.21 %. Then, the cleaning efficiency was investigated in the presence of water within the oven during the pyrolytic cycle and it was determined that an increase in the amount of water led to increase in the mass loss of food residue. Raw material and solid products were characterized by elemental analysis, FT-IR and SEM/EDX.

As a result, a new heating algorithm with high cleaning and energy efficiencies was developed for pyrolytic built-in ovens.

**Keywords:** Built-in oven, Pyrolytic cycle, TGA/FTIR/MS, Pyrolysis, Characterization.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca danışmanlığımı üstlenerek bilimsel katkılarıyla beni yönlendiren, zamanını, ilgisini, bilgisini ve tecrübesini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL’a,

Çalışmalarım ile yakından ilgilenip, destek veren hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN ve Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN’e,

Bu çalışmanın yapılmasına olanak sağlayan, bilgi ve tecrübeleri ile destek olan Doruk Ev Gereçleri San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasının Ar-Ge Merkezi çalışanlarına,

Çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Dr. Murat KILIÇ’a,

Desteği ve sevgisi ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren sevgili eşim Sertaç BETGÜ’ye, yaşamım boyunca aldığım her kararında bana en büyük desteği veren, bana güvenen, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anneme, babama ve abime içtenlikle teşekkür ederim.

Merve BETGÜ

Ocak, 2017

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

Merve BETGÜ

## İÇİNDEKİLER

|                                                  | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI.....                              | i            |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                       | ii           |
| ÖZET.....                                        | iii          |
| ABSTRACT .....                                   | iv           |
| TEŞEKKÜR .....                                   | v            |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ..... | vi           |
| İÇİNDEKİLER .....                                | vii          |
| TABLolar DİZİNİ .....                            | xi           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                             | xiii         |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....              | xvii         |
| 1. GİRİŞ.....                                    | 1            |
| 2. ENERJİ.....                                   | 3            |
| 3. BEYAZ EŞYA SEKTÖRÜ.....                       | 8            |
| 3.1. Dünya’da Beyaz Eşya Sektörü.....            | 8            |
| 3.1.1. Dünya’da fırın sektörü.....               | 9            |
| 3.2. Türkiye’de Beyaz Eşya Sektörü.....          | 11           |
| 3.2.1. Türkiye’de fırın sektörü.....             | 12           |
| 4. KENDİ KENDİNİ TEMİZLEYEN FIRINLAR.....        | 16           |
| 4.1. Katalitik Fırın.....                        | 16           |
| 4.2. Pirolitik Fırın.....                        | 17           |

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5. PİROLİZ.....</b>                                                                  | <b>19</b> |
| <b>5.1. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....</b>                                           | <b>19</b> |
| <b>5.2. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....</b>                                         | <b>20</b> |
| <b>5.2.1. Katı ürün.....</b>                                                            | <b>20</b> |
| <b>5.2.2. Sıvı ürün.....</b>                                                            | <b>20</b> |
| <b>5.2.3. Gaz ürün.....</b>                                                             | <b>21</b> |
| <b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER.....</b>                       | <b>22</b> |
| <b>6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....</b>                                          | <b>22</b> |
| <b>6.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR).....</b>                      | <b>23</b> |
| <b>6.3. Kütle Spektroskopisi (MS).....</b>                                              | <b>26</b> |
| <b>7. LİTERATÜR TARAMASI.....</b>                                                       | <b>28</b> |
| <b>8. DENEYSEL YÖNTEMLER.....</b>                                                       | <b>32</b> |
| <b>8.1. Margarin ve Et Suyu Karışımı Hazırlanması.....</b>                              | <b>32</b> |
| <b>8.2. Gıda Kalıntısının Hazırlanması.....</b>                                         | <b>32</b> |
| <b>8.3. Fırında Pirolitik Çalışmalar ve Enerji Tüketiminin Ölçülmesi....</b>            | <b>33</b> |
| <b>8.4. Margarin-Et Suyu Karışımına ve Gıda Kalıntısına Uygulanan Ön Analizler.....</b> | <b>33</b> |
| <b>8.5. Elementel Analiz.....</b>                                                       | <b>34</b> |
| <b>8.6. Margarin ve Et Suyu Karışımının ve Gıda Kalıntısının Termal Analizleri.....</b> | <b>34</b> |

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.6.1. Termogravimetri (TG) analizleri.....                                                | 34 |
| 8.6.2. FT-IR (Fourier dönüşüm kızılötesi) spektroskopisi<br>analizleri.....                | 37 |
| 8.6.3. Kütle spektroskopisi (MS) analizleri.....                                           | 38 |
| 8.7. Hammadde ve Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....                            | 38 |
| 8.7.1. FT-IR spektrumu.....                                                                | 38 |
| 8.7.2. SEM görüntüsü ve EDX analizleri.....                                                | 38 |
| 8.8. Piroliz Deneyleri.....                                                                | 39 |
| 9. DENEYSEL SONUÇLAR .....                                                                 | 41 |
| 9.1. Kalıntı Oluşum Sıcaklık Değerleri ve Pirolitik Fırın<br>Çalışmaları.....              | 41 |
| 9.2. Margarin-Et Suyu Karışımı ve Gıda Kalıntısı Ön ve<br>Elementel Analiz Sonuçları ..... | 44 |
| 9.3. Margarin-Et Suyu Karışımının ve Gıda Kalıntısının Termal<br>Analiz Sonuçları.....     | 45 |
| 9.3.1. Termogravimetrik (TG) analiz sonuçları.....                                         | 45 |
| 9.3.1.1. Margarin-et suyu karışımının termogravimetrik<br>analiz sonuçları.....            | 45 |
| 9.3.1.2. Gıda kalıntısı termogravimetrik analiz<br>sonuçları.....                          | 47 |
| 9.3.1.3. Isıtma programları ve enerji tüketimi sonuçları..                                 | 53 |
| 9.3.2. TGA-FT-IR sonuçları.....                                                            | 61 |

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| 9.3.3. TGA-MS sonuçları.....                        | 67 |
| 9.4. Hammadde Karakterizasyonu.....                 | 71 |
| 9.4.1. FT-IR spektrumu.....                         | 71 |
| 9.4.2. SEM görüntüsü ve EDX analizleri.....         | 72 |
| 9.5. Piroliz Deney Sonuçları.....                   | 74 |
| 9.6. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu..... | 75 |
| 9.6.1. Elementel analiz.....                        | 75 |
| 9.6.2. FT-IR spektrumu.....                         | 76 |
| 9.6.3. SEM görüntüsü ve EDX analizleri.....         | 77 |
| 10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                       | 79 |
| KAYNAKÇA.....                                       | 81 |
| EK-1 Çeşitli Isıtma Programları                     |    |
| ÖZGEÇMİŞ                                            |    |

## TABLÖLAR DİZİNİ

|                                                                                                        | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Tablo 2.1.</b> Farklı ülkelerde toplam elektrik enerjisi üretimi ve tüketimi<br>(2014 yılı ).....   | 3            |
| <b>Tablo 2.2.</b> Elektrikli ev aletlerinin elektrik enerjisi tüketimleri.....                         | 5            |
| <b>Tablo 2.3.</b> Ev tipi elektrikli fırınların enerji verimlilik sınıfları.....                       | 7            |
| <b>Tablo 3.1.</b> Dünya fırın ihracatının ve ithalatının 2010-2014 yılları arasındaki<br>değişimi..... | 10           |
| <b>Tablo 3.2.</b> Türkiye’de fırın sektöründe ithalat ve ihracat değerleri.....                        | 13           |
| <b>Tablo 6.1.</b> İnfrared spektral bölgeleri.....                                                     | 24           |
| <b>Tablo 8.1.</b> Hammaddede uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler.....                          | 34           |
| <b>Tablo 9.1.</b> Margarin-et suyu karışımı ve gıda kalıntısı ön analiz<br>sonuçları.....              | 44           |
| <b>Tablo 9.2.</b> Başlangıç maddelerinin elementel analiz sonuçları (Alındığı gibi)..                  | 44           |
| <b>Tablo 9.3.</b> Margarin ve et suyu karışımı TG ve dTG sonuçları.....                                | 47           |
| <b>Tablo 9.4.</b> Gıda kalıntısı TG ve dTG sonuçları.....                                              | 49           |
| <b>Tablo 9.5.</b> Gıda kalıntısı TG ve dTG sonuçları.....                                              | 51           |
| <b>Tablo 9.6.</b> Pirolitik çevrim simülasyonu TG ve dTG sonuçları.....                                | 53           |
| <b>Tablo 9.7.</b> Pirolitik çevrime ısıtma hızının etkisi.....                                         | 54           |
| <b>Tablo 9.8.</b> Pirolitik çevrime piroliz süresinin ve ısıtma hızının etkisi.....                    | 56           |
| <b>Tablo 9.9.</b> Pirolitik çevrime son sıcaklığın etkisi.....                                         | 57           |
| <b>Tablo 9.10.</b> Isıtma programlarının sonuçları.....                                                | 57           |
| <b>Tablo 9.11.</b> Farklı ısıtma programlarının pirolitik çevrime etkisi.....                          | 58           |

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 9.12.</b> Isıtma programlarının pirolitik çevrim sonucundaki             |    |
| enerji tüketimleri.....                                                           | 61 |
| <b>Tablo 9.13.</b> Margarin ve et suyu karışımının incelenmesinde kullanılan FTIR |    |
| çizelgesi.....                                                                    | 62 |
| <b>Tablo 9.14.</b> Gıda kalıntısı FTIR sonuçları.....                             | 72 |
| <b>Tablo 9.15.</b> Piroliz deney sonuçları.....                                   | 74 |
| <b>Tablo 9.16.</b> Gıda kalıntısının pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin   |    |
| elementel analiz sonuçları (Alındığı gibi).....                                   | 76 |
| <b>Tablo 9.17.</b> Hammaddenin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin FTIR    |    |
| sonuçları.....                                                                    | 77 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                     | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| <b>Şekil 2.1.</b> Enerji kaynaklarına göre elektrik enerjisi üretimi payları<br>(2014 yılı).....                                    | 4                   |
| <b>Şekil 2.2.</b> Elektrikli ev aletlerinin elektrik enerjisi tüketimleri.....                                                      | 5                   |
| <b>Şekil 2.3.</b> Ev tipi elektrikli fırınlar için enerji etiketi örneği.....                                                       | 6                   |
| <b>Şekil 3.1.</b> Dünyanın önde gelen beyaz eşya üretici firmalarının 2014 yılı<br>net satışları.....                               | 9                   |
| <b>Şekil 3.2.</b> Dünya fırın ihracatı (2014 yılı).....                                                                             | 10                  |
| <b>Şekil 3.3.</b> Dünya fırın ithalatı (2014 yılı).....                                                                             | 11                  |
| <b>Şekil 3.4.</b> Türkiye’de fırın üretiminin yıllık gelişimi.....                                                                  | 12                  |
| <b>Şekil 3.5.</b> Türkiye’de fırın satışlarının yıllık gelişimi.....                                                                | 13                  |
| <b>Şekil 3.6.</b> Fırın ihracatının dağılımı (2015 yılı).....                                                                       | 13                  |
| <b>Şekil 3.7.</b> Fırın ithalatının dağılımı (2015 yılı).....                                                                       | 14                  |
| <b>Şekil 3.8.</b> Fransa pazarındaki firmaların a) standart emayeli, b) katalitik,<br>c) pirolitik fırınlarının satış adetleri..... | 15                  |
| <b>Şekil 4.1.</b> Katalitik fırın emayesi.....                                                                                      | 16                  |
| <b>Şekil 4.2.</b> Pirolitik çevrim öncesi ve sonrası.....                                                                           | 17                  |
| <b>Şekil 4.3.</b> Pirolitik çevrim sonrası oluşan külün temizlenmesi.....                                                           | 18                  |
| <b>Şekil 6.1.</b> Termogravimetrik analiz cihazı.....                                                                               | 23                  |
| <b>Şekil 6.2.</b> Fourier dönüşümlü infrared spektrometresinin çalışma prensibi.....                                                | 25                  |
| <b>Şekil 6.3.</b> Kütle spektrometresinin şematik görünümü.....                                                                     | 27                  |
| <b>Şekil 8.1.</b> Hammadde olarak kullanılan gıda kalıntısı.....                                                                    | 33                  |
| <b>Şekil 8.2.</b> Farklı ısıtma hızlarında çeşitli ısıtma programları.....                                                          | 35                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 8.3.</b> Farklı piroliz sürelerinde ve farklı ısıtma hızlarında çeşitli ısıtma programları.....                                                                                                                                                                              | 36 |
| <b>Şekil 8.4.</b> Farklı piroliz son sıcaklığında çeşitli ısıtma programları.....                                                                                                                                                                                                     | 37 |
| <b>Şekil 8.5.</b> Farklı piroliz sürelerinde ısıtma programları.....                                                                                                                                                                                                                  | 37 |
| <b>Şekil 8.6.</b> Piroliz deney düzeneği.....                                                                                                                                                                                                                                         | 39 |
| <b>Şekil 9.1.</b> Margarin ve et suyu karışımının kalıntı oluşumu sırasında sıcaklık değerleri.....                                                                                                                                                                                   | 42 |
| <b>Şekil 9.2.</b> Pirolitik çevrim sırasında fırın içi sıcaklık değerleri.....                                                                                                                                                                                                        | 42 |
| <b>Şekil 9.3.</b> Hoover marka pirolitik fırın a) Pirolitik çevrim öncesi, b) Kirlilik oluşturulması, c) Pirolitik çevrim sonrası, d) Pirolitik çevrim sonrası manuel temizleme e) 2. pirolitik çevrim sonrası manuel temizleme, f) 3. pirolitik çevrim sonrası manuel temizleme..... | 43 |
| <b>Şekil 9.4.</b> Margarin ve et suyu karışımının ısıl bozunma TG eğrileri.....                                                                                                                                                                                                       | 46 |
| <b>Şekil 9.5.</b> Margarin ve et suyu karışımının ısıl bozunma dTG eğrileri.....                                                                                                                                                                                                      | 46 |
| <b>Şekil 9.6.</b> Gıda kalıntısı TG eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                                     | 48 |
| <b>Şekil 9.7.</b> Gıda kalıntısı dTG eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                                    | 48 |
| <b>Şekil 9.8.</b> Gıda kalıntısının ısıl bozunma TG ve dTG eğrileri (Isıtma hızı= 10°C/dk; Bekleme süresi 2 saat).....                                                                                                                                                                | 50 |
| <b>Şekil 9.9.</b> Pirolitik çevrim simulasyonu TG eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                       | 52 |
| <b>Şekil 9.10.</b> Pirolitik çevrim simulasyonu dTG eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                     | 52 |
| <b>Şekil 9.11.</b> Pirolitik çevrime ısıtma hızının etkisi.....                                                                                                                                                                                                                       | 54 |
| <b>Şekil 9.12.</b> Pirolitik çevrime piroliz süresinin ve ısıtma hızının etkisi; a) 10°C/dk, b) 20°C/dk.....                                                                                                                                                                          | 55 |
| <b>Şekil 9.13.</b> Pirolitik çevrime son sıcaklığın etkisi.....                                                                                                                                                                                                                       | 56 |
| <b>Şekil 9.14.</b> Farklı ısıtma programlarının pirolitik çevrime etkisi.....                                                                                                                                                                                                         | 58 |

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 9.15.</b> Isıtma programı 10'a göre pirolitik fırın a) Kirletilmiş hali,<br>b) Pirolitik çevrim sonrası c) 2. pirolitik çevrim sonrası,<br>d) 3. pirolitik çevrim sonrası.....  | 59 |
| <b>Şekil 9.16.</b> Isıtma programı 12'ye göre pirolitik fırın a) Kirletilmiş hali,<br>b) Pirolitik çevrim sonrası c) 2. pirolitik çevrim sonrası,<br>d) 3. pirolitik çevrim sonrası..... | 60 |
| <b>Şekil 9.17.</b> Isıtma programlarının pirolitik çevrim sırasındaki<br>enerji tüketimleri.....                                                                                         | 61 |
| <b>Şekil 9.18.</b> Margarin ve et suyu karışımının ısıl bozunma sırasındaki<br>3 boyutlu FT-IR spekturumu (Isıtma hızı=10°C/dakika).....                                                 | 62 |
| <b>Şekil 9.19.</b> Margarin ve et suyu karışımının ısıl bozunması sırasında<br>açığa çıkan uçucu maddeler.....                                                                           | 63 |
| <b>Şekil 9.20.</b> Gıda kalıntısı ısıl bozunma 3 boyutlu FT-IR spekturumu<br>(Isıtma hızı=10°C/dakika).....                                                                              | 64 |
| <b>Şekil 9.21.</b> Gıda kalıntısının ısıl bozunma sırasında açığa çıkan<br>uçucu maddeler (Isıtma hızı=10°C/dakika).....                                                                 | 65 |
| <b>Şekil 9.22.</b> Gıda kalıntısının piroliz sırasındaki 3 boyutlu FT-IR spekturumu<br>(Fırın merkez sıcaklığı esas alındığında).....                                                    | 66 |
| <b>Şekil 9.23.</b> Gıda kalıntısının piroliz sırasındaki açığa çıkan uçucu maddeler<br>(Fırın merkez sıcaklığı esas alındığında).....                                                    | 66 |
| <b>Şekil 9.24.</b> Margarin ve et suyu karışımının ısıl bozunma MS sonuçları<br>(Isıtma hızı=10°C/dakika).....                                                                           | 68 |
| <b>Şekil 9.25.</b> Gıda kalıntısının ısıl bozunma MS sonuçları<br>(Isıtma hızı=10°C/dakika).....                                                                                         | 69 |

|                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 9.26.</b> Gıda kalıntısının piroliz sırasındaki MS sonuçları<br>(Fırın merkez sıcaklığı esas alındığında).....                                                                              | 70 |
| <b>Şekil 9.27.</b> Gıda kalıntısının FTIR spektrumu.....                                                                                                                                             | 71 |
| <b>Şekil 9.28.</b> Temiz emayenin SEM görüntüsü ve EDX analizi (500X).....                                                                                                                           | 73 |
| <b>Şekil 9.29.</b> Kirli emayenin SEM görüntüsü ve EDX analizi (500X).....                                                                                                                           | 73 |
| <b>Şekil 9.30.</b> Su ortamında pirolitik çevrim a) Kirletilmiş hali, b) Fırının<br>tabanına konulan su, c) Pirolitik çevrim sonrası.....                                                            | 75 |
| <b>Şekil 9.31.</b> Piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları a) statik b) su<br>ortamında.....                                                                                                      | 77 |
| <b>Şekil 9.32.</b> Piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (500X)<br>a) Statik piroliz sonucu emaye üzerindeki kalıntı b) Su<br>ortamında piroliz sonucu emaye üzerindeki kalıntı..... | 78 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                |                                                                      |
|----------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>GWh</b>     | : Gigawatt saat                                                      |
| <b>kWh</b>     | :Kilowatt saat                                                       |
| <b>µm</b>      | :Mikrometre                                                          |
| <b>Hz</b>      | : Hertz                                                              |
| <b>eV</b>      | : Elektronvolt                                                       |
| <b>ASTM</b>    | : American Society for Testing and Materials                         |
| <b>TGA</b>     | :Termogravimetrik Analiz                                             |
| <b>DTG</b>     | :Diferansiyel Termogravimetrik Analiz                                |
| <b>FT-IR</b>   | : Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi                          |
| <b>MS</b>      | : Kütle Spektroskopisi                                               |
| <b>SEM-EDX</b> | :Taramalı Elektron Mikroskobu- Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi |

## 1. GİRİŞ

Günümüzde enerji talebinin ve tüketiminin hızla artması enerji, çevre ve iklim değişiklikleriyle ilgili sorunları giderek ön plana çıkarmaktadır. Enerji tasarrufu ve enerji verimliliği sayesinde çevresel koruma sağlanmakta olup, bunun sonucunda küresel ısınma azaltılmaktadır. Dünyada enerji tüketiminin büyük kısmını hanelerin günlük yaşamları için kullandıkları aydınlatma, pişirme, ısıtma ve elektrikli ev aletleri gibi cihazlar oluşturmaktadır [1]. Giderek artan enerji tüketimini karşılamanın en etkili yollarından biri, enerjiyi verimli şekilde tüketen enerji dostu sistemler geliştirmektir. Bu nedenle ülkemizde Sanayi ve Ticaret Bakanlığı tarafından “Ev tipi fırınların ve aspiratörlerin enerji etiketlemesine dair tebliğ” yayınlanmış ve ev tipi fırın ve aspiratör üreticileri ürünlerinin enerji etiketlerini bu tebliğe göre düzenleyerek enerji verimliliğini arttırmaya yönelik çalışmalara başlamışlardır.

Ev tipi araç ve gereçlerin enerji tüketimleri incelendiğinde aydınlatmanın (eski tip) en büyük paya sahip olduğu, fırınların ise dördüncü sırada yer aldığı görülmektedir [2]. Fırınların pazar payları dikkate alındığında son yıllarda ankastre fırınların kullanımının arttığı görülmektedir [3]. Ankastre fırın sektörü fırın çeşitliliğine göre ankastre (standart emayeli), katalitik ve pirolitik fırın olmak üzere 3 kısımda incelenebilir. Katalitik ve pirolitik fırınlar kendi kendini temizleme özellikleri ile son yıllarda dikkat çekmektedirler.

Katalitik fırında, katalitik emaye ile kaplanan fırın duvarları sayesinde yağ ve kirler emaye yüzey tarafından emilmekte ve normal pişirme sırasında sıcaklık nedeniyle emilen yağ ve kirler yanarak fırın temizliği sağlanmaktadır [4]. Pirolitik fırında ise biriken yağ ve kirler 400-500°C’lik yüksek sıcaklıkta uygulanan pirolitik çevrim ile temizlenmektedir [5].

Piroliz organik maddelerin oksijen/hava içermeyen bir ortamda belirli bir sıcaklığa ısıtılarak bozundurulması sonucu katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır [6].

Bu çalışmada, farklı sıcaklık ve ısıtma hızları ile pirolitik çevrim boyunca gıda kalıntısının ısıl davranışları incelenerek ankastre fırına uygulanabilecek yeni sıcaklık algoritmasının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada margarin ve et suyu karışımından elde edilen gıda kalıntısı hammadde olarak kullanılmıştır. Pirolitik ankastre fırının pirolitik çevrim sırasındaki temizleme etkinliğinin geliştirilmesi ve

enerji tüketiminin azaltılması amacıyla termogravimetrik analiz cihazında çeşitli ısıtma programları denenmiş ve pirolitik fırın için yeni sıcaklık algoritması geliştirilmiştir. Ayrıca, pirolitik çevrim sırasında ortamda su bulunması durumunda temizlik etkinliğinin araştırılması amacıyla su ortamında piroliz çalışmaları yapılmıştır. Hammadde olan gıda kalıntısına ve piroliz sonucunda elde edilen katı ürünlere farklı karakterizasyon teknikleri uygulanarak ürün özellikleri belirlenmiştir.

Yapılmış olan yüksek lisans tez çalışması Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren Doruk Ev Gereçleri San. ve Tic. Ltd. Şti. firması ile birlikte yürütülmüştür. Doruk Ev Gereçleri, 2006 yılında Avrupa'nın 6 büyük beyaz eşya üreticisinden biri olan İtalyan Candy Hoover Grup bünyesine katılarak, grup organizasyonunda Mutfak Gereçleri İş Sektörü'nde pişirici cihazların tasarımı, geliştirilmesi ve üretimi alanında faaliyet göstermektedir. Fransa ve Türkiye'de üretim tesisi, İtalya'da akredite laboratuvarı bulunan Candy grubun geliştirdiği tüm çözümler Eskişehir, Fransa ve İtalya' da test edilerek doğrulanmaktadır.

## 2. ENERJİ

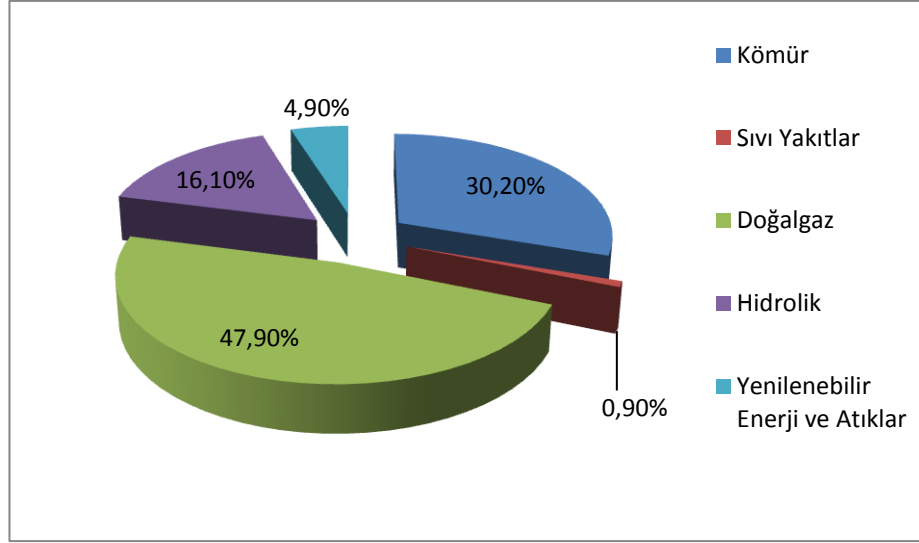
Dünyada teknolojinin ilerlemesi, sanayileşme ve nüfus artışına paralel olarak enerji tüketimi hızla artmakta ve çevresel sorunlar 21. yüzyılın en büyük sorunu haline gelmektedir. Yapılan araştırmalara göre dünyada enerji tüketiminin 2010 yılından 2030 yılına kadar % 33 oranında artacağı tahmin edilmektedir [7]. 2014 yılında Avrupa Birliği ülkelerinde toplam enerji tüketimi 2.706.679 GWh iken toplam enerji üretimi ise 3.190.681 GWh'dir [8,9]. Tablo 2.1'de 2014 yılında çeşitli ülkelerdeki toplam elektrik enerjisi üretim ve tüketim değerleri görülmektedir. Bu verilere göre 2014 yılında en fazla elektrik enerjisi üreten ülke Çin olup; Türkiye'de ise üretim değeri 251.963 GWh'dir [10,11]. Çin Halk Cumhuriyeti 2014 yılında en fazla elektrik enerjisi tüketmiştir [12]. Türkiye' de ise elektrik enerjisi tüketim değeri 207.375 GWh'dir [13].

**Tablo 2.1.** Farklı ülkelerde toplam elektrik enerjisi üretimi ve tüketimi (2014 yılı).

| Ülkeler    | Toplam Elektrik Enerjisi Üretimi (GWh) | Toplam Elektrik Enerjisi Tüketimi (GWh) |
|------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Çin        | 5.388.000                              | 5.067.000                               |
| ABD        | 4.103.000                              | 3.913.000                               |
| Hindistan  | 1.218.000                              | 973.000                                 |
| Rusya      | 1.006.000                              | 891.000                                 |
| Japonya    | 980.000                                | 934.000                                 |
| Kanada     | 633.000                                | 528.000                                 |
| Almanya    | 591.000                                | 533.000                                 |
| Brezilya   | 577.000                                | 518.000                                 |
| Fransa     | 534.000                                | 431.000                                 |
| Güney Kore | 513.000                                | 495.000                                 |
| İngiltere  | 317.000                                | 309.000                                 |
| Türkiye    | 251.963                                | 207.375                                 |

**Kaynak:** [http://www.eia.gov/beta/international/rankings/#?product=2-12&cy=2014&pid=2&aid=12&tl\\_id=12-A&tl\\_type=a](http://www.eia.gov/beta/international/rankings/#?product=2-12&cy=2014&pid=2&aid=12&tl_id=12-A&tl_type=a) (Erişim tarihi: 26.12.2016), [http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab\\_id=1578](http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=1578) (Erişim tarihi: 26.12.2016).

Şekil 2.1'de 2014 yılında ülkemizdeki enerji kaynaklarına göre elektrik enerjisi üretim payları görülmektedir. Buna göre en fazla elektrik enerjisi üretimi sırasıyla doğalgaz ve kömür kaynaklarından sağlanmaktadır [11].



**Şekil 2.1.** *Enerji kaynaklarına göre elektrik enerjisi üretimi payları (2014 yılı).*

**Kaynak:** [http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab\\_id=1578](http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=1578)

(Erişim tarihi: 26.12.2016).

Elektrik enerjisi üretimi için kullanılan fosil yakıtlar, sera gazı emisyonlarının en önemli nedenlerinden biridir [14]. Atmosferdeki sera gazı emisyonlarının birikimi, ozon tabakasının tahrip olmasına ve dolayısıyla küresel ısınma ile hava ve su kirliliğine neden olmaktadır [15].

Elektrik enerjisi kullanımının zararlı etkilerini azaltmak için enerji tüketiminin mümkün olan en az seviyede tutulması, enerjinin tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Böylece, tüm dünyadaki elektrik tüketimi azaltılabilir ve elektrik üretiminin çevre üzerindeki olumsuz etkileri en aza indirilebilir.

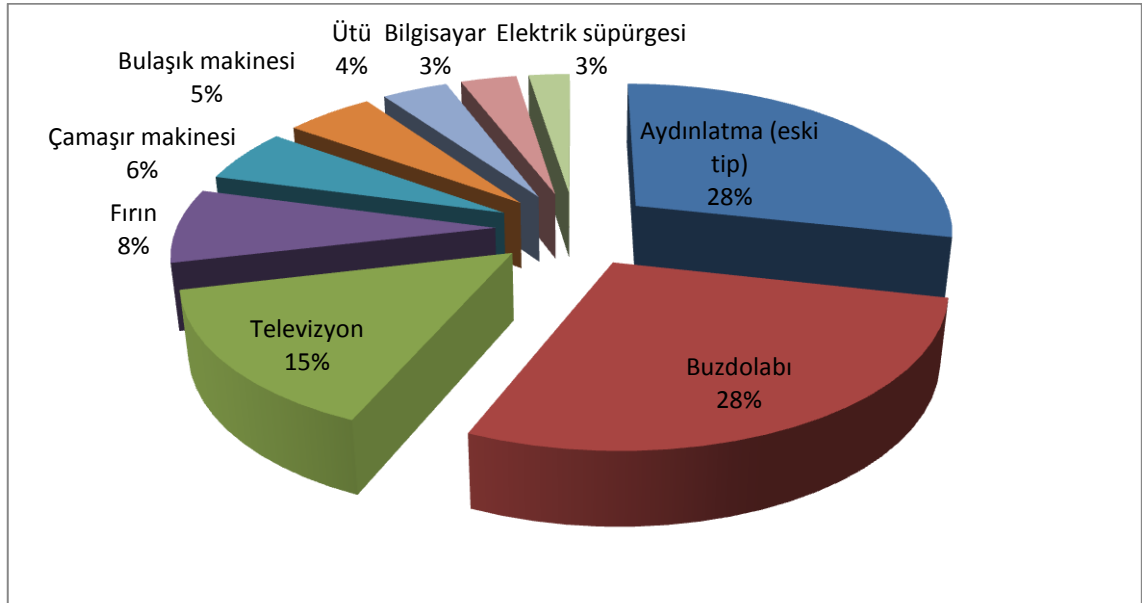
Buzdolabı, bulaşık makinesi, çamaşır makinesi, fırın vb. gibi aletler evlerimizdeki en önemli elektrik enerjisi tüketen cihazlardır ve bu nedenle enerjiyi verimli şekilde kullanan enerji dostu sistemler geliştirmek önemlidir.

Türkiye’de iki çocuklu dört kişilik bir ailenin yıllık ortalama elektrik tüketimi 3036 kWh’dir. Evlerimizde tükettiğimiz elektrik enerjisinin yıllık tüketim miktarları Tablo 2.2’de, yüzde olarak dağılımı Şekil 2.2’de verilmiştir [2].

**Tablo 2.2.** Elektrikli ev aletlerinin elektrik enerjisi tüketimleri.

| Cihaz                 | Yıllık Tüketim (kWh) |
|-----------------------|----------------------|
| Aydınlatma (eski tip) | 864                  |
| Buzdolabı             | 848                  |
| Televizyon            | 453                  |
| Fırın                 | 240                  |
| Çamaşır makinesi      | 174                  |
| Bulaşık makinesi      | 160                  |
| Ütü                   | 120                  |
| Bilgisayar            | 102                  |
| Elektrik süpürgesi    | 75                   |
| <b>Toplam</b>         | <b>3036</b>          |

**Kaynak:** <http://www.teias.gov.tr/> (Erişim tarihi: 26.12.2016).



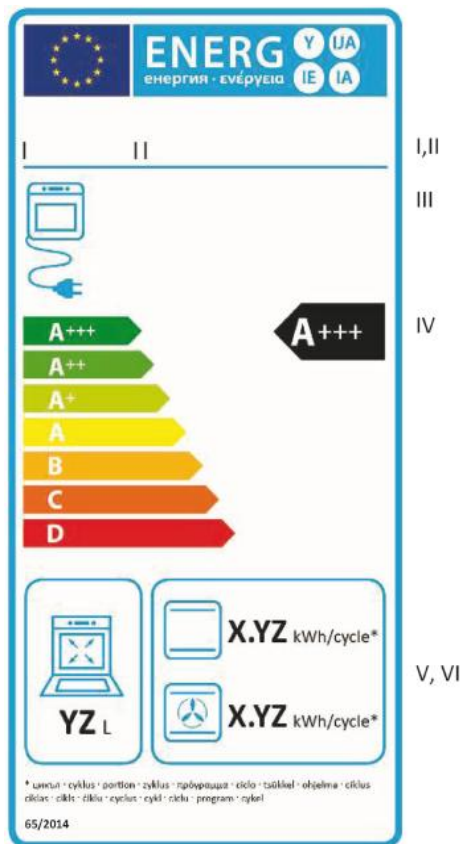
**Şekil 2.2.** Elektrikli ev aletlerinin elektrik enerjisi tüketimleri.

**Kaynak:** <http://www.teias.gov.tr/> (Erişim tarihi: 26.12.2016).

Tablo 2.2 ve Şekil 2.2 incelendiğinde en fazla enerji tüketen cihazların buzdolabı ve eski tip aydınlatma olduğu; fırının ise enerji tüketiminde dördüncü sırada yer aldığı görülmektedir.

Buna göre etikette yer alacak bilgiler şu şekildedir;

- I. Üreticinin adı veya ticari markası,
- II. Üreticinin model tanımı,
- III. Ev tipi fırının enerji kaynağı (elektrikli veya gazlı),
- IV. Cihazın enerji verimliliği sınıfı,
- V. Bölmenin kullanılabilir hacmi,
- VI. Bölmenin konvansiyonel yöntemle ve mümkünse cebri hava konveksiyonu yoluyla gerçekleştirdiği ısıtma işlevleri için kWh/çevrim (elektrik tüketimi) cinsinden ifade edilen, döngü başına düşen elektrik tüketimi (EC<sub>elektrik kavite</sub>).



**Kaynak:** <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/01/20150114-12.htm>  
(Erişim tarihi: 26.12.2016).

Ev tipi elektrikli fırının enerji verimlilik sınıfları Tablo 2.3’te verilmektedir.

**Tablo 2.3.** *Ev tipi elektrikli fırınların enerji verimlilik sınıfları*

| Enerji Verimliliği Sınıfı | Enerji Verimliliği Endeksi ( $EEI_{kavite}$ ) |
|---------------------------|-----------------------------------------------|
| A+++ (en verimli)         | $EEI_{kavite} < 45$                           |
| A++                       | $45 \leq EEI_{kavite} < 62$                   |
| A+                        | $62 \leq EEI_{kavite} < 82$                   |
| A                         | $82 \leq EEI_{kavite} < 107$                  |
| B                         | $107 \leq EEI_{kavite} < 132$                 |
| C                         | $132 \leq EEI_{kavite} < 159$                 |
| D (en verimsiz)           | $EEI_{kavite} \geq 159$                       |

**Kaynak:** <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/01/20150114-12.htm> (Erişim tarihi: 26.12.2016).

Tablo 2.3’e göre ev tipi elektrikli fırınların en verimli enerji sınıfı A+++ , en verimsiz enerji sınıfı ise D sınıfıdır. Bu enerji sınıfları enerji verimliliği endeksine göre belirlenmektedir. Ev tipi fırının her bölmesi için enerji verimliliği endeksi ( $EEI_{kavite}$ ) aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır:

$$EEI_{kavite} = \frac{EC \text{ elektrik kavitesi}}{SEC \text{ elektrik kavitesi}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$SEC \text{ elektrik kavitesi} = 0,0042 \times V + 0,55 \text{ (kWh)} \quad (2.2)$$

$EEI_{kavite}$  ; ev tipi fırının her bir bölmesi için enerji verimlilik endeksidir.

$SEC_{\text{elektrik kavitesi}}$  ; bir döngü esnasında ev tipi elektrikli fırının bölmesindeki standart yükü ısıtmak için gereken standart enerji tüketimidir, kWh ile ifade edilir.

$EC_{\text{elektrik kavitesi}}$  ; bir döngü esnasında ev tipi elektrikli fırının bölmesindeki standart yükü ısıtmak için gereken enerji tüketimidir, kWh ile ifade edilir.

$V$  ; ev tipi fırının bölmesinin litre (L) cinsinden ifade edilen hacmidir [16].

### 3. BEYAZ EŞYA SEKTÖRÜ

Dayanıklı tüketim mallarının alt sektörleri içinde yer alan beyaz eşya sektörü çok sayıda ve çeşitli ürün yelpazesine sahiptir [17]. Bu ürünlerin başlıcaları; buzdolabı, çamaşır, bulaşık makinası, fırın, ocak, süpürge gibi temel ürünler ve tost makinası, robot, blender, mikser gibi küçük ev aletleri ayrıca derin dondurucu, klima, şofben ve su arıtma cihazı gibi ürünlerdir [18].

#### 3.1. Dünya’da Beyaz Eşya Sektörü

Beyaz eşyada kullanılan teknolojinin belli bir seviyeye gelmesi, gelişmekte olan ülkelerin bu teknolojiyi lisans yoluyla edinmesi aynı zamanda gelişmekte olan ülkelere beyaz eşya talebinin artması ile birlikte beyaz eşya üretimi gelişmiş ülkelere gelişmekte olan ülkelere doğru kaymaya başlamıştır. Örneğin sektörde Batı Avrupa lider konumundayken, son zamanlarda bu liderliğini Güney Avrupa ülkeleri almıştır. Amerika kıtasında ise üretim Latin Amerika ülkelerine doğru kaymaya başlamıştır.

Dünyada beyaz eşya üreticisi şirketler genel olarak üçe ayrılmaktadır. Bunlardan ilki uluslararası şirketlerdir ve bu şirketler tüm dünyada üretim yaparak satmaktadırlar. İkinci gruptaki şirketler ise bölgesel şirketlerdir. Bunlar kendi ülkelerinin yanında yakın bölgede olan diğer ülkelere de ürünlerini pazarlamakta ve üretim yapmaktadırlar. Üçüncü grubu ise yerel şirketler oluşturmaktadır ve bu şirketler tek bir ülkede üretim yapmakta ve ağırlıklı olarak kendi ülkelerinin pazarına hitap etmektedirler [18].

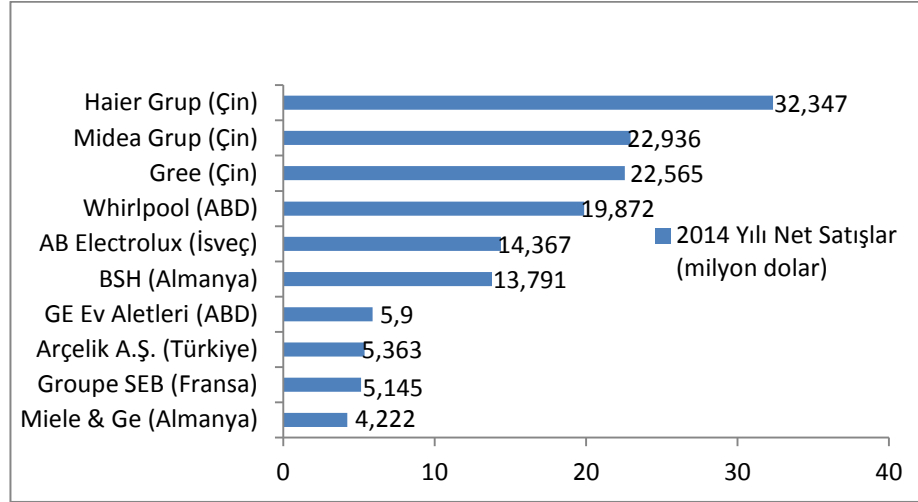
Uluslararası şirketlere örnek olarak Whirlpool-Philips, General Electric-Hot Point, Bosch-Siemens, Ariston-Merloni, Electrolux-AEG, ulusal şirketlere ise örnek olarak ülkemizden Arçelik, Fransa’dan Thompson, İngiltere’den Lec verilebilir [17].

Dünya beyaz eşya pazarının büyüklüğünün 2014 yılında % 2,4 artışla 185 milyar dolar olduğu düşünülmektedir. Çin, dünyanın en büyük beyaz eşya üreticisi iken, Türkiye dünyanın ikinci, Avrupa’nın ise en büyük beyaz eşya üreticisidir.

Küresel beyaz eşya satışı 2015 yılında % 3,4 artışla 395 milyon adet iken, 2017 yılına kadar 430 milyon satış adedine ulaşması beklenmektedir.

Whirlpool firması üretim ve kapasite bakımından dünyada ilk sırada yer almaktadır. Avrupa pazarına bakıldığında bu sıralama BSH, Whirlpool ve Electrolux şeklindedir.

Şekil 3.1’de 2014 yılı itibarıyla beyaz eşya üreticilerinin net satış miktarları görülmektedir. Bu kapsamda net satışlar bazında yapılan değerlendirmeye göre, dünya sıralamasında ilk üç firmanın Çin menşeli olduğu görülmektedir [3].

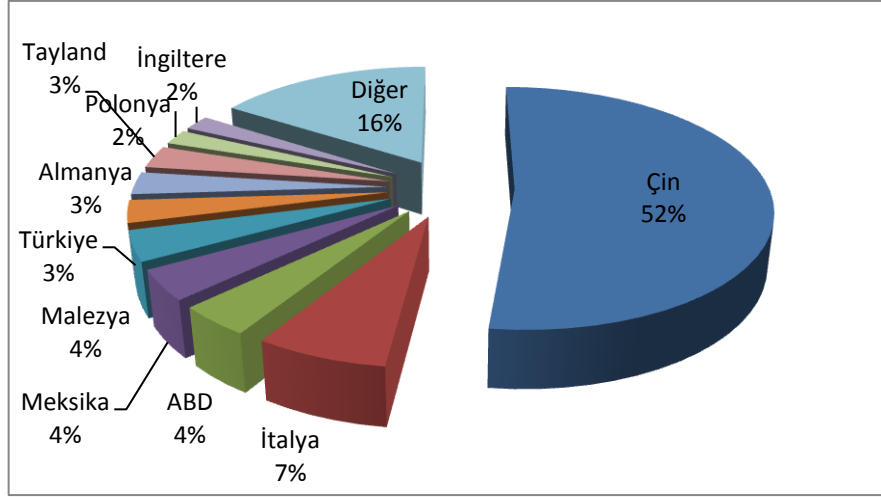


**Şekil 3.1.** Dünyanın önde gelen beyaz eşya üretici firmalarının 2014 yılı net satışları.

**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 8.

### 3.1.1. Dünya’da fırın sektörü

Pişirme grubu ürünleri beyaz eşya sektöründe çok önemli bir yere sahiptir ve bu ürünlerin dünya pazarındaki durumu incelendiğinde; 2014 yılında dünya fırın ihracatı 10,2 milyar dolar düzeyinde gerçekleştiği görülmektedir. Çin, dünya fırın ihracatının yarısını karşılarken, Türkiye ise fırın ihracatında dünyada altıncı sırada yer almaktadır (Şekil 3.2) [3].



**Şekil 3.2.** Dünya fırın ihracatı (2014 yılı).

**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 11.

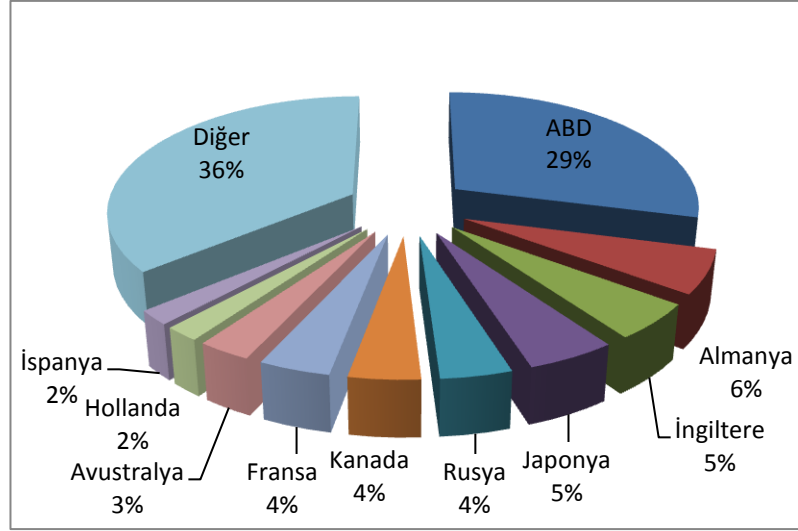
2010-2014 yılları arasındaki fırın ihracat değişimlerine bakıldığında en fazla değişimin ABD’ de olduğu, ABD’ den sonra ise en fazla değişimin % 8 oranında Türkiye’ de gerçekleştiği görülmektedir. Fırın ithalat değişimlerine bakıldığında ise Almanya’ da en fazla değişimin olduğu görülmektedir.

Dünya fırın ithalatı verileri incelendiğinde de ABD ilk sırada bulunmaktadır [3].

**Tablo 3.1.** Dünya fırın ihracatının ve ithalatının 2010-2014 yılları arasındaki değişimi.

| Dünya Fırın İhracatı Değişimi |                 | Dünya Fırın İthalatı Değişimi |                 |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| Ülke                          | 2010 – 2014 (%) | Ülke                          | 2010 – 2014 (%) |
| ABD                           | 8,3             | Almanya                       | 10,4            |
| Türkiye                       | 8,0             | Rusya                         | 9,3             |
| Çin                           | 7,8             | ABD                           | 5,5             |
| Meksika                       | 6,0             | Kanada                        | 5,4             |
| Almanya                       | 6,0             | Avustralya                    | 5,2             |
| İngiltere                     | 4,3             | Hollanda                      | 4,9             |
| Malezya                       | 1,9             | İngiltere                     | 4,3             |
| Polonya                       | 0,2             | Japonya                       | 2,9             |
| İtalya                        | 0,2             | Fransa                        | 1,3             |
| Tayland                       | -9,6            | İspanya                       | 0,8             |
| Diğer                         | -0,6            | Diğer                         | 5,0             |
| <b>Toplam</b>                 | <b>4,5</b>      | <b>Toplam</b>                 | <b>5,2</b>      |

**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 11.



**Şekil 3.3.** Dünya fırın ithalatı (2014 yılı).  
**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 11.

### 3.2. Türkiye’de Beyaz Eşya Sektörü

Ülkemizde beyaz eşya sektörüne ilişkin ilk üretim montaj sanayine dayalı olarak 1955 yılında gerçekleştirilmiştir. 1963 yılında ise ilk yerli fırın üretimi yapılmıştır [3].

Türkiye’de beyaz eşya sektöründe 1980’li yıllara kadar sadece birkaç firma faaliyet göstermiştir. Sektörün gelişmeme nedeni ileri teknoloji ve kalifiye eleman eksikliği, tüketicinin alım gücünün düşüklüğü, pazar ekonomisi kavramının yerleşmemiş olması ve bu sebeple yabancı sermayenin gelemeyişidir.

24 Ocak 1980 Ekonomik İstikrar Tedbirlerinden sonra serbest pazar ekonomisine geçilmiş ve bu nedenle yabancı firmalar pazara yatırım yapmaya başlamışlardır. Ayrıca, 9 Ağustos 1989 kararları ile Gümrük Vergisi ve fonlardaki düşüş ile ithal mallara olan talep artmıştır. Ayrıca, bu kararlarla birlikte birçok yeni yabancı firma pazara girmiştir. Yerli firmaların bazıları pazara giren yabancı firmalarla ilişkiler kurmuş ve böylece teknoloji transfer etmişlerdir. Bu sayede günümüzde yerli firmalar uluslararası şirketlerle rekabet edebilecek kalite ve teknoloji düzeyine ulaşmışlardır [17].

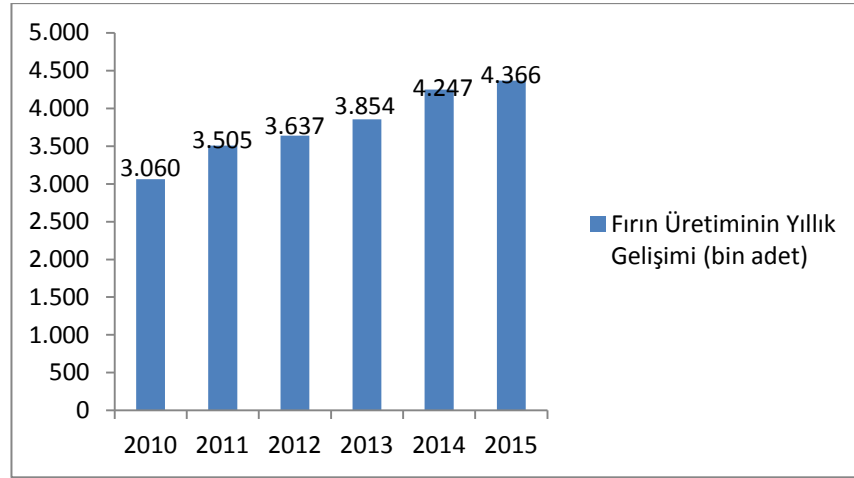
Ülkemizde beyaz eşya sektöründe yerli sermayeli olarak Arçelik A.Ş. (Arçelik, Beko, Altus ve Aygaz) ve Vestel A.Ş.; yabancı sermayeli olarak da Alman BSH (Bosch-Siemens-Profilo), İtalyan Indesit, Ariston ve Candy şirketleri yerleşik tesisleriyle üretim yapmaktadır. Bu şirketler iç piyasa talebinin yaklaşık % 90’ını karşılamaktadır.

Sektörün imalatı daha çok Marmara, Ege ve Orta Anadolu’da yoğunlaşmıştır. Başlıca fabrikalar İstanbul, Tekirdağ, Manisa, Eskişehir, Bolu, Bursa, İzmir, Ankara, Kocaeli, Yalova, Kayseri, Konya ve Bilecik’te bulunmaktadır [18].

Bayaz eşya sektöründe 2015 yılında 3 milyar dolarlık ihracat gerçekleştirmiştir. Sektörde üretimin %75’i yaklaşık 150 ülkeye ihraç edilmektedir ve sektörün en önemli ihraç pazarı AB ülkeleridir [3].

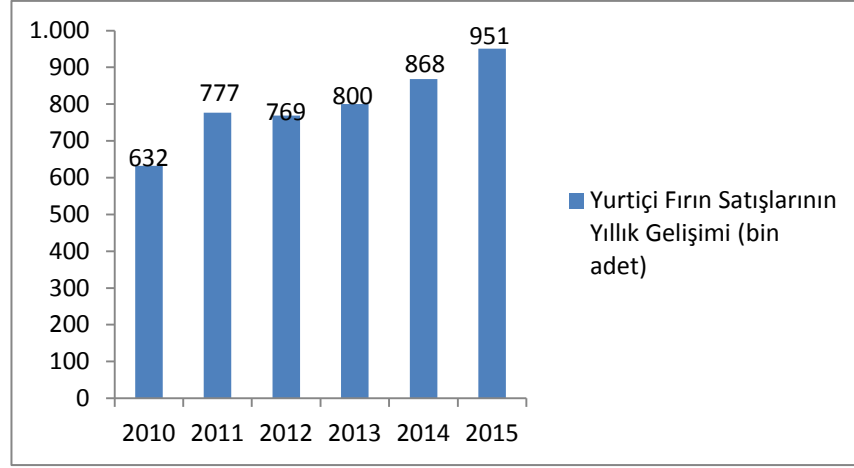
### 3.2.1. Türkiye’de fırın sektörü

Ev tipi fırınlar beyaz eşya sektöründe önemli bir yeri kapsamaktadır. Şekil 3.4’e göre 2015 yılında Türkiye’de fırın üretimi bir önceki yıla göre % 2,8 artarak 4,365 milyon adede ulaşmıştır. Bu üretimin yaklaşık 950.000 adedi Türkiye pazarında tüketilirken, kalan ise İngiltere başta olmak üzere farklı ülkelere ihraç edilmiştir (Şekil 3.5,3.6).



**Şekil 3.4.** Türkiye’de fırın üretiminin yıllık gelişimi.

**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 15.



**Şekil 3.5.** Türkiye’de fırın satışlarının yıllık gelişimi.

**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 24.

2015 yılındaki fırın ihracatı bir önceki yıla göre % 0,2 azalarak yaklaşık 3 milyon 460 bin adet, ithalat da % 11,8 azalarak yaklaşık 61 bin adede ulaşmıştır (Tablo 3.2).

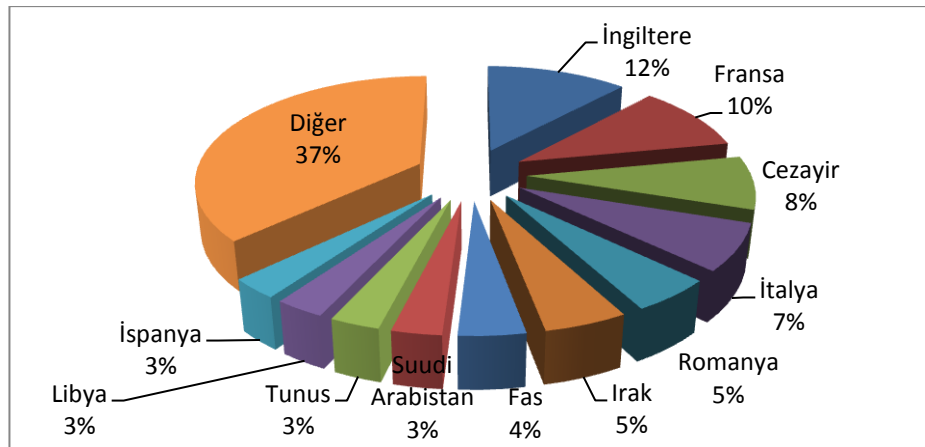
Fırın sektörü genelinde 2015 yılı verilerine göre ihracatta ilk sırada İngiltere bulunurken, ayrıca fırın ihracatında AB ülkeleri dışında Cezayir ve onu izleyen Ortadoğu ülkeleri göze çarpmaktadır (Şekil 3.6).

2015 yılında Türkiye’nin ihracatı fırında 282 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir.

**Tablo 3.2.** Türkiye’de fırın sektöründe ithalat ve ihracat değerleri.

| 2015  | İhracat (Adet) | Yıllık Değişim (%) | İthalat (Adet) | Yıllık Değişim (%) |
|-------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| Fırın | 3.459.846      | -0,2               | 61,787         | -11,8              |

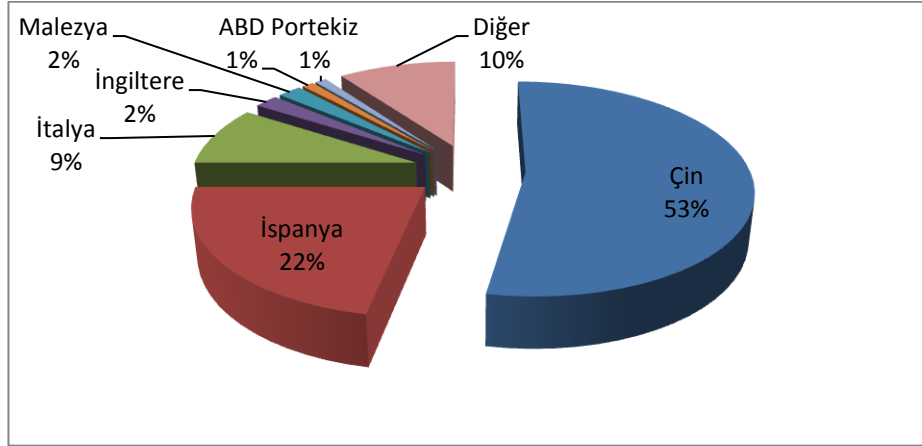
**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 28.



**Şekil 3.6.** Fırın ihracatının dağılımı (2015 yılı).

**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 32.

Fırın sektöründe Türkiye'nin en yüksek ithalat gerçekleştirdiği ülkeler % 53 ile Çin ve % 22 ile İspanya'dır (Şekil 3.7). Çin'in bu üstünlüğü dünya genelinde en büyük mikrodalga fırını üreticisi olmasından kaynaklanmaktadır [3].



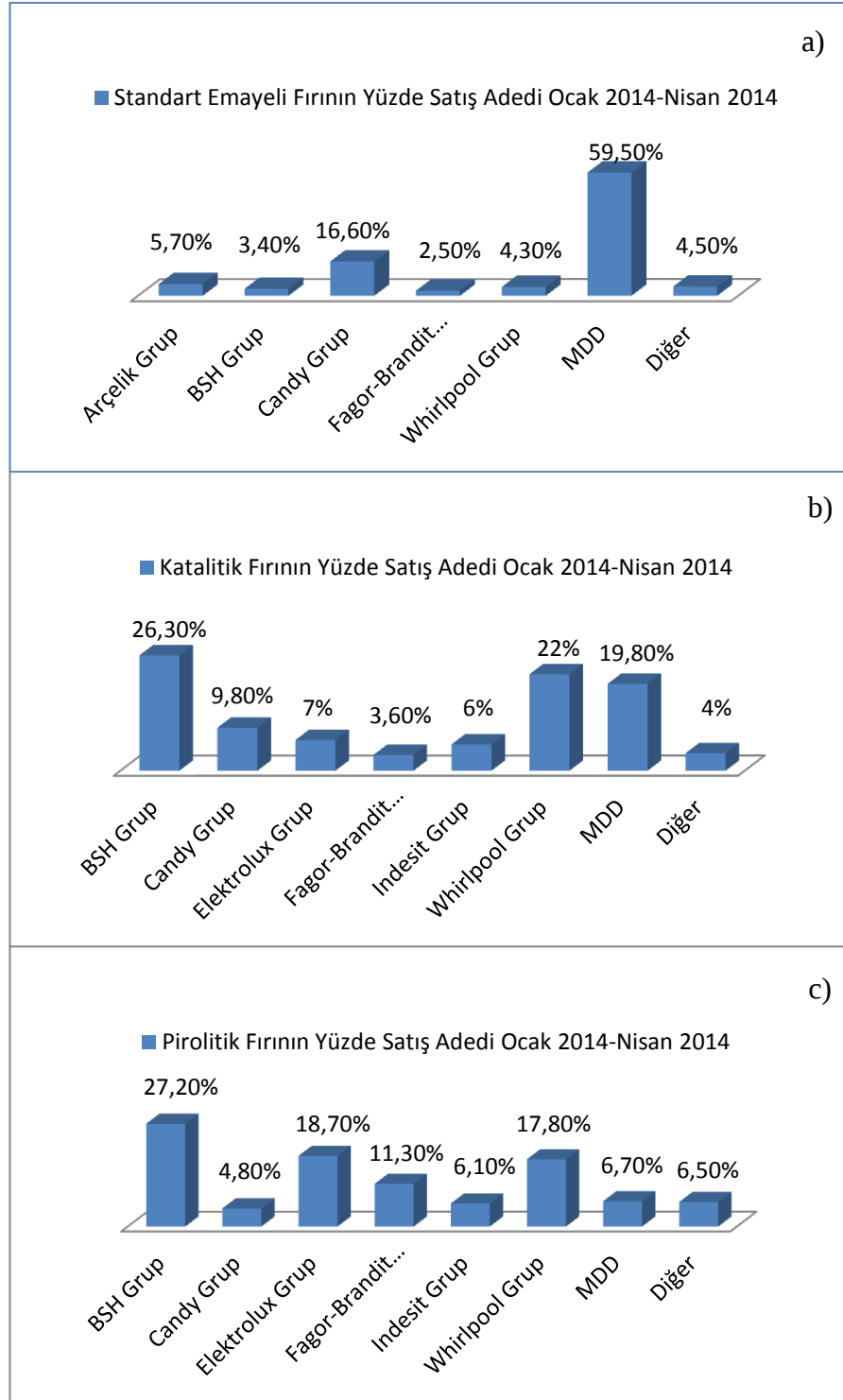
**Şekil 3.7.** Fırın ithalatının dağılımı (2015 yılı).

**Kaynak:** Öztürk, 2016, s. 34.

Fırın sektörü fırın çeşitliliğine göre ankastre fırın, katalitik fırın ve pirolitik fırın olmak üzere 3 kısımda incelenebilir.

Pirolitik fırın pazarını temsil eden ülkeler özellikle Fransa, Belçika ve İsviçre başta olmak üzere tüm Avrupa'yı kapsamaktadır. Şekil 3.8'de Fransa pazarındaki firmaların ankastre (standart emayeli), katalitik ve pirolitik fırınlarının satış adetleri görülmektedir.

Şekil 3.8 incelendiğinde Fransa'da katalitik ve pirolitik fırın için en yüksek satış adedinin BSH Grubu'na ait olduğu görülmektedir [19]. Pirolitik fırınlar kendi kendini temizleme özellikleri nedeniyle son yıllarda çok dikkat çekmektedirler ve verilere göre Fransa'da pirolitik fırınların satış değerlerinin diğer fırınlara göre daha fazla olduğu görülmektedir.



**Şekil 3.8.** Fransa pazarındaki firmaların a) standart emayeli, b) katalitik, c) pirolitik fırınlarının satış adetleri.

**Kaynak:** GFK Grup, 2013.

#### 4. KENDİ KENDİNİ TEMİZLEYEN FIRINLAR

Kendi kendini temizleme özelliğine sahip fırınlar, herhangi bir kimyasal temizleyici kullanmadan pişirme artıklarını yüksek sıcaklıklarda yakarak temizlik sağlamalarıyla son zamanlarda dikkat çekmektedirler.

Kendi kendini temizleme özelliğine sahip fırınlar katalitik ve pirolitik olmak üzere iki çeşittir [5].

##### 4.1. Katalitik Fırın

Katalitik fırında, katalitik emaye ile kaplanan fırın duvarları sayesinde yağ ve kirler emaye yüzey tarafından emilmekte ve normal pişirme sırasında fırın içindeki sıcaklık nedeniyle yanmaktadır. Böylece katalitik fırınlarda temizlik kolay olmakla birlikte pişen yemeğin kokusu önemli ölçüde azalmaktadır [4].

Katalitik kendi kendini temizleyen fırın duvarlarında genellikle seryum (IV) oksit, bakır, vanadyum, bizmut, molibden, mangan, demir, nikel, kalay, niyobyum, krom, tungsten, renyum, platin, kobalt ve bunların oksitleri ya tek başlarına ya da bunların karışımları olarak kullanılmaktadır [20,21]. Şekil 4.1’de katalitik fırının emayesi görülmektedir.



**Şekil 4.1.** Katalitik fırın emayesi.

**Kaynak:** <http://ecofreshovencleaning.co.uk/self-cleaning-oven-help/>  
(Erişim tarihi: 26.12.2016).

Bu tip fırınlarda katalitik kaplamaların zamanla (genellikle 2-3 yılda bir) değiştirilmesi gerekmektedir [22]. Bu da katalitik fırınların en büyük dezavantajıdır.

#### 4.2. Pirolitik Fırın

Kendi kendini temizleme özelliğine sahip pirolitik fırınlarda, fırında biriken kirlerin ve yağların organik kısmını yakmak amacıyla yüksek sıcaklık ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) ve uzun çevrim süresi (1-3 saat) uygulanır ve çevrim sonrası kolayca silinebilen tozlara dönüştürülür. Bununla birlikte, temizleme işlemi için kullanılan yüksek sıcaklıklar, önemli güvenlik ve maliyet sorunlarına neden olmaktadır. Bu kapsamda bu tip fırınlarda özel malzemelere ve özel soğutma tasarımlarına ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca bu işlem yüksek enerji tüketimine de neden olmaktadır [20].

Pirolitik fırınlar temizleme işlemi sırasında çok yüksek bir sıcaklığa ulaşmaktadırlar. Bu yüzden yaralanmaları önlemek için, bu fırınlarda kapı otomatik olarak kilitlenmektedir. Bu mekanik kilit sistemi pirolitik çevrim boyunca ve çevrim bittikten sonra fırın belirli bir sıcaklığa düşene kadar fırın kapısını kilitli tutmaktadır [23]. Ayrıca 4 camdan oluşan fırın kapağı sayesinde pirolitik temizleme sırasında fırın içi sıcaklığı  $480^{\circ}\text{C}$  iken, ön kapak dış yüzey sıcaklığı  $70^{\circ}\text{C}$ 'nin altında kalmaktadır. Bu özelliği sayesinde pirolitik çevrim sırasında çok daha güvenli bir kullanım sağlanmaktadır [24].

Şekil 4.2'de pirolitik çevrim yapılmadan önceki fırının kirli ve pirolitik çevrim sonrasında temizlenmiş hali görülmektedir.



**Şekil 4.2.** *Pirolitik çevrim öncesi ve sonrası.*

**Kaynak:** <http://www.gorenjeplus.com/ww/products/ovens/pyrolytic-cleaning>  
(Erişim tarihi: 26.12.2016).

Pirolitik fırınlar piroliz işlemiyle temizlik sağlarlar ve kirleri yüksek sıcaklıklarda yakarak küle dönüştürürler. Oluşan kül ise kuru bir bezle temizlenebilir (Şekil 4.3). Böylece herhangi bir kimyasal kullanılmadığı için, pirolitik çevrim ile kendi kendini temizleyen fırınlar çevre dostudur. Ayrıca fırının temizliği ile uğraşılması için zaman tasarrufu sağlamaktadır [25]. Bütün bu özellikleri ile pirolitik fırınlar son yıllarda çok dikkat çekmektedir.



**Şekil 4.3.** *Pirolitik çevrim sonrası oluşan külün temizlenmesi.*  
**Kaynak:** <https://ecokitchen.wordpress.com/tag/oven-cleaning/>  
(Erişim tarihi: 26.12.2016).

## 5. PİROLİZ

Piroliz organik maddelerin daha değerli ürünlere dönüştürülmesi için kullanılan en temel termokimyasal dönüşüm sürecidir. Maddenin oksijensiz ortamda ısı bozunma işlemi olarak tanımlanır [26]. Piroliz işlemi 350-550°C’de başlar ve 700°C’ye kadar devam eder [27]. Piroliz sonucunda hidrokarbonca zengin gaz, yağmsı yapıda sıvı ve karbonca zengin katı ürün elde edilir [26].

Piroliz işlemi çalışma şartlarına bağlı olarak geleneksel piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olarak sınıflandırılabilir [28].

Geleneksel piroliz olarak da adlandırılan yavaş piroliz, daha düşük ısıtma hızı ve daha uzun kalış süresi ile yüksek sıcaklıkta ısı bozunma işlemidir. Yavaş pirolizde, örnek 5-30 dakika arasında değişen proste kalma süresi için yaklaşık 0,1-1°C/s’ lik bir ısıtma hızı ile 400-500°C sıcaklığa kadar piroliz işlemine tabi tutulur. Bu yöntem daha çok yüksek katı ürün elde etmek için kullanılmaktadır, ancak sıvı ve gaz halindeki ürünler de az miktarda oluşur [29].

Hızlı piroliz, maddelerin oksijensiz ortamda yüksek ısıtma hızında yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı bir prostedir [28]. Hızlı pirolizde örnek 1-10 s arasında değişen kısa bir proste kalma süresinde 10-200°C/s’lik ısıtma hızı ile 850-1250°C sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu piroliz tekniği daha çok yüksek sıvı ürün verimi elde etmek için kullanılabilir [29]. Proses sonucunda, kullanılan maddenin türüne göre değişmekle birlikte, ağırlıkça % 60-75 biyoyağ, % 15-25 char ve % 10-20 yoğunlaşmayan gaz elde edilir [28].

Flaş piroliz, hızlı pirolizin geliştirilmiş ve modifiye edilmiş bir şekli olarak düşünülebilir. Flaş pirolizde sıcaklık 900-1200°C arasındadır ve örneğin proste kalma süresi 0,1-1 s’dir. Hızlı ısıtma hızı, yüksek sıcaklık ve düşük buhar kalış süresi yüksek sıvı verimine yol açmaktadır, ancak bu durum katı ürün verimini azaltmaktadır [29].

### 5.1. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz koşulları, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaksiyon süresi ve basınç olarak sıralanabilir.

Pirolizi etkileyen en önemli faktörlerden biri piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızından oluşan piroliz koşullarıdır. Piroliz işleminde yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma

hızlarında gaz ürün verimi artarken, düşük ısıtma hızlarında ve düşük sıcaklıklarda katı ürün verimi daha yüksek olmaktadır [30].

Parçacık boyutundaki artış ile kütle transferi sınırlaması nedeniyle merkez sıcaklık yüzeyin sıcaklığından daha düşük olmakta, böylece katı ürün veriminde artış gerçekleşmektedir [29].

Piroliz işlemi, normal, sürükleyici gaz ( $N_2$ , He gibi) ve su buharı gibi ortamlarda yapılabilir. Sürükleyici gaz kullanılması durumunda piroliz sırasında meydana gelen uçucu bileşenler ikincil reaksiyonlara girmeden ortamı terk etmekte ve böylece sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır. Su buharı ortamı ise sıvı ürün miktarını arttırmaktadır [31].

Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerinde etkisi olduğu yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Reaksiyon süresinin kısaltılması sıvı ürün veriminde artışa neden olmaktadır [29].

Reaktör basıncının piroliz ürün verimini etkilediği ortaya konulmuştur [30]. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olmaktadır. Düşük basınçta ise sıvı ürün verimi artış göstermektedir [32].

## **5.2. Pirolizden Elde Edilen Ürünler**

### **5.2.1. Katı ürün**

Piroliz sonucu elde edilen katı ürün, elementel olarak karbon ve hidrojenin yanı sıra çeşitli inorganik türleri ve dönüşümü tamamlanmamış organik maddeleri içermektedir [27,33].

Katı ürün endüstride doğrudan ya da briketler haline getirilerek veya sıvı ürün ile karıştırılarak kazan yakıtı olarak kullanılabilir gibi, aktif karbon üretiminde de kullanılabilir [27].

### **5.2.2. Sıvı ürün**

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün yüksek oranda oksijenli bileşiklerden oluşan organik bir sıvıdır [34]. Sıvı ürün; % 20-25 oranında su, % 25-30 suda çözünmeyen

pirolitik lignin, % 5-12 organik asitler, % 5-10 polar olmayan hidrokarbonlar, % 5-10 susuz şekerler ve % 10-25 oranında diğer oksijenli bileşikler içermektedir. Sıvı ürün, kazanlarda, dizel motorlarda veya gaz türbinlerinde ısı ve elektrik üretimi için yakıt olarak kullanılabilir [28].

### **5.2.3. Gaz ürün**

Organik maddelerin pirolizi sonucu elde edilen gaz ürünün büyük bir kısmı karbonmonoksit, karbondioksit ve metan içermektedir. Diğer bileşenleri ise hidrojen, propan, propilen, bütan, büten, etan gibi gazlardır. Piroliz gaz ürünü endüstride yakıt olarak kullanılabilir [27].

## **6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER**

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA), Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve kütle spektroskopisi (MS) margarin ve et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısı davranışlarının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerdir.

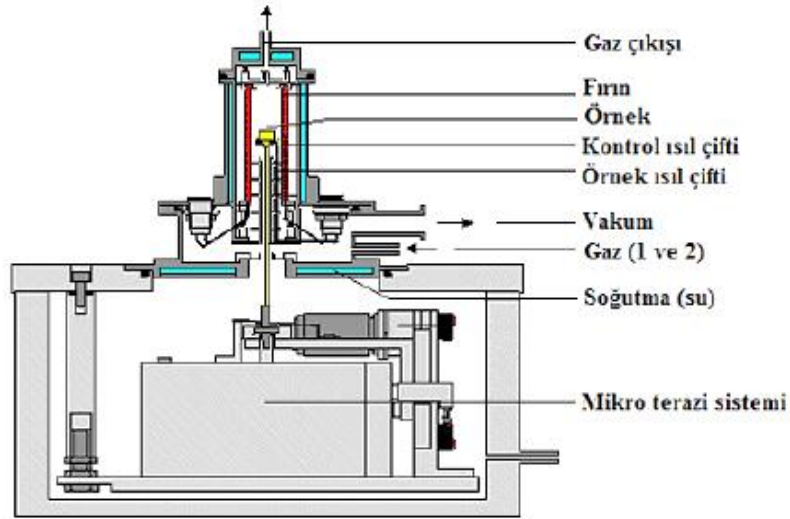
### **6.1. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)**

Termal analiz, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin kütesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Bu teknik polimer, ilaç, killer, mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır [35].

Termal analiz yöntemleri, incelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan maddenin kontrollü ısıtılması sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasındaki farklar dikkate alınarak geliştirilmiştir. Bu yöntemler kütle kaybı ölçümüne ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalıdır. Termogravimetri (TG) kütle kaybı ölçümüne dayalı yöntemken, sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemler DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri)'dir.

Termogravimetrik analiz; kontrollü olarak artırılan veya azaltılan sıcaklık işlemiyle maddenin kütesinde meydana gelen değişikliğin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmesidir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütesinde meydana gelen azalmayı veya artmayı gösteren grafiğe termogram veya termal bozunma eğrisi denir [36].

Şekil 6.1'de bir termogravimetri cihazı görülmektedir. Bu cihaz başlıca duyarlı bir analitik terazi, ısıtma bölmesi, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kaydeden sistem ve numunenin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden bir sistemden oluşmaktadır [37].



**Şekil 6.1.** Termogravimetrik analiz cihazı.

**Kaynak:** Çepelioğullar, 2011, s. 57.

Termogravimetrik analizde örnek ısıtılırken duyarlı bir mikroterazi ile örneğin ağırlığı sürekli olarak ölçülmektedir. 5–25 mg’lık örnek kap içerisinde terazinin bir kefesine yerleştirilir. Terazinin kolu, elektromıknatısın kutupları arasında bulunan metalik kola tutturulmuştur. Terazi denge konumundan uzaklaştığında ışık kaynağından fototüpe ulaşan ışık miktarında bir değişme olmaktadır. Bunun sonucunda elektromıknatıstan geçen akım sayesinde terazi kolu ilk konumuna geri dönmektedir. Örneğin kütlesi ile orantılı olan bu akım elektrik sinyaline dönüştürülerek kaydedilmektedir.

Terazinin kefesine yerleştirilmiş olan örnek kabı fırının içine yerleştirilmiştir. Fırınlarda sıcaklık oda sıcaklığından 1600°C’ye kadar arttırılabilir ve genellikle 5–25°C/dk’lık ısıtma hızları kullanılmaktadır. Fırının sıcaklığı örneğe yakın konuma yerleştirilmiş bir termoçift ile ölçülmektedir. Ayrıca bu cihazlar fırından sürekli gaz akışını sağlayacak bir sisteme sahiptirler. İnert bir atmosfer için azot veya argon gazları kullanılırken, yükseltgen bir atmosfer istendiğinde ise hava veya oksijen gazları kullanılmaktadır [37].

## 6.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi maddedeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir ve maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş

olan bir spektroskopi dalıdır. [36]. Spektrumun infrared bölgesi, ışının 0,78 ile 1000  $\mu\text{m}$  dalga boyları arasını kapsamaktadır. İnfrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bunlardan her birinin sınırları Tablo 6.1’de gösterilmektedir [35].

**Tablo 6.1.** *İnfrared spektral bölgeleri.*

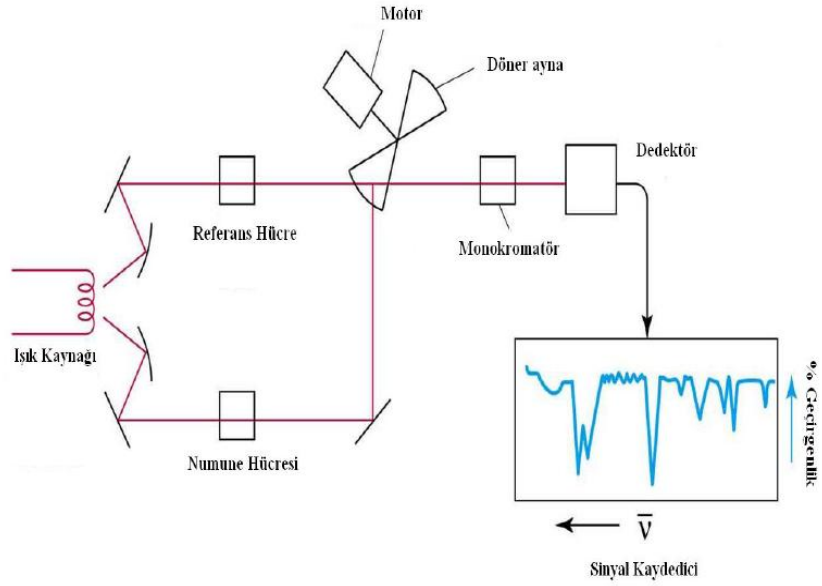
| Bölge             | Dalga Boyu Aralığı<br>( $\mu\text{m}$ ) | Dalga Sayısı Aralığı<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Frekans Aralığı<br>(Hz)                   |
|-------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Yakın             | 0,78 – 2,5                              | 12800 – 4000                                 | $3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$ |
| Orta              | 2,5 – 50                                | 4000 – 200                                   | $1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{14}$ |
| Uzak              | 50 - 1000                               | 200 – 10                                     | $6,0 \times 10^{14} - 3,0 \times 10^{14}$ |
| En çok kullanılan | 2,5 - 15                                | 4000 - 670                                   | $1,2 \times 10^{14} - 2,0 \times 10^{14}$ |

**Kaynak:** *Skoog, 1998, s. 381.*

İnfrared absorpsiyon spektrofotometrelerinde ışık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımıyla ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılmaktadır. En çok kullanılan kaynak Nernst çubuğu olmakla birlikte, Global kaynağı, nikrom teli, civa arkı, tungsten telli lamba ve karbondioksit lazer ışın kaynağı da kullanılmaktadır. İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, fotoiletken dedektörleri veya piroelektrik dedektörler ile yapılmaktadır [35, 37].

İnfrared spektrofotometrelerinde dalga boyu seçimi, yani monokromatör görevini yapmak için optik ağılar ve prizmalar kullanılmaktadır. Prizmalar, infrared ışınlarını geçirecek malzemeden yapılmış olmalıdır ve malzemelerinin bir kısmı nem çeken kristallerden oluşmaktadır. Sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ) ve potasyum bromür’den ( $\text{KBr}$ ) yapılmış prizmalar nem çekici olmakla beraber en çok kullanılan malzemelerdir [37].

Şekil 6.2’de Fourier dönüşümlü infrared spektrometre düzeneği görülmektedir. İnfrared cihazında ışın kaynağından çıkan ışın demeti aynalardan yansıdıktan sonra örnek ve referans maddesinden geçmektedir. Numuneden geçen demet başka bir aynadan yansıdıktan sonra ışın demeti kesicisine, oradan da monokromatorun giriş aralığından geçerek diğer aynadan yansımakta ve prizmaya gelmektedir. Prizmada Littrow aynası yardımıyla iki defa dispersiyona uğramakta ve geri dönerek diğer aynalardan yansımaktadır. Daha sonra dedektöre gelmektedir ve dedektörde elektrik enerjisine dönüşen ışın enerjisi, sinyaller halinde kaydedilmektedir [36].



**Şekil 6.2.** *Fourier dönüşümlü infrared spektrometresinin çalışma prensibi.*  
**Kaynak:** Çepelioğullar, 2011, s. 51.

İnfrared spektroskopisinde katı, sıvı ve gaz numuneleri için farklı hazırlama teknikleri uygulanır. Sıvı numuneden uygun bir spektrum elde edebilmek için, sıvının ince bir film haline getirilmesi gerekmektedir. Bunun için, iki KBr plakası arasına bir damla numune damlatarak sıkıştırılır ve bu şekilde ışın yoluna yerleştirilir. Katı numuneler için en çok kullanılan teknik ise, KBr ile pelet haline getirme tekniğidir. Bu teknikte, ince öğütülmüş örnek KBr ile karıştırılarak havanda öğütülür. Bu karışım 10000 – 15000 psi’lik bir basınçla sıkıştırılarak saydam bir disk haline getirilir ve cihazdaki yerine yerleştirilir [33]. Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları ise özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınmaktadır [36].

Elde edilen spektrumlar iki ana bölgede incelenebilir. Birinci bölge,  $3600\text{cm}^{-1}$ ’den yaklaşık  $1200\text{cm}^{-1}$ ’e kadar olan bölgeyi içine alan ve hangi fonksiyonlu grupların mevcut olduğunun incelendiği grup frekansları bölgesidir. Diğer bölgeye ise parmak izi bölgesi adı verilir ve  $1200\text{cm}^{-1}$ ’den  $600\text{cm}^{-1}$ ’e kadar olan bölgede molekülün yapısındaki küçük değişiklikler belirlenir.

Homonükleer ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  gibi) moleküller dışında, tüm moleküller infrared bölgede absorpsiyon yaparlar; bu yüzden infrared spektroskopisi, büyük moleküllü maddelerin belirlenmesinde kullanılmaktadır [35].

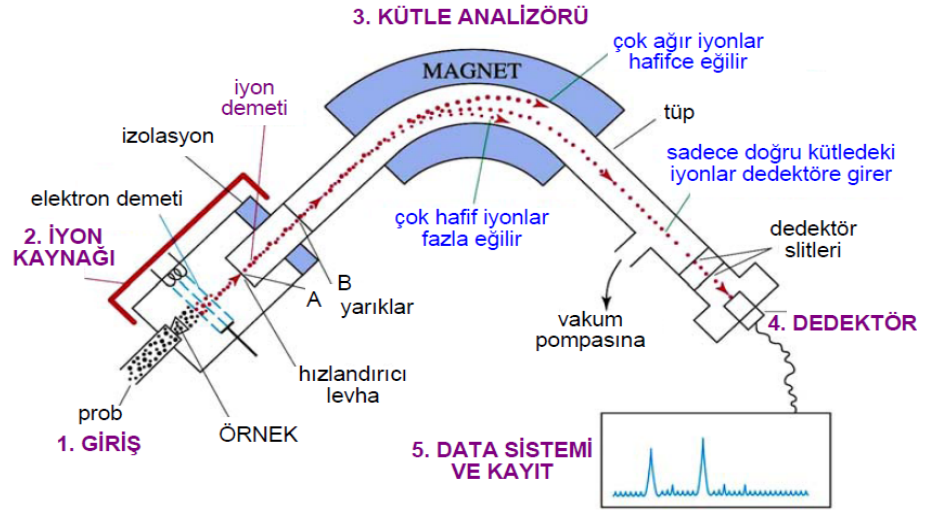
### 6.3. Kütle Spektroskopisi (MS)

Kütle spektroskopisi, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulması ve bu iyonların kütlelerine göre birbirinden ayrılarak kaydedilmesi üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Kütle spektrumu, iyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranlarına göre çizilmiş grafiğine denilmektedir. Kütle spektroskopisinde pozitif iyonların incelenmesi daha yaygın olmakla birlikte, negatif iyonlar da incelenebilmektedir. Bir maddenin kütle spektrumunun elde edilebilmesi için maddenin öncelikle gaz fazına geçirilmesi ve daha sonra da iyonlaştırılması gerekmektedir.

Örnek öncelikle kütle spektrometresinin giriş kısmına gönderilmekte ve madde gaz fazında değilse ısıtılarak gaz fazına geçirilmesi sağlanmaktadır. Gaz haline getirilmiş maddenin molekülleri difüzyon ile iyonlaşma bölgesine gelmektedirler.

Moleküllerin iyonlaşabilmesi için değişik enerji değerleri gerekmektedir. En çok uygulanan iyonlaştırma yönteminde, numune 50-80 eV'luk bir enerjiye sahip elektron demeti ile bombardıman edilerek iyonlaştırılmaktadır. Elektron bombardımanı sonucu oluşan iyonların çoğu yüksek enerjiye sahip olduklarından kolaylıkla parçalanarak daha küçük kütleli iyonlara dönüşmektedirler [37].

Şekil 6.3'de kütle spektrometresinin ana parçaları görülmektedir. Örnek giriş sisteminin amacı, çok az miktardaki örneği kütle spektrometrenin içine verebilmektir ve burada örnek gaz halde iyonlara dönüştürülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, iyon kaynağı örnek bileşenlerini iyonlara dönüştürmektedir. Pozitif veya negatif iyonlar (çoğunlukla pozitif iyonlar) kütle analizörüne doğru hızlandırılmaktadırlar ve kütle analizörü iyonları kütle/yük oranına göre ayırmaktadır. Kütle spektrometreleri iyon demetini elektriksel sinyallere çevirmektedirler ve bu sinyaller bilgisayar sisteminde değişik şekillerde işlenmektedir, hafızaya kaydedilmektedir ve grafikleştirilmektedir [35].



**Şekil 6.3.** Kütle spektrometresinin şematik görünümü.

**Kaynak:** [http://www.bayar.edu.tr/besergil/kutle\\_1.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/kutle_1.pdf) (Erişim tarihi: 26.12.2016).

Kütle spektroskopisi, maddelerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde, inorganik, organik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında, karmaşık karışımların kalitatif ve kantitatif analizlerinde, katı yüzeylerinin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında, bir numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında kullanılan bir tekniktir [35].

## 7. LİTERATÜR TARAMASI

Pirolitik çevrim ile çalışan fırınların temizleme ve enerji etkinliğini arttırma konusunda literatürde yapılmış çalışma yer almamaktadır. Yapılmış olan patentlerde ise fırının iç tasarımının çevrime olan etkisi incelenmiş olup, sıcaklık programına değinilmemiştir. Bilimsel araştırmaların neredeyse tamamını katalitik fırınlarda emaye yüzey tasarımı oluşturmaktadır. Buna ilişkin örnek çalışmalar şu şekildedir:

Palmisano P. ve arkadaşlarının (2011) yapmış oldukları çalışmada, ev tipi fırınlardaki kirlilik maddelerinin uygun sıcaklık aralıklarında katalitik yöntemle termal oksidasyonlarını arttırarak kendi kendini temizleme özelliğine sahip fırın duvarı geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada, katalitik olmayan oksidasyona göre, toz  $\text{CeO}_2$  kullanılarak yiyecek kirlerinin katalitik yanmasıyla çalışma sıcaklığının yaklaşık 100-150°C azaltmanın mümkün olduğu ve aynı zamanda CO emisyonlarının azaltıldığı belirtilmiştir. Bu çalışmada katalize emaye kullanılarak sıcaklık 550°C'den (tipik ticari pirolitik fırının sıcaklığı) yaklaşık 400-450°C'ye azaltılmıştır [20].

Palmisano P. ve arkadaşlarının (2009) yapmış oldukları başka bir çalışmada, önceki çalışmalarında olduğu gibi katalitik olarak termal oksidasyonlarını arttırarak kendi kendini temizleme özelliğine sahip fırın duvarı geliştirilmesi hedeflenmiştir. Miristik (tetradekanoik), palmitik (hekzadekanoik) ve stearik (oktadekanoik) gibi bazı doymuş yağ asitleri seçilerek, farklı çalışma koşullarındaki termal bozunma davranışları incelenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazı ile 700°C sıcaklığa 10°C/dk ısıtma hızı ve iki farklı sürükleyici gaz ile (hava veya hacimce % 5  $\text{O}_2$  ve  $\text{N}_2$  gaz karışımı) ısıtılmıştır. Sürükleyici gazın akış hızı 50 ml/dk olarak sabitlenmiştir. TG sonuçları incelendiğinde, hava atmosferinde miristik asitin kütle kaybı % 74,6, palmitik asitin % 65,9, stearik asitin % 78,1,  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  gaz karışımı atmosferinde miristik asitin kütle kaybı % 81, palmitik asitin % 83,6, stearik asitin % 64,8 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaFeO}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  oksidatif katalizör olarak seçilmiş ve çözelti yanma sentezi yöntemiyle (SCS) sentezlenmiştir. Yağ asitlerinin katalitik aktivitesi yanma sıcaklık programı (TPC) ile test edilmiştir. Ozawa yöntemi palmitik asitin katalitik yanması sırasındaki aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılmıştır. Örneğin seryum dioksitin aktivasyon enerjisi katalitik olmayan yanma için 90 kJ/mol iken katalitik yanması için 50 kJ/mol'dür. Hazırlanan katalizörlerle depolanan çelik levha örnekleri yerinde spreyl piroliz yöntemiyle ticari emaye ile kaplanmıştır. Kaplanmış numunenin kendi kendini

temizleme performansı bir pişirme çevrimi ile (250°C’de 60 dakika süreyle zeytinyağı ve domuz yağı ile kirletilmiş fırında) ölçülmüştür. CeO<sub>2</sub> katalizörü en iyi adhezyon özelliği göstermesinin yanı sıra seçilen yağ asitlerinin yanmasında en iyi performansı göstermiştir. Öte yandan, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizörü domuz yağı ve zeytinyağının katalitik yanması, yağ çıkarma döngüsünde sırasıyla % 18 ve % 40 ile en iyi performansı gerçekleştirmiştir [38].

Literatürde ayrıca, C, H, N ve O içeren farklı örneklerin ısıl bozunma davranışlarına ilişkin çalışmalara rastlanmaktadır. Örnek olarak mantarın, turbanın, bambunun, çay atığının ve pirinç samanının ısıl bozunma davranışlarına ilişkin çalışmalar gösterilebilir.

Guo X. ve arkadaşlarının (2014) yapmış oldukları çalışmada, yenilebilir mantarın pirolizine ısıtma hızının etkisini incelemiştir. Yenilebilir mantarın pirolizinin karakterizasyonu 800°C’de 20 ml/dk azot akış hızında 10, 20, 30 K/dk ısıtma hızlarında Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) ile bağlanmış termogravimetrik analiz cihazı (TG) ile incelenmiştir. Piroliz parametreleri ve piroliz buharı bileşimine ısıtma hızının etkisi araştırılmıştır. Yenilebilir mantarın pirolizi 20°C ile 800°C arasında üç aşamalı piroliz sergilemektedir. Pirolizin ilk aşaması 20°C’den 100°C’ye kadar olan kısımdır ve buradaki termogravimetrik kayıp yaklaşık %12,33-%14,36’dır. İkinci piroliz aşaması 220°C-390°C arasındadır ve buradaki termogravimetrik kayıp yaklaşık %45,09-%49,59’dur. Üçüncü piroliz aşaması 380°C-800°C arasındadır ve buradaki termogravimetrik kayıp yaklaşık %15,11-%15,34’tür. Ayrıca sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızı arttığında, başlangıç sıcaklığı, pirolizin son sıcaklığı ve kütle kayıplarının arttığı görülmektedir. Yenilebilir mantarın piroliz buharlarının H<sub>2</sub>O, hidrokarbon, CO<sub>2</sub>, fenol, karbonil bileşikler ve asitlerin olduğu bulunmuştur. Yüksek ısıtma hızında, daha fazla H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, fenol, karbonil bileşiklerinin ve daha az hidrokarbon ve asitlerin olduğu görülmüştür [39].

Yang J. ve arkadaşlarının (2015) yapmış oldukları çalışmada, helyum atmosferi altında turbanın pirolizi sırasında termal davranışlarını ve gaz bileşimlerini TG-FTIR-MS cihazlarıyla incelemiştir. Turba oda sıcaklığından 800°C’ye kadar 5, 10, 15, 20 ve 30°C/dk ısıtma hızı ile pirolize tabi tutulmuştur. Tüm deneylerde helyum sürükleyici gazının akış hızı 50 ml/dk’de sabit tutulmuştur. Turbanın pirolizi dört aşamadan oluşmuş ve maksimum kütle kaybı yaklaşık 310°C’de gerçekleştiği görülmüştür. İlk aşamada (24–150°C), maddenin başlangıç kütle kaybı yaklaşık %5’tir. İkinci aşamada

(150–400°C) hemiselüloz ve selüloz bozunması gerçekleşmiştir ve kütle kaybı yaklaşık % 48’dir. Üçüncü aşamada (400-550°C) lignin bozunması gerçekleşmiş ve toplam turba kütesinin % 12’sini kaybetmiştir. Son aşamada (550–800°C) ise kütle kaybının yaklaşık % 6,6 olduğu görülmüştür. Ayrıca, gaz ürünlerin büyük bir kısmı 150-550°C sıcaklığında ortamdan ayrılmıştır ve bu kısımda % 60 oranında toplam kütle kaybı gerçekleşmiştir. 150-400°C’de tespit edilen ana gaz türleri CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> ve CH<sub>2</sub>CHCHO’ dur. 400°C’den 550°C’ye kadar, benzaldehid, fenol, benzoik asit ve tolueni içeren bazı aromatik hidrokarbonlar tespit edilmiştir. 550°C’nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, HCOOH ve aromatik bileşiklerin çoğunlukla char pirolizinden kaynaklandığı belirlenmiştir [40].

Chen D. ve arkadaşlarının (2015) yapmış oldukları çalışmada, bambunun yavaş pirolizi Termogravimetri-Fourier transform infrared analiz (TG-FTIR) cihazları ve laboratuvar ölçekli piroliz reaktörü ile yapılmıştır. Çalışmada farklı piroliz sıcaklıklarının ürünün piroliz davranışlarına, ürün özelliklerine ve karbon ve enerji verimlerine etkisi incelenmiştir. TG cihazında bambu örneği 10°C/dk ısıtma hızında ve 70 ml/dk azot akış hızında 30°C sıcaklıktan 700°C’ye kadar ısıtılmıştır. Piroliz, neminin uzaklaştığı (Evre I, 30-150°C), ana bozunma (Evre II, 150-400°C) ve az miktarda bozunma (Evre III, 400-700°C) olmak üzere üç aşamadan oluşmuştur. Örnek piroliz deneylerinden önce kurutulduğu için maddenin neminin uzaklaştığı ilk kısımda kütle kaybı çok az olmuştur (ağırlıkça % 0,54). İkinci aşamada, ağırlıkça % 68,72 oranında kütle kaybı olmuştur. Selüloz ve hemiselülozun bozunma sıcaklıkları sırasıyla 287 ve 333°C olduğu görülmüştür. Üçüncü aşamada ağırlıkça % 7,43 oranında az miktarda bir kütle kaybı olmuştur. En sonunda, uçucu bileşenlerin giderilmesiyle biyochar oluşmuştur. Ayrıca, tespit edilen ana gaz ürünleri CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ve CO olduğu görülmüştür. Bambunun piroliz reaktöründe yavaş pirolizinde, farklı sıcaklıklar (300, 400, 500, 600 ve 700°C) kullanılmıştır. Isıtma hızı 10°C/dk ve azot akış hızı 500 ml/dk’dır. Piroliz deneyleri sonucunda artan sıcaklıkla birlikte biyochar veriminin azaldığı, gaz veriminin ise arttığı görülmüştür. Biyochar, % 41 veya daha fazla karbon ve enerji verimi olduğu için piroliz birincil ürünü olduğu bulunmuştur. Piroliz sıcaklığı > 400°C olduğunda biyoyağın ve gazın % 50-60 oranında karbon ve enerji veriminin olduğu görülmüştür [41].

Tian L. ve arkadaşlarının (2016) yapmış oldukları çalışmada, çay atığının termal davranışını TG-FTIR analiz cihazı ile incelemiştir. Çay atığı TG cihazı ile oda

sıcaklığından 800°C'e sıcaklığa kadar, farklı ısıtma hızlarında (10, 20 ve 30°C/dk) ve azot akış hızı 60 cm<sup>3</sup>/dk ile ısıtılmıştır. Çay atığının bütün ısıtma hızları ile termal bozunması sonucunda toplam kütle kaybı yaklaşık % 75 olduğu görülmüştür. Farklı ısıtma hızlarındaki örnekler için DTG eğrileri incelendiğinde, iki ana bozunma eğrisi görülmüştür. İlk aşamada 210°C'nin altında ortamdan suyun uzaklaştığı, ikinci aşamada 210-550°C sıcaklık aralığında ise CO<sub>2</sub> ve organik bileşiklerin ortamdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızında ilk aşamada kütle kaybı % 8,49 ve maksimum bozunma sıcaklığı 79°C, ikinci aşamada ise kütle kaybı % 68,31 ve maksimum bozunma sıcaklığı 347°C olarak; 20°C/dk ısıtma hızında ilk aşamada kütle kaybı % 8,62 ve maksimum bozunma sıcaklığı 93°C, ikinci aşamada ise kütle kaybı % 66,46 ve maksimum bozunma sıcaklığı 353°C olarak; 30°C/dk ısıtma hızında ilk aşamada kütle kaybı % 8,74 ve maksimum bozunma sıcaklığı 108°C, ikinci aşamada ise kütle kaybı % 65,59 ve maksimum bozunma sıcaklığı 361°C olarak belirlenmiştir. FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi) analizi ile çay atığının ısıl bozunmasında ortaya çıkan ana gazın CO<sub>2</sub> olduğu bulunmuştur. Isıl bozunma sırasında açığa çıkan diğer gazlar ise H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, C=C vb. maddelerin olduğu tespit edilmiştir [42].

Polat S. ve arkadaşları (2016) yapmış oldukları çalışmada, tütün tarla atığının termal davranışını incelemişlerdir. Tütün tarla atığı için termal bozundurma işlemi termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile 5°C'den 1000°C sıcaklığa kadar 10°C/dk ısıtma hızında ve 20 ml/dk azot akış hızı altında gerçekleştirilmiştir. Isıl bozunma süreci üç aşamada gerçekleşmiştir. Birinci aşamadaki ağırlık kaybı, yaklaşık olarak 90°C civarında maddede bulunan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmakta olup % 5,04 civarındadır. İkinci aşama yani aktif piroliz bölgesi, kütle kaybının en fazla olduğu yerdir ve 165-570°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Üçüncü aşama (pasif piroliz bölgesi), 620-790°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir ve kütle kaybının % 5,5 olduğu görülmüştür. Ayrıca, termogravimetrik analiz cihazıyla birleştirilmiş Fourier Transform Infrared Spektroskopisi ve Kütle Spektroskopisi (TGA-FTIR-MS) ile hammaddenin bozunması sırasında açığa çıkan gazlar tespit edilmiştir. Tütün tarla atığının pirolizi sırasında açığa çıkan başlıca ürünlerin, metan, karbondioksit, karbon monoksit, su, hidrojen siyanür, formaldehit ve propanalin olduğu belirlenmiştir [43].

## **8. DENEYSEL YÖNTEMLER**

Bu bölümde tez çalışması sırasında uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Deneysel çalışmalarda ilk olarak margarin ve et suyu karışımının hazırlanması, hammadde olan gıda kalıntısının hazırlanması ve bunların ön analizleri incelenmiştir. Ardından pirolitik ankastre fırının temizleme etkinliği ve pirolitik çevrim sırasında enerji tüketiminin azaltılması amacıyla elde edilen sonuçlara göre çeşitli ısıtma programları üzerinde çalışılmıştır. Son aşamada ise ortamda su bulunması durumunda temizlik etkinliğinin araştırılması amacıyla piroliz çalışmaları yapılmıştır.

Yapılmış olan yüksek lisans tez çalışması Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren Doruk Ev Gereçleri San. ve Tic. Ltd. Şti. firması ile birlikte yürütülmüştür.

### **8.1. Margarin ve Et Suyu Karışımı Hazırlanması**

Hammadde olarak kullanılan gıda kalıntısını hazırlamak için öncelikle margarin ve et suyu karışımının hazırlanması gerekmektedir. EN 60335-2-6 standardına göre karışım 30 g'lık et suyu ile 15 g'lık hidrojene katı yağ şeklinde hazırlanmıştır. Et suyu ve hidrojene katı yağ karışımı ocakta eritilerek deneylerde kullanılmıştır.

### **8.2. Gıda Kalıntısının Hazırlanması**

Gıda kalıntısının hazırlanmasında ve daha sonra pirolitik çevrim çalışmalarında kullanılan fırın Hoover marka pirolitik fırındır.

Gıda kalıntısının hazırlanmasında öncelikle EN 60335-2-6 standardına göre hazırlanan margarin ve et suyu karışımı fırının kapısı dahil her yerine sürülür ve fırın termostatın en yüksek ayarında (280°C), 3 saat süreyle statik pozisyonda çalıştırılır. Bu sürenin sonunda fırın cidarında biriken kalıntı kazınarak elde edilir. Elde edilen gıda kalıntısı Şekil 8.1'de gösterilmektedir.



**Şekil 8.1.** *Hammadde olarak kullanılan gıda kalıntısı.*

Kalıntı oluşumu sırasındaki sıcaklık ve ısıtma hızını öğrenmek için fırına Testo 735 marka ve model sıcaklık ölçüm cihazı bağlanmış ve 5 saniyede bir sıcaklık değerleri ölçülmüştür.

### **8.3. Fırında Pirolitik Çalışmalar ve Enerji Tüketiminin Ölçülmesi**

Hoover marka pirolitik fırının pirolitik çevrim sırasındaki sıcaklık değerleri ve temizlik etkinliğini belirlemek için kalıntı oluşturulduktan sonra fırının 2 saat süren pirolitik modu çalıştırılır.

Pirolitik çevrim sırasında harcanan enerjiyi öğrenmek için çevrim sırasında fırına YOKOGAWA marka WT310 model dijital güç metre bağlanmış ve 5 saniyede bir harcadığı enerji miktarı ölçülmüştür.

### **8.4. Margarin-Et Suyu Karışımına ve Gıda Kalıntısına Uygulanan Ön Analizler**

Margarin-et suyu karışımının ve hammadde olan gıda kalıntısının nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları Tablo 8.1’de verilen standartlara uygun olarak belirlenmiştir.

**Tablo 8.1.** *Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler.*

| Analiz       | Yöntem                  |
|--------------|-------------------------|
| Nem          | ASTM D 2016-74          |
| Kül          | ASTM D 1102-84          |
| Uçucu Madde  | ASTM E 872-82           |
| Sabit Karbon | Farktan Hesaplanmıştır. |

### 8.5. Elementel Analiz

Margarin ve et suyu karışımının, hammaddenin ve piroliz katı ürünlerinin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO- CHN cihazında gerçekleştirilmiştir.

### 8.6. Margarin ve Et Suyu Karışımının ve Gıda Kalıntısının Termal Analizleri

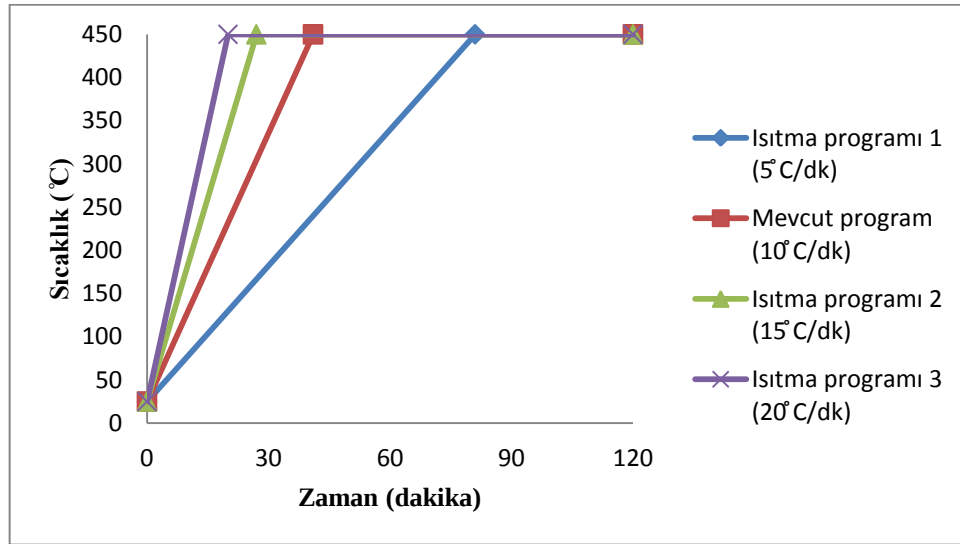
#### 8.6.1. Termogravimetri (TG) analizleri

Margarin-et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısıl bozunmalarının incelenmesi amacıyla termogravimetrik analizleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Setaram Labsys evo marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Öncelikle margarin ve et suyu karışımının ısıl bozunmalarını incelemek amacıyla 10 mg alınan örnekler 100 µL alumina kroze yerleştirilmiş ve 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarıyla oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar ortamdan 20 cm<sup>3</sup>/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek ısıtılmıştır. Elde edilen TG verilerinin türevleri alınarak dTG eğrileri oluşturulmuştur.

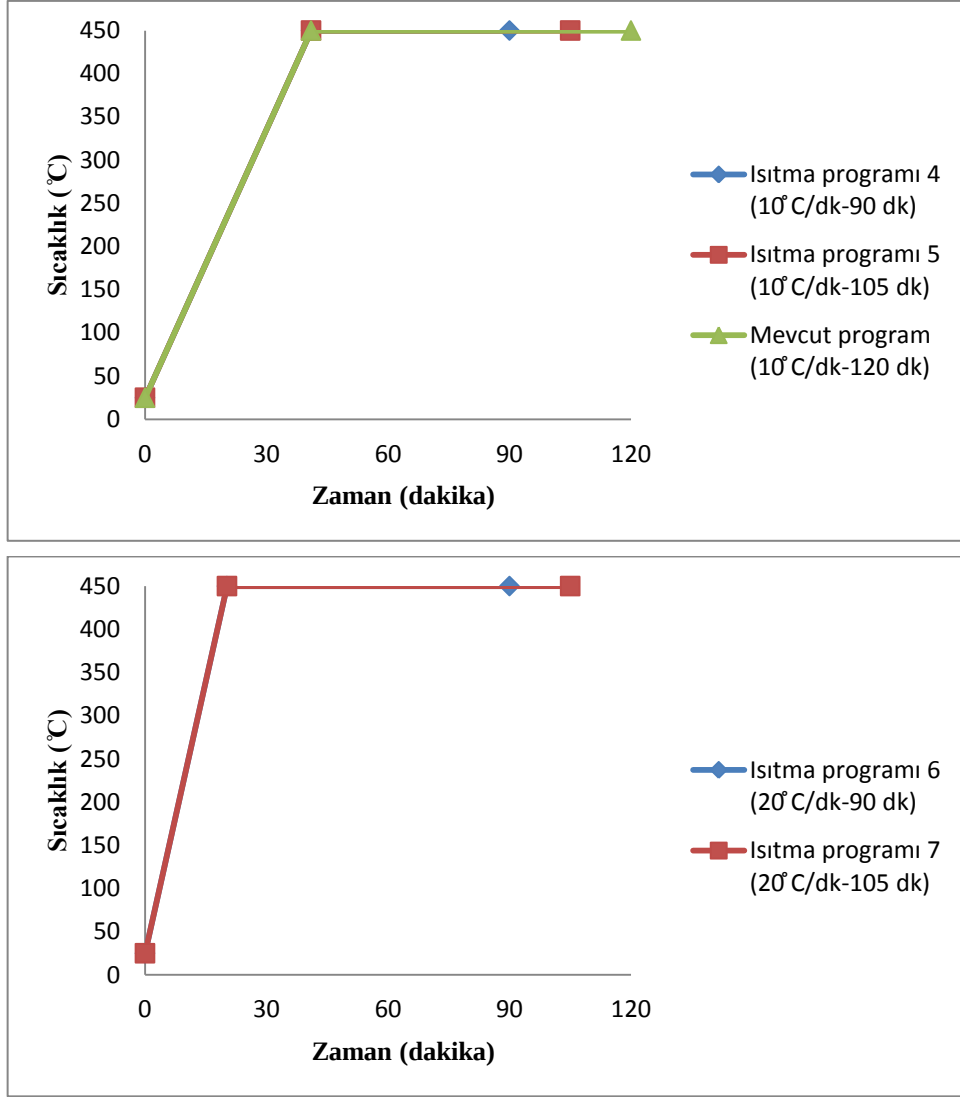
Hammadde olan gıda kalıntısının ısıl bozunmalarını incelemek amacıyla 10 mg alınan örnekler 100 µL alumina kroze yerleştirilmiş ve 5, 10 ve 15°C/dakika ısıtma hızlarıyla oda sıcaklığından 800°C'ye kadar ısıtılmıştır. Ayrıca gıda kalıntısı 10°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar ısıtılmış ve 2 saat süreyle bu sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra gıda kalıntısının piroliz sırasındaki termal davranışı TG cihazında incelenmiştir. Hoover marka pirolitik fırının çalışma koşulları (sıcaklık ve ısıtma hızları) TG cihazına uyarlanmıştır. 10 mg alınan örnekler cihazın

krozesine yerleştirilmiş ve en sıcak bölge olan fırın merkezine göre 10°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 450°C'ye kadar ısıtılmıştır ve 450°C'de 77,5 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. En soğuk bölge olan fırın kenarına göre 8°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 350°C'ye kadar ısıtılmıştır ve 350°C'de 79,38 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Bütün çalışmalarda ortamdan 20 cm<sup>3</sup>/dakika akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Elde edilen TG verilerinin türevleri alınarak dTG eğrileri oluşturulmuştur.

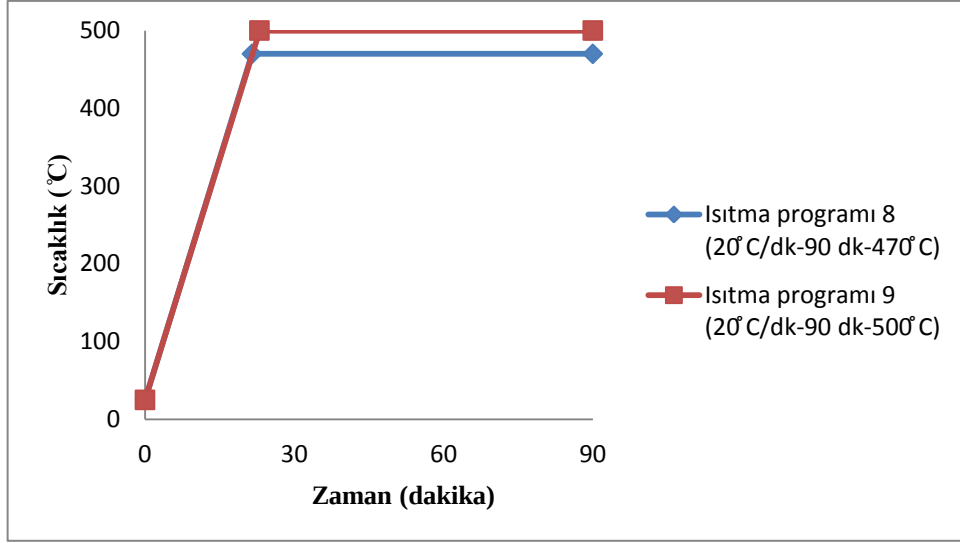
Pirolitik ankastre fırının temizleme etkinliği ve enerji sınıfının geliştirilmesi amacıyla çeşitli ısıtma programları denenmiş ve programlar EK-1'de verilmiştir. Bu kapsamda öncelikle pirolitik çevrime ısıtma hızının, piroliz süresinin ve piroliz son sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla farklı ısıtma hızlarında ısıtma programları uygulanmıştır (Şekil 8.2-8.5).



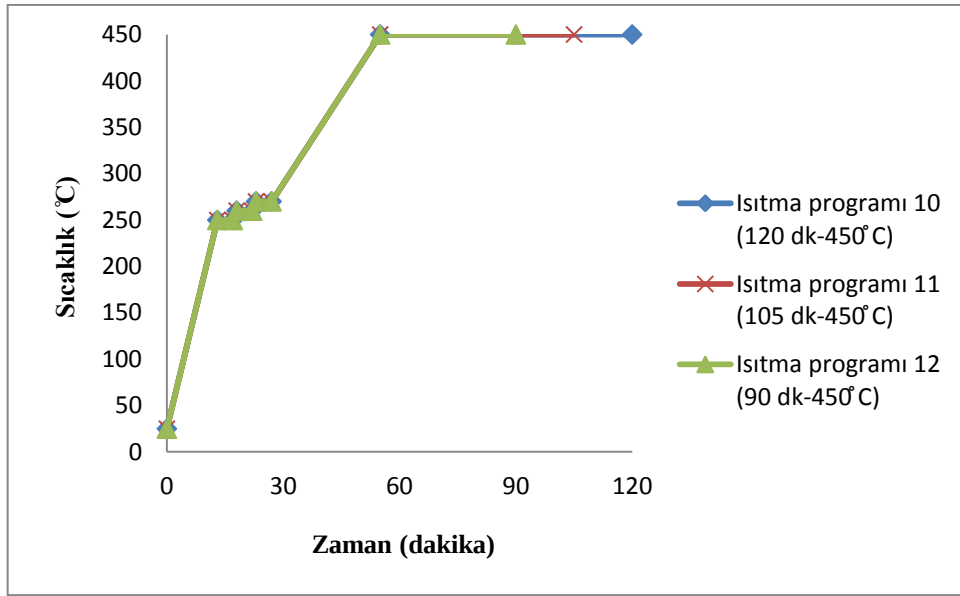
**Şekil 8.2.** Farklı ısıtma hızlarında çeşitli ısıtma programları.



**Şekil 8.3.** Farklı piroliz sürelerinde ve farklı ısıtma hızlarında çeşitli ısıtma programları.



Şekil 8.4. Farklı piroliz son sıcaklığında çeşitli ısıtma programları.



Şekil 8.5. Farklı piroliz sürelerinde ısıtma programları.

#### 8.6.2. FT-IR (Fourier dönüşüm kızılötesi) spektroskopisi analizleri

Margarin-et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu bileşenlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla TGA cihazına ısıtılmış hat ile bağlı bulunan Thermo Fisher Scientific marka Nicolet iS 10 model FTIR

cihazı kullanılmıştır. Termogravimetri (TG) cihazında kullanılan sıcaklık ve ısıtma hızlarına göre eş zamanlı olarak oluşan gazların içerdiği gruplar incelenmiştir.

### **8.6.3. Kütle spektroskopisi (MS) analizleri**

Margarin-et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu bileşenlerin belirlenmesi amacıyla TGA cihazına ısıtılmış hat ile bağlı bulunan MS (Pfeiffer Vacuum OmniStar marka) cihazı kullanılmıştır. Açığa çıkan gaz ürünler 2-135 m/z aralığında taranmıştır.

## **8.7. Hammadde ve Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu**

Hammaddenin ve hammaddenin statik ve su ortamındaki pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında FT-IR ve SEM/EDX analiz işlemleri yapılmıştır.

### **8.7.1. FT-IR spektrumu**

Hammaddenin ve piroliz katı ürünlerinin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Thermo Fisher Scientific marka Nicolet iS 10 model FTIR cihazı ile alınmıştır. Spektrumu alınacak hammadde kurutulmuş KBr ile %1 örnek ve %99 KBr oranlarında karıştırılarak peletler basılmıştır.

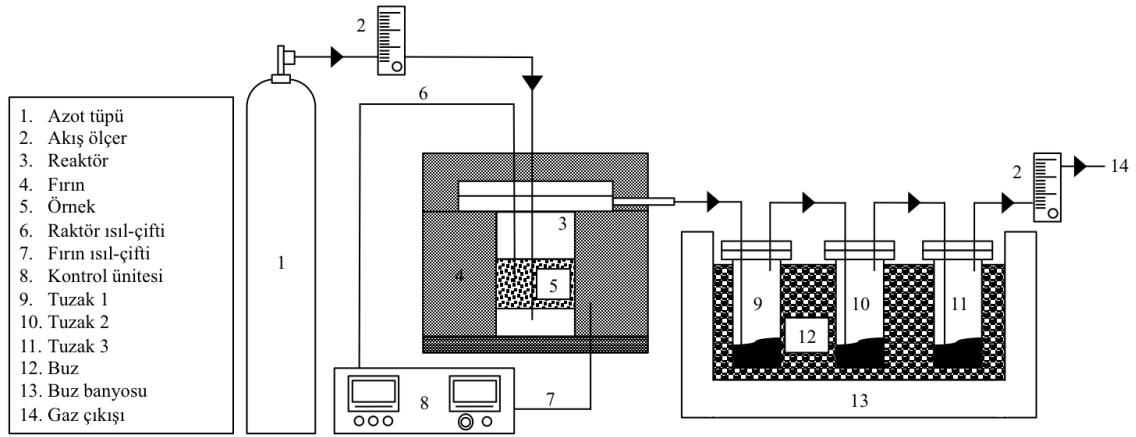
### **8.7.2. SEM görüntüsü ve EDX analizleri**

Gıda kalıntısının ve piroliz katı ürünlerinin emaye yüzeyindeki değişimlerinin gözlemlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Zeiss Evo 50 mikroskobu ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır. Emaye yüzey üzerindeki gıda kalıntısının EDX analizleri yapılarak içeriği belirlenmiştir.

## 8.8. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuvarında bulunan sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.6). Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 350 cm<sup>3</sup> hacminde ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır.

Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla, fırının üst tarafından sisteme ısıl-çift yerleştirilmiştir. Isıl çiftten alınan sıcaklık değerleri kontrol ünitesinde bulunan sayısal gösterge ile izlenmiştir (Şekil 8.6).



Şekil 8.6. Piroliz deney düzeneği.

Piroliz deney koşulları, statik ve su ortamında piroliz deneyleri için sabit tutulmuştur. Deneylerin tümü TG cihazı ile belirlenen ısıtma programı 10'un çalışma koşullarına göre yapılmıştır. Bu kapsamda piroliz son sıcaklığı 450°C ve piroliz süresi ise 120 dakikadır.

Deneysel çalışmanın ilk basamağı olan hammaddenin statik piroliz deneylerinde gıda kalıntısından 0,4 g tartılarak kroze ile reaktörün içerisine yerleştirilmiştir ve piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantıları yapılmıştır.

Sulu ortamın pirolize etkisini incelemek için deneylerde reaktöre 20 ml ve 40 ml su konulmuştur. Gıda kalıntısından 0,4 g tartılarak kroze ile reaktörün içerisine yerleştirilmiştir ve piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantıları yapılmıştır.

Piroliz işlemleri sonucunda elde edilen katı ürünler doğrudan tartılarak, yüzde giderim miktarları eşitlik 8.1 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (8.1)$$

Burada;

$g_0$ = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

$g_1$ = Piroliz işleminden sonraki ağırlığı (g)

## 9. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Öncelikle, margarin-et suyu ve hammadde olarak deneylerde kullanılan gıda kalıntısının nem, kül, uçucu madde içeriğini belirlemek için ön analizleri; C, H, O gibi temel bileşenlerini bulmak için elementel analizi yapılmıştır. Ayrıca ısı davranışlarını belirlemek için termogravimetrik analiz ve TGA/FT-IR/MS analizleri uygulanmıştır.

Bu çalışmada, farklı sıcaklık ve ısıtma hızları ile pirolitik çevrim boyunca gıda kalıntısının ısı davranışları incelenerek ankastre fırına uygulanabilecek yeni sıcaklık algoritmasının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, gıda kalıntısının bozunma davranışlarının incelenmesi sonucunda çeşitli ısıtma programları denenerek, yeni pirolitik çevrim algoritması geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır.

Hammaddenin özelliklerinin belirlenmesinin ardından ortamda su bulunması durumunda temizlik etkinliğinin araştırılması amacıyla piroliz çalışmaları yapılmıştır. Deneysel süreç, statik ve su ortamında piroliz deneyleri yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri ve FTIR spektrumlarıyla fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

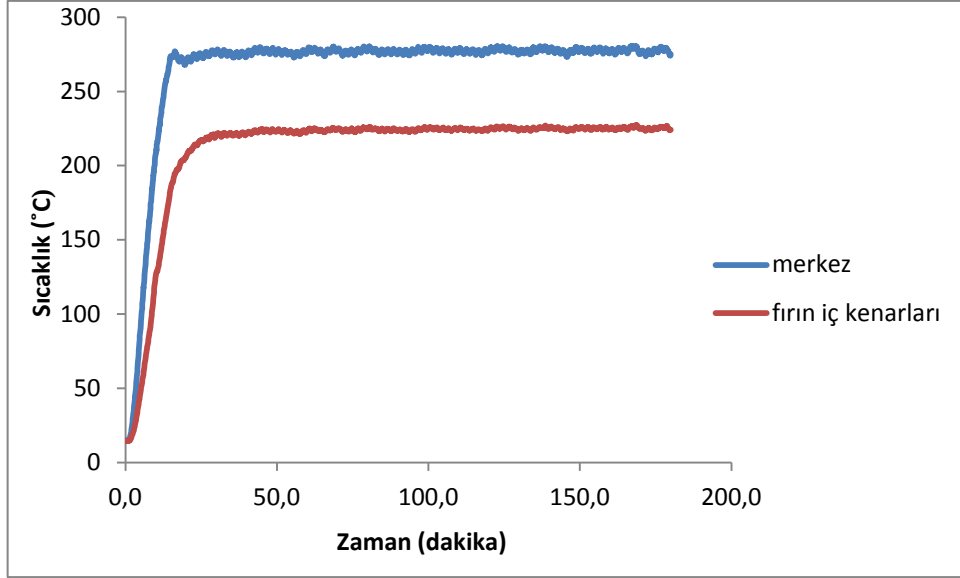
Ayrıca, gıda kalıntısının ve piroliz sonucu elde edilen ürünlerin emaye yüzeyindeki değişimlerinin gözlemlenmesi amacıyla SEM/EDX analizleri uygulanmıştır.

Tüm sonuçlar tablolar ve şekiller halinde verilmiştir.

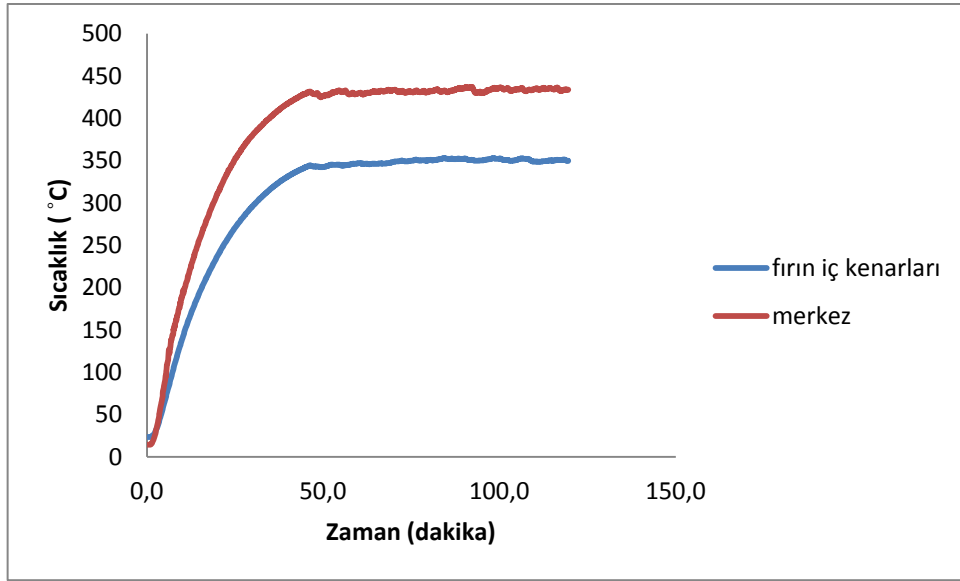
### 9.1. Kalıntı Oluşum Sıcaklık Değerleri ve Pirolitik Fırın Çalışmaları

Margarin ve et suyu karışımının Hoover marka pirolitik fırında kalıntı oluşumu ve pirolitik mod sırasındaki sıcaklık değerleri sırasıyla Şekil 9.1 ve Şekil 9.2’de verilmektedir. Ayrıca piroliz sonrası fırının temizleme etkinliği Şekil 9.3’te gösterilmektedir.

Şekil 9.3 incelendiğinde pirolitik fırının temizleme etkinliğinin yeterli olmadığı, fakat art arda yapılan üç pirolitik çevrim sonucunda fırının daha iyi temizlendiği görülmektedir.



Şekil 9.1. Margarin ve et suyu karışımının kalıntı oluşumu sırasında sıcaklık değerleri.



Şekil 9.2. Pirolitik çevrim sırasında fırın içi sıcaklık değerleri.



**Şekil 9.3.** Hoover marka pirolitik fırın a) Pirolitik çevrim öncesi, b) Kirlilik oluşturulması, c) Pirolitik çevrim sonrası, d) Pirolitik çevrim sonrası manuel temizleme, e) 2. pirolitik çevrim sonrası manuel temizleme, f) 3. pirolitik çevrim sonrası manuel temizleme.

## 9.2. Margarın-Et Suyu Karışımı ve Gıda Kalıntısı Ön ve Elementel Analiz Sonuçları

Margarın-et suyu karışımı ve gıda kalıntısının ön analizlerinde maddenin içerdiği nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları belirlenmiştir. Tablo 9.1’de ön analiz sonuçları verilmiştir. Margarın ve et suyunun içerdiği kül miktarı sırasıyla % 0,087 ve % 53,44’tür. Bu nedenle gıda kalıntısı kül oranının % 51,93 ile oldukça yüksek bir değer olarak bulunmuştur.

**Tablo 9.1.** Margarın-et suyu karışımı ve gıda kalıntısı ön analiz sonuçları.

| Örnek                        | Analiz       | % Ağırlıkça | Yöntem         |
|------------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Margarın ve Et Suyu Karışımı | Nem          | 44,24       | ASTM D 2016-74 |
|                              | Kül          | 3,72        | ASTM D 1102-84 |
|                              | Uçucu Madde  | 53,5        | ASTM E 872-82  |
|                              | Sabit Karbon | 0,04        | Hesaplama*     |
| Gıda Kalıntısı               | Nem          | 2,28        | ASTM D 2016-74 |
|                              | Kül          | 51,93       | ASTM D 1102-84 |
|                              | Uçucu Madde  | 38,82       | ASTM E 872-82  |
|                              | Sabit Karbon | 6,97        | Hesaplama*     |

\*Sabit karbon= 100 - (Nem+ Kül+ Uçucu madde)

Margarın-et suyu karışımı, margarın, et suyu ve gıda kalıntısının elementel analiz sonuçları Tablo 9.2’de görülmektedir. Gıda kalıntısının organik kısmının ağırlıklı olarak karbondan oluştuğu görülmektedir.

**Tablo 9.2.** Başlangıç maddelerinin elementel analiz sonuçları (Alındığı gibi).

| Örnek                        | Bileşen (% ağırlıkça)* |       |      |               |
|------------------------------|------------------------|-------|------|---------------|
|                              | C                      | H     | N    | O+İnorganik** |
| Margarın ve Et Suyu Karışımı | 23,11                  | 7,17  | 6,80 | 62,92         |
| Margarın                     | 56,14                  | 10,64 | 7,17 | 26,05         |
| Et Suyu                      | 13,21                  | 7,69  | 6,28 | 72,82         |
| Gıda Kalıntısı               | 45,03                  | 2,47  | 7,59 | 44,91         |

\* Veriler alındığı gibidir.

\*\* Farktan hesaplanmıştır.

### 9.3. Margarin-Et Suyu Karışımının ve Gıda Kalıntısının Termal Analiz Sonuçları

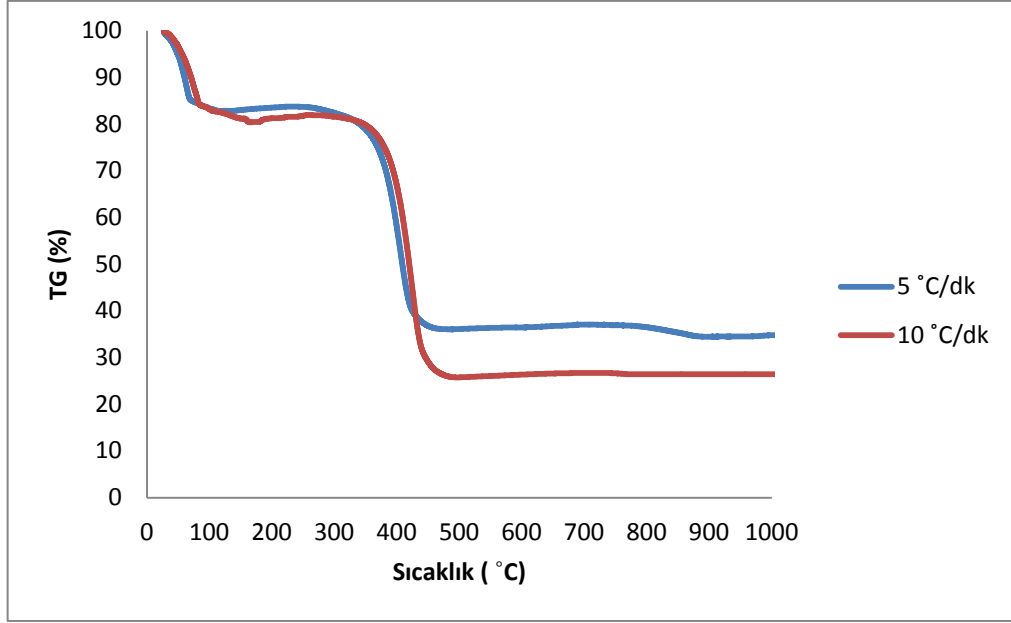
#### 9.3.1. Termogravimetrik (TG) analiz sonuçları

Margarin-et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısıl bozunmalarının incelenmesi amacıyla termogravimetrik analiz çalışmaları yapılmış ve sonuçları incelenmiştir. Ayrıca, gıda kalıntısının bozunma davranışlarının incelenmesi sonucunda çeşitli ısıtma programları denenerek, yeni pirolitik çevrim algoritması geliştirilmiştir.

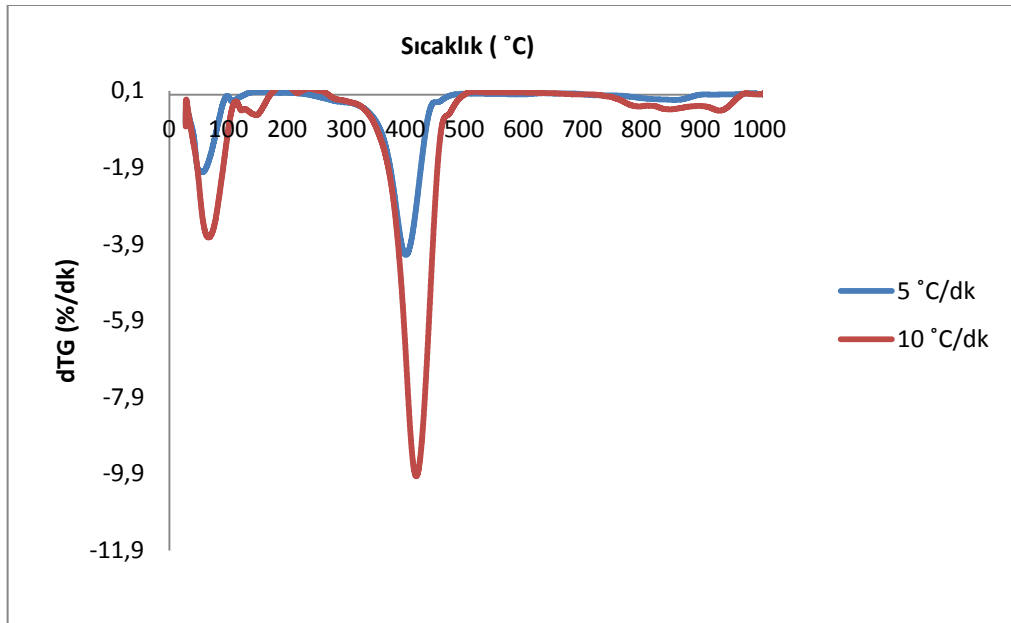
##### 9.3.1.1. Margarin-et suyu karışımının termogravimetrik analiz sonuçları

Margarin ve et suyu karışımının farklı ısıtma hızlarında (10°C/dk ve 5°C/dk) ısıl bozunmaları termogravimetrik analizleri yapılarak incelenmiştir (Şekil 9.4-9.5). Genel olarak karbon ve hidrojen içeren hammaddelerin ısıl bozunma eğrisi iki ana bölüme ayrılabilir. 80-120°C arasında görülen birinci kütle kaybı hammaddelerde bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşur. İkinci bölüm ise piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150°C'den başlayan kütle kaybı 400°C'ye kadar devam eder ve daha sonra kütle kaybı giderek azalır ve neredeyse sabit bir hal alır [30].

Şekil 9.4'de verilen ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde ilk aşamada margarin ve et suyu karışımının içerdiği nemin uzaklaştırıldığı, daha sonra piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı TG eğrilerinden görülmektedir. Piroliz reaksiyonları maddelere göre farklılık göstermekle birlikte 150-200°C arasında başlamaktadır. Burada kütle kaybı hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ani kütle kaybı 350-400°C sıcaklıkları arasında sonlanır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlar ve 500-600°C civarında neredeyse sabitlenir. Kütle kaybının 500-600°C civarında sabitlenmesi yapıdan uzaklaşacak herhangi bir bileşiğin kalmayıp, geriye sadece kül ve katı ürün (char) kalmış olmasından kaynaklanmaktadır [32]. Tablo 9.3'de margarin ve et suyu karışımının bozunmaları sırasında meydana gelen piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları verilmiştir.



**Şekil 9.4.** Margarin ve et suyu karışımının ısı bozunma TG eğrileri.



**Şekil 9.5.** Margarin ve et suyu karışımının ısı bozunma dTG eğrileri.

Tablo 9.3 incelendiğinde maddenin nemi uzaklaştıktan sonra bozunmanın tek ana basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu ana basamak maddenin maksimum bozunmasını göstermektedir. 10°C/dakika ısıtma hızında maksimum bozunma sıcaklığının ortalama 418°C ve ortalama kütle kaybının % 73,58 olduğu, 5°C/dakika

ısıtma hızında ise 401°C ve % 67,11 olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi ısıtma hızının azaltılması maksimum bozunma sıcaklığını ve kütle kaybını azaltmıştır.

**Tablo 9.3.** *Margarin ve et suyu karışımı TG ve dTG sonuçları.*

| Örnek<br>(Margarin ve Et Suyu) | Nem Kaybı                    |                               |                                | Kütle Kaybı (%) | Bozunma                      |                               |                                | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%Ağırlıkça) |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------|
|                                | Sıcaklık Aralığı (°C)        |                               |                                |                 | Sıcaklık Aralığı (°C)        |                               |                                |                 |                                 |
| 5°C/dk ısıtma hızında          | T <sub>1a</sub> <sup>*</sup> | T <sub>1m</sub> <sup>**</sup> | T <sub>1b</sub> <sup>***</sup> | 18,96           | T <sub>2b</sub> <sup>*</sup> | T <sub>2m</sub> <sup>**</sup> | T <sub>2b</sub> <sup>***</sup> | 48,15           | 67,11                           |
|                                | 28                           | 56                            | 147                            |                 | 227                          | 401                           | 501                            |                 |                                 |
| 10°C/dk ısıtma hızında         | 28                           | 64                            | 166                            | 13,48           | 229                          | 418                           | 515                            | 60,1            | 73,58                           |

\*T<sub>a</sub>: Bozunmanın başladığı sıcaklık

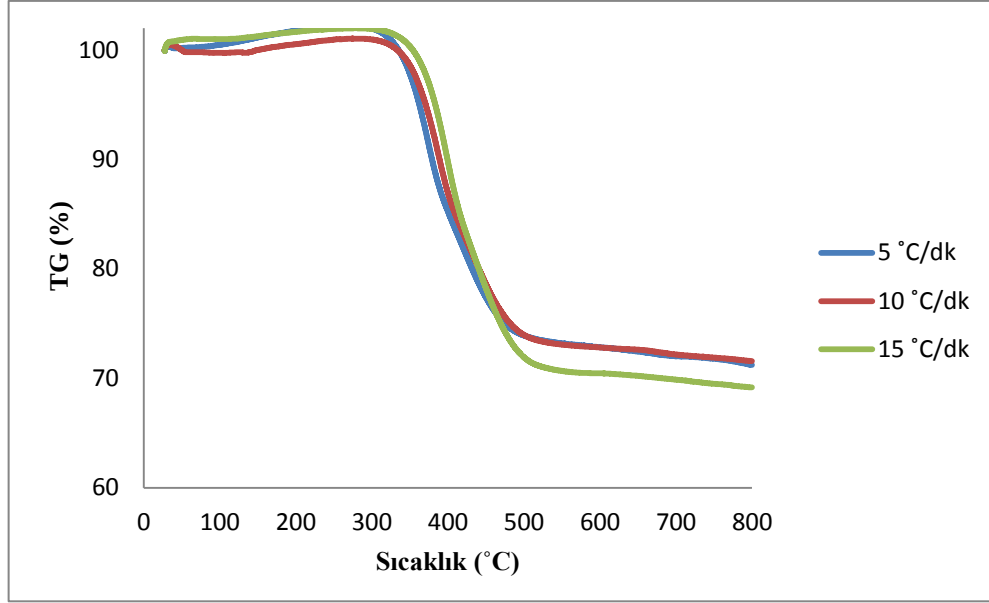
\*\*T<sub>m</sub>: Bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık

\*\*\*T<sub>b</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

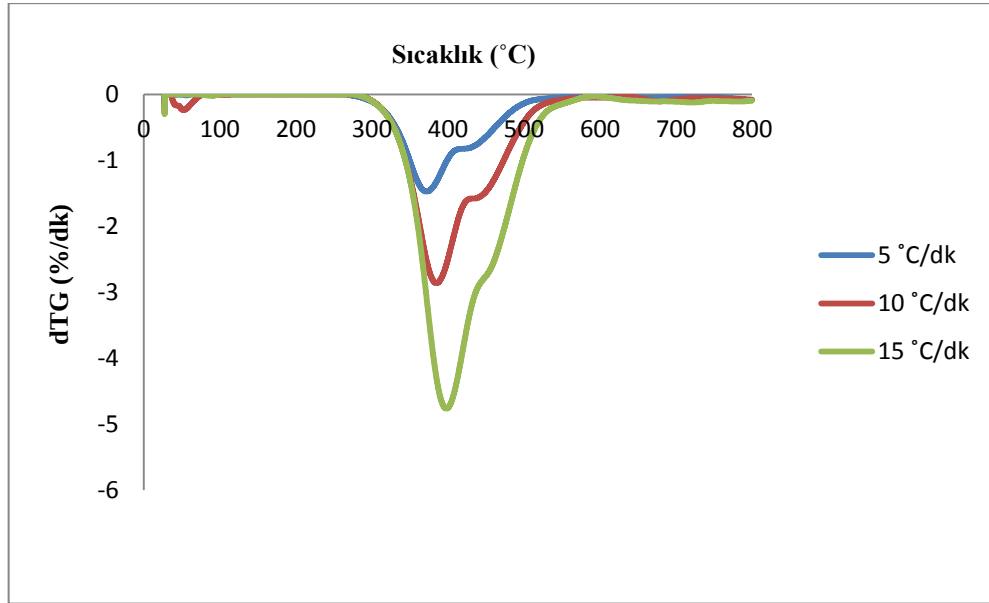
### 9.3.1.2. Gıda kalıntısı termogravimetrik analiz sonuçları

Gıda kalıntısının farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15°C/dk) ısıl bozunmaları termogravimetrik analizleri yapılarak incelenmiştir (Şekil 9.6-9.7).

Şekil 9.6-9.7’de verilen ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde ilk aşamada gıda kalıntısının içerdiği nemin uzaklaştırıldığı, daha sonra piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı TG eğrilerinden görülmektedir. Bozunma nemin uzaklaştırılmasının ardından ani kütle kaybını içeren ana basamaktan oluşmaktadır. Tablo 9.4’de gıda kalıntısının bozunmaları sırasında meydana gelen piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları verilmiştir.



**Şekil 9.6.** Gıda kalıntısı TG eğrileri.



**Şekil 9.7.** Gıda kalıntısı dTG eğrileri.

Tablo 9.4 incelendiğinde maddenin nemi uzaklaştıktan sonra bozunmanın tek ana basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu ana basamak maddenin maksimum bozunmasını göstermektedir. 5°C/dakika ısıtma hızında maksimum bozunma sıcaklığının ortalama 373°C ve toplam kütle kaybının yaklaşık % 29,65 olduğu, 10°C/dakika ısıtma hızında 389°C ve % 33,37 olduğu, 15°C/dakika ısıtma hızında ise

398°C ve % 34,34 olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi ısıtma hızının artırılması maksimum bozunma sıcaklığını ve toplam kütle kaybını arttırmıştır. Bu sonuçlara göre değişik ısıtma programları denenmiştir.

**Tablo 9.4.** Gıda kalıntısı TG ve dTG sonuçları.

| Örnek<br>(Gıda Kalıntısı) | Nem Kaybı             |                   |                       | Kütle Kaybı (%) | Bozunma           |                    |                     | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%Ağırlıkça) |
|---------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------|-----------------|---------------------------------|
|                           | Sıcaklık Aralığı (°C) |                   | Sıcaklık Aralığı (°C) |                 | Kütle Kaybı (%)   |                    |                     |                 |                                 |
| 5°C/dk ısıtma hızında     | T <sub>1a</sub> *     | T <sub>b</sub> ** | T <sub>1c</sub> ***   | 0,75            | T <sub>2a</sub> * | T <sub>2b</sub> ** | T <sub>2c</sub> *** | 28,9            | 29,65                           |
|                           | 29                    | 46                | 138                   |                 | 179               | 373                | 567                 |                 |                                 |
| 10°C/dk ısıtma hızında    | 29                    | 53                | 162                   | 0,59            | 243               | 389                | 567                 | 32,78           | 33,37                           |
| 15°C/dk ısıtma hızında    | 29                    | 56                | 164                   | 0,81            | 252               | 398                | 579                 | 33,53           | 34,34                           |

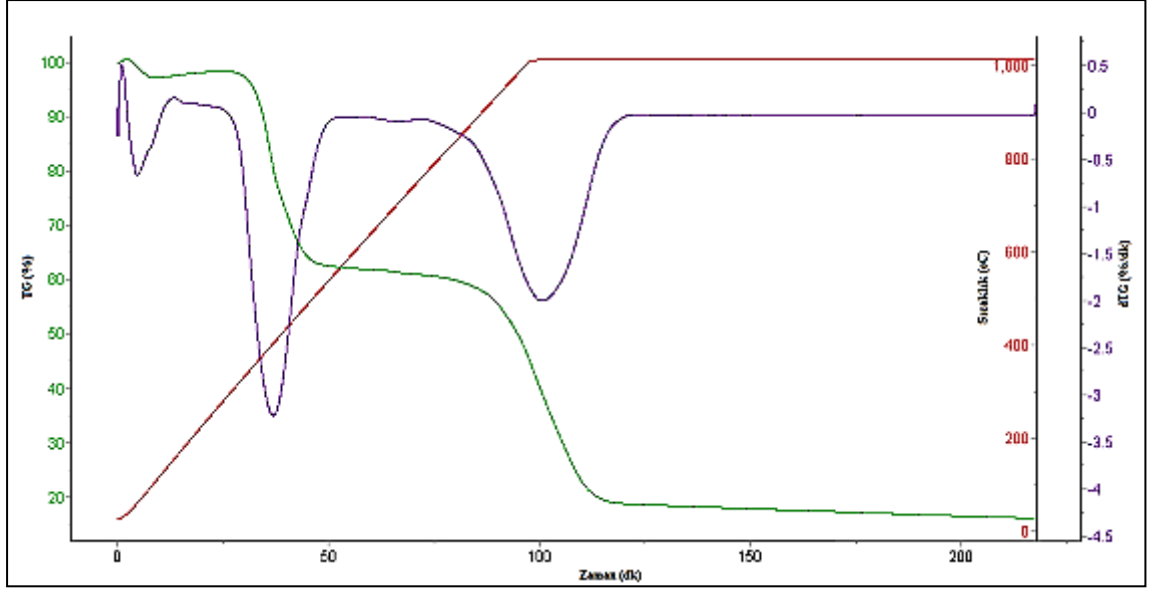
\*T<sub>a</sub>: Bozunmanın başladığı sıcaklık

\*\*T<sub>b</sub>: Bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık

\*\*\*T<sub>c</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

800°C sıcaklıkta ısı bozunmanın tamamlanmamış olması nedeniyle gıda kalıntısı 10°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de 2 saat süreyle bekletilmiştir ve sonuçları incelenmiştir (Şekil 9.8).

Şekil 9.8'de gıda kalıntısının ısı bozunma eğrileri incelendiğinde ilk aşamada gıda kalıntısının içerdiği nemin uzaklaştırıldığı, daha sonra piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı TG eğrilerinden görülmektedir. Daha sonra 3. basamakta ise inorganik maddelerin ortamdan uzaklaştığı görülmektedir. Tablo 9.5'de kalıntının bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları verilmiştir.



**Şekil 9.8.** Gıda kalıntısının ısı bozunma TG ve dTG eğrileri  
(Isıtma hızı= 10°C/dk; Bekleme süresi 2 saat).

Tablo 9.5 incelendiğinde maddenin nemi uzaklaştıktan sonra bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak maddenin maksimum bozunmasını göstermektedir. Maksimum bozunma sıcaklığının ortalama 395°C ve ortalama kütle kaybının yaklaşık % 33,99 olduğu görülmektedir. İkinci basamakta ise henüz bozunmanın bitmediğinin ve maddenin içerdiği inorganiklerin bozunmaya başladığı görülmektedir.

**Tablo 9.5.** Gıda kalıntısı TG ve dTG sonuçları.

| Örnek<br>(Gıda Kalıntısı)      | Nem Kaybı                          |                               |                                | Bozunma            |                              |                               |                                | Bozunma            |                              |                                                         |                                |                    |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|
|                                | Sıcaklık Aralığı<br>(°C)           |                               |                                | Kütle Kaybı<br>(%) | Sıcaklık Aralığı<br>(°C)     |                               |                                | Kütle Kaybı<br>(%) | Sıcaklık Aralığı<br>(°C)     |                                                         |                                | Kütle Kaybı<br>(%) |
| 1000°C’de<br>2 saat<br>bekleme | T <sub>1a</sub> <sup>*</sup>       | T <sub>1b</sub> <sup>**</sup> | T <sub>1c</sub> <sup>***</sup> |                    | T <sub>2a</sub> <sup>*</sup> | T <sub>2b</sub> <sup>**</sup> | T <sub>2c</sub> <sup>***</sup> |                    | T <sub>3a</sub> <sup>*</sup> | T <sub>3b</sub> <sup>**</sup><br>t <sub>3</sub><br>mak. | T <sub>3c</sub> <sup>***</sup> |                    |
|                                | 29                                 | 55                            | 165                            |                    | 2,64                         | 256                           | 395                            |                    | 569                          | 33,99                                                   | 682                            |                    |
|                                | Toplam Kütle Kaybı<br>(%Ağırlıkça) |                               |                                |                    |                              |                               |                                |                    |                              |                                                         |                                |                    |
|                                | 83,89                              |                               |                                |                    |                              |                               |                                |                    |                              |                                                         |                                |                    |

\*T<sub>a</sub>: Bozunmanın başladığı sıcaklık

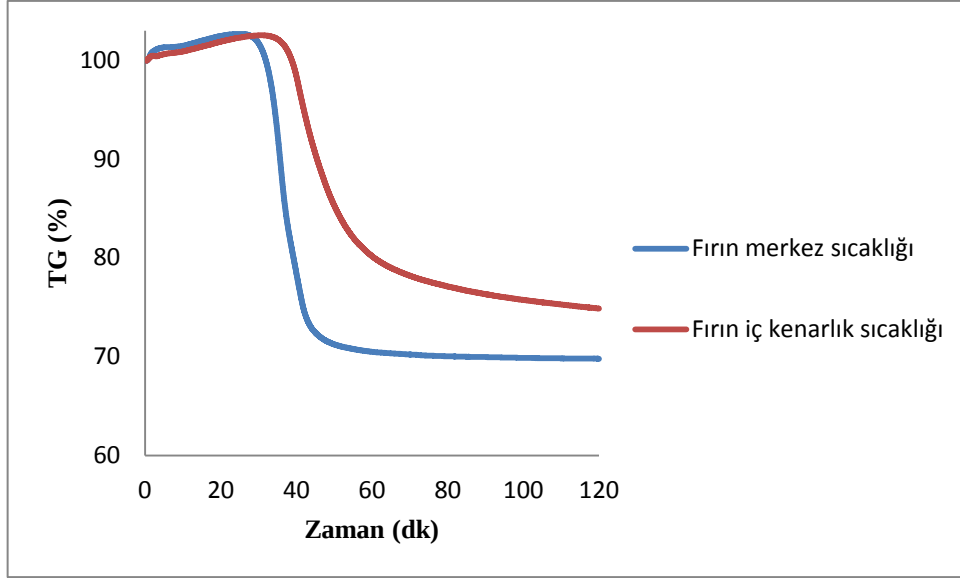
\*\*T<sub>b</sub>: Bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık

\*\*\*T<sub>c</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

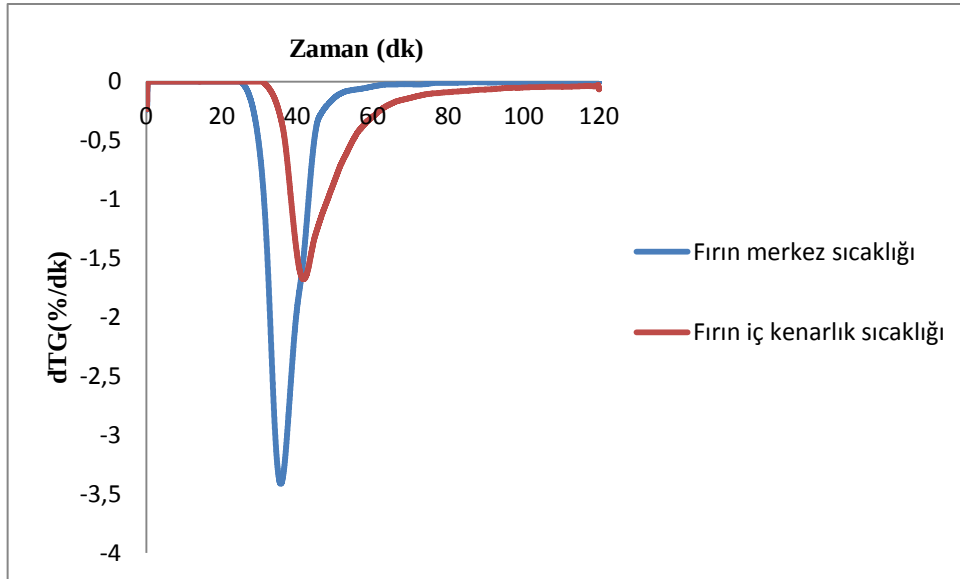
t<sub>3 mak.</sub>: Bekleme süresindeki zaman

Ankastre fırında yürütülen pirolitik çevrim fırın merkezinde ve fırın iç kenarlar kısımlarında ölçülen sıcaklıklara göre TGA cihazında denenmiştir (Şekil 9.9-9.10). Tablo 9.6’da kalıntının pirolizi sırasında oluşan kütle kayıplarının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları verilmiştir.

Şekil 9.9-9.10’da verilen ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde ilk aşamada gıda kalıntısının içerdiği nemin uzaklaştırıldığı, daha sonra piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği TG eğrilerinden görülmektedir. Tablo 9.6’da gıda kalıntısının bozunmaları sırasında meydana gelen kütle kayıplarının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları verilmiştir.



**Şekil 9.9.** *Pirolitik çevrim simülasyonu TG eğrileri.*



**Şekil 9.10.** *Pirolitik çevrim simülasyonu dTG eğrileri.*

Tablo 9.6 incelendiğinde fırın merkez sıcaklığında maksimum bozunma sıcaklığının ortalama 388°C ve toplam kütle kaybının yaklaşık % 29,19 olduğu görülmektedir. Fırının en soğuk bölgesi olan fırın iç kenar sıcaklıklarında maksimum bozunma sıcaklığının ortalama 357°C ve toplam kütle kaybının yaklaşık % 25,12 olduğu görülmektedir. Sıcaklık azaldıkça maksimum bozunma sıcaklığı ve kütle kaybı

azalmaktadır ve bu da pirolitik çevrimde uygulanan programın fırın temizliğinde yetersiz olduğunu ortaya koymaktadır.

**Tablo 9.6.** *Pirolitik çevrim simülasyonu TG ve dTG sonuçları.*

| Örnek                                  | Nem Kaybı                    |                               |                                | Kütle Kaybı (%) | 1. Basamak                   |                               |                                | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%Ağırlıkça) |
|----------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------|
|                                        | Sıcaklık Aralığı (°C)        |                               |                                |                 | Sıcaklık Aralığı (°C)        |                               |                                |                 |                                 |
| Fırın merkez sıcaklığı<br>(En yüksek)  | T <sub>1a</sub> <sup>*</sup> | T <sub>1b</sub> <sup>**</sup> | T <sub>1c</sub> <sup>***</sup> | 1,84            | T <sub>2a</sub> <sup>*</sup> | T <sub>2b</sub> <sup>**</sup> | T <sub>2c</sub> <sup>***</sup> | 28,28           | 29,19                           |
|                                        | 29                           | 55                            | 165                            |                 | 233                          | 388                           | 450                            |                 |                                 |
| Fırın iç kenar sıcaklığı<br>(En düşük) | 29                           | 53                            | 142                            | 1,14            | 200                          | 357                           | 357                            | 24,79           | 25,12                           |

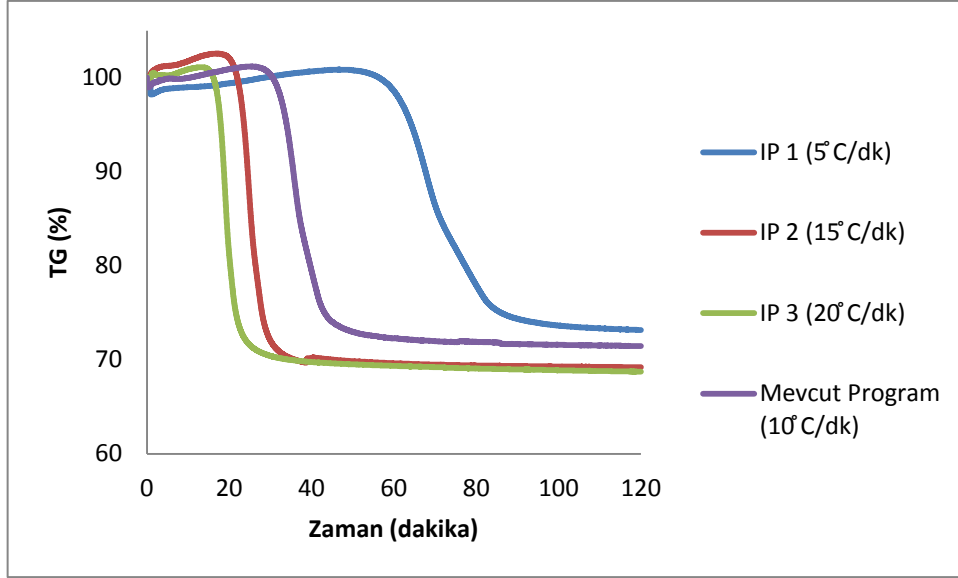
\*T<sub>a</sub>: Bozunmanın başladığı sıcaklık

\*\*T<sub>b</sub>: Bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık

\*\*\*T<sub>c</sub>: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

### 9.3.1.3. Isıtma programları ve enerji tüketimi sonuçları

Pirolitik ankastre fırının temizleme etkinliği ve pirolitik çevrimde enerji tüketiminin azaltılması amacıyla çeşitli ısıtma programları termogravimetrik analiz cihazında denenmiştir. Bu kapsamda öncelikle pirolitik çevrime ısıtma hızının etkisi incelenmiştir (Şekil 9.11). Burada oluşan kütle kayıpları ise Tablo 9.7’de verilmiştir.

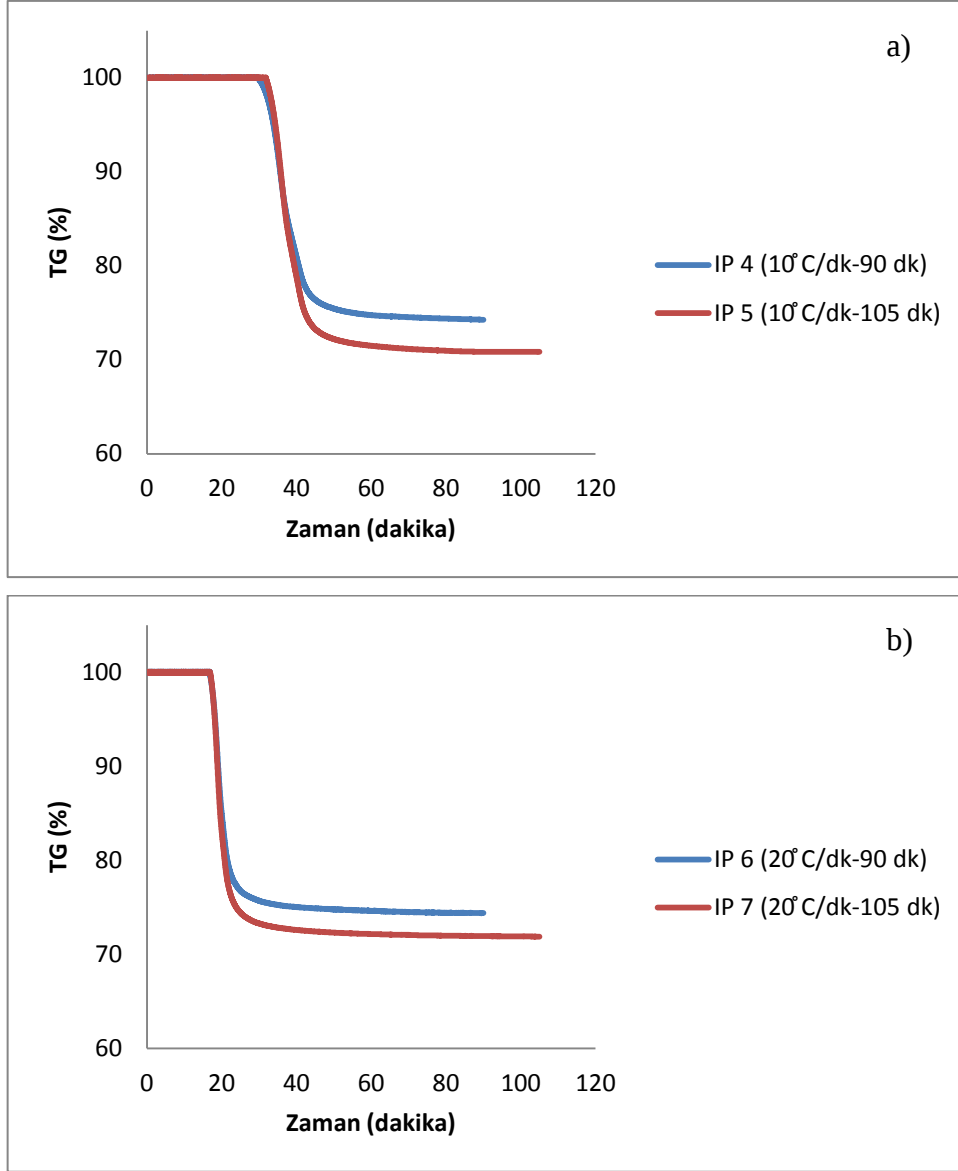


**Şekil 9.11.** *Pirolitik çevrime ısıtma hızının etkisi.*

**Tablo 9.7.** *Pirolitik çevrime ısıtma hızının etkisi.*

| Isıtma Programı (IP) | Isıtma hızı (°C/dak) | Toplam Kütle Kaybı (% Ağırlıkça) | Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C) |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1                    | 5                    | 26,84                            | 374                             |
| Mevcut program       | 10                   | 29,19                            | 388                             |
| 2                    | 15                   | 30,8                             | 404                             |
| 3                    | 20                   | 31,26                            | 407                             |

Tablo 9.7'ye göre ısıtma hızı arttıkça toplam kütle kaybının arttığı ve maksimum bozunma sıcaklığının yükseldiği görülmektedir. Ayrıca piroliz süresinin pirolitik çevrime etkisi incelenmiştir (Şekil 9.12). Bu amaçla farklı bekleme süreleri için deneyler yapılarak toplam kütle kaybında oluşan değişimler gözlenmiştir (Tablo 9.8).



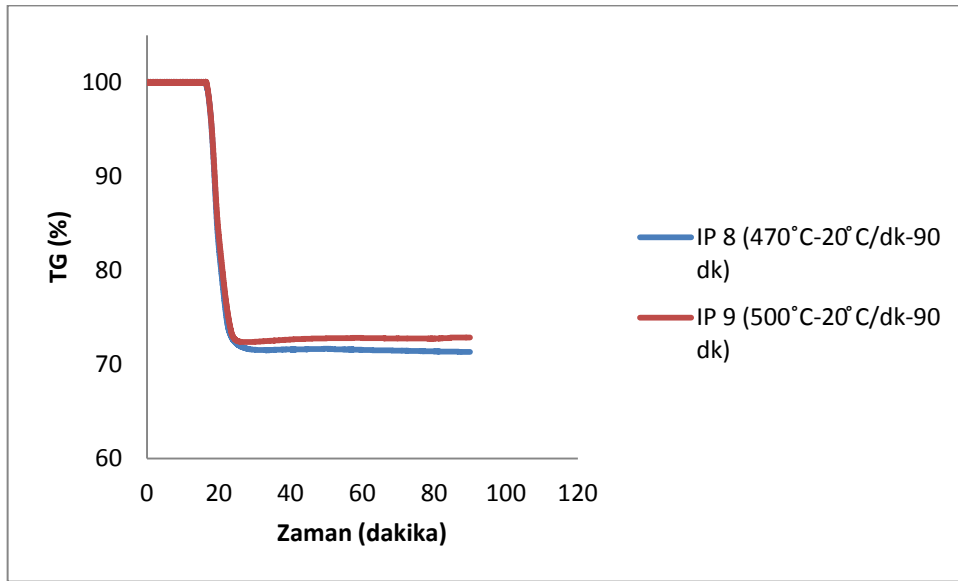
**Şekil 9.12.** *Pirolitik çevrime piroliz süresinin ve ısıtma hızının etkisi;*  
*a) 10°C/dk, b) 20°C/dk.*

Tablo 9.8 incelendiğinde ısıtma hızı sabit tutulduğunda piroliz süresi arttıkça toplam kütle kaybının arttığı, maksimum bozunma sıcaklığının ise değişmediği görülmektedir. Maksimum bozunma sıcaklığının değişmemesinin sebebi ısıtma hızının değişmemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, ısıtma hızı arttıkça toplam kütle kaybının ve maksimum bozunma sıcaklığının arttığı görülmektedir.

**Tablo 9.8.** *Pirolitik çevrime piroliz süresinin ve ısıtma hızının etkisi.*

| Isıtma Programı (IP) | Isıtma Hızı (°C/dak) | Pirolitik Çevrim Süresi (dakika) | Toplam Kütle Kaybı (% Ağırlıkça) | Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C) |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 4                    | 10                   | 90                               | 25,75                            | 388                             |
| 5                    | 10                   | 105                              | 28,16                            | 388                             |
| Mevcut program       | 10                   | 120                              | 29,19                            | 388                             |
| 6                    | 20                   | 90                               | 26,40                            | 407                             |
| 7                    | 20                   | 105                              | 29,61                            | 407                             |
| 3                    | 20                   | 120                              | 31,26                            | 407                             |

Bir diğer çalışma piroliz son sıcaklığının pirolitik çevrimine etkisini incelemek amacıyla yürütülmüştür (Şekil 9.13). Burada oluşan kütle kayıpları ise Tablo 9.9'da verilmiştir. Buna göre son sıcaklık arttıkça toplam kütle kaybının arttığı görülmektedir. Maksimum bozunma sıcaklığının değişmemesinin nedeni ısıtma hızının değişmemesinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 9.13.** *Pirolitik çevrime son sıcaklığın etkisi.*

**Tablo 9.9.** *Pirolitik çevrime son sıcaklığın etkisi.*

| Isıtma Programı (IP) | Isıtma Hızı (°C/dak) | Pirolitik Çevrim Süresi (dakika) | Son Sıcaklık (°C) | Toplam Kütle Kaybı (% Ağırlıkça) | Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C) |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 6                    | 20                   | 90                               | 450               | 26,40                            | 407                             |
| 8                    | 20                   | 90                               | 470               | 28,67                            | 407                             |
| 9                    | 20                   | 90                               | 500               | 29,59                            | 407                             |

Pirolitik ankastre fırının temizleme etkinliğinin artırılması amacıyla EK-1’de verilen farklı ısıtma programları denenmiş ve sonuçları Tablo 9.10’da gösterilmiştir.

**Tablo 9.10.** *Isıtma programlarının sonuçları.*

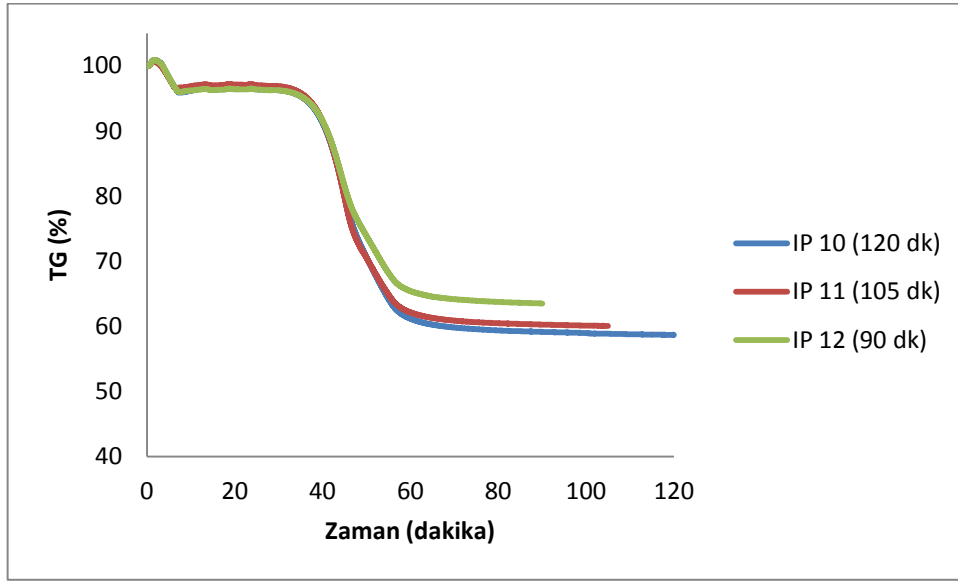
| Isıtma Programı (IP) | Pirolitik Çevrim Süresi (dakika) | Toplam Kütle Kaybı (% Ağırlıkça) |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1                    | 120                              | 26,84                            |
| 2                    | 120                              | 30,80                            |
| 3                    | 120                              | 31,26                            |
| 4                    | 90                               | 25,75                            |
| 5                    | 105                              | 29,16                            |
| 6                    | 90                               | 26,40                            |
| 7                    | 105                              | 29,61                            |
| 8                    | 90                               | 28,67                            |
| 9                    | 90                               | 29,59                            |
| 10                   | 120                              | 41,33                            |
| 11                   | 105                              | 39,96                            |
| 12                   | 90                               | 36,50                            |
| 13                   | 120                              | 34,67                            |
| 14                   | 120                              | 32,68                            |
| 15                   | 120                              | 31,50                            |
| 16                   | 120                              | 33,92                            |
| 17                   | 120                              | 31,96                            |
| 18                   | 120                              | 30,52                            |
| 19                   | 120                              | 33,27                            |
| 20                   | 120                              | 31,11                            |
| 21                   | 120                              | 36,07                            |

**Tablo 9.10. (Devam) Isıtma programlarının sonuçları.**

|                |     |       |
|----------------|-----|-------|
| 22             | 120 | 32,38 |
| 23             | 120 | 32,94 |
| 24             | 90  | 33,29 |
| Mevcut Program | 120 | 29,19 |

Elde edilen sonuçlara göre belirlenen ısıtma programının sonuçları Şekil 9.14’de ve Tablo 9.11’de verilmiştir.

Tablo 9.11’e göre mevcut ısıtma programının geliştirildiği görülmektedir. Isıtma programı 10 seçildiğinde fırının temizleme etkinliği % 41,6 oranında artmaktadır. Ayrıca ısıtma programı 12 daha kısa bir program olmasına rağmen, mevcut programa göre fırının temizleme etkinliğini % 25 oranında arttırmıştır.



**Şekil 9.14. Farklı ısıtma programlarının pirolitik çevrime etkisi.**

**Tablo 9.11. Farklı ısıtma programlarının pirolitik çevrime etkisi.**

| Isıtma Programı (IP) | Pirolitik Çevrim Süresi (dakika) | Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C) | Toplam Kütle Kaybı (% Ağırlıkça) |
|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 10                   | 120                              | 380                             | 41,33                            |
| 11                   | 105                              | 380                             | 39,96                            |
| 12                   | 90                               | 380                             | 36,50                            |
| Mevcut program       | 120                              | 388                             | 29,19                            |

Şekil 9.3’de mevcut olan programa göre pirolitik çevrimde fırının temizleme etkinliği, Şekil 9.15’de ise seçilmiş olan ısıtma programı 10’a göre, Şekil 9.16’da ise ısıtma programı 12’ye göre fırının temizleme etkinliği görülmektedir.

Şekil 9.3, 9.15 ve 9.16 incelendiğinde pirolitik fırının temizleme etkinliğinin arttırıldığı görülmektedir. Ayrıca art arda yapılan üç pirolitik çevrim sonucunda fırının daha iyi temizlendiği görülmektedir.



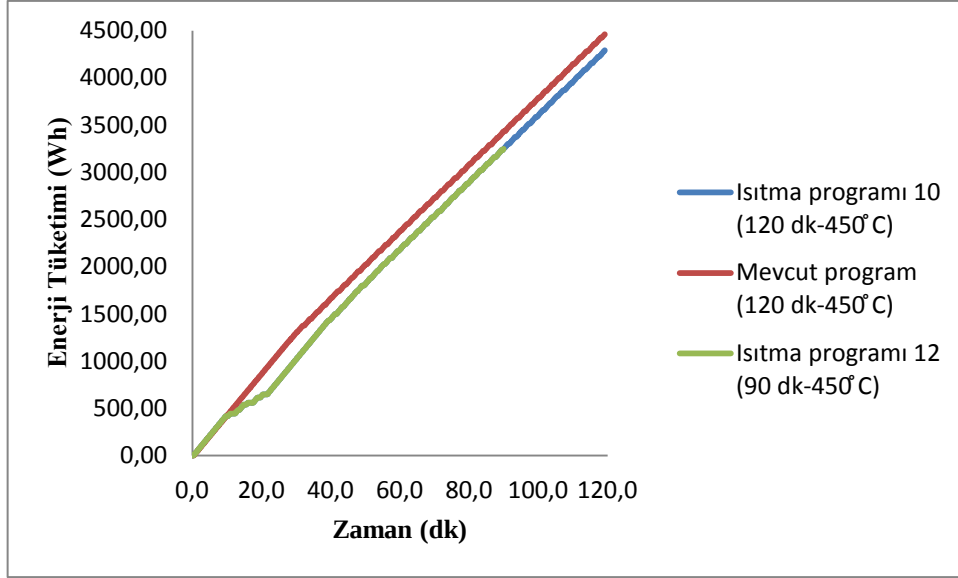
**Şekil 9.15.** Isıtma programı 10’a göre pirolitik fırın a) Kirletilmiş hali, b) Pirolitik çevrim sonrası c) 2. pirolitik çevrim sonrası, d) 3. pirolitik çevrim sonrası.



**Şekil 9.16.** Isıtma programı 12'ye göre pirolitik fırın a) Kirletilmiş hali, b) Pirolitik çevrim sonrası c) 2. pirolitik çevrim sonrası, d) 3. pirolitik çevrim sonrası.

Belirlenen ısıtma programlarının pirolitik çevrim sırasındaki enerji tüketimleri Şekil 9.17 ve Tablo 9.12'de görülmektedir.

Tablo 9.12 incelendiğinde Hoover marka pirolitik fırında pirolitik çevrimin tamamlanması için 4461 Wh enerji gerekirken, yeni önerilen programlarda bu değerlerin sırasıyla yaklaşık 4292 ve 3247 Wh'e düşürüldüğü görülmüştür. Mevcut programa göre ısıtma programı 10 % 3,8, ısıtma programı 12 ise % 27,21 oranında enerji tasarrufu sağlamıştır.



**Şekil 9.17.** Isıtma programlarının pirolitik çevrim sırasındaki enerji tüketimleri.

**Tablo 9.12.** Isıtma programlarının pirolitik çevrim sonucundaki enerji tüketimleri.

| Isıtma Programı | Enerji Tüketimi (Wh) |
|-----------------|----------------------|
| 10              | 4291,5               |
| 12              | 3247,10              |
| Mevcut          | 4461                 |

### 9.3.2. TGA-FT-IR sonuçları

Margarin-et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısıl bozunması sırasında açığa çıkan gaz ürünler TGA/FT-IR yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Şekil 9.18-9.19'da margarin ve et suyu karışımının ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucuların 3 boyutlu FT-IR spektrumu ve içerdiği fonksiyonel gruplar verilmiştir.

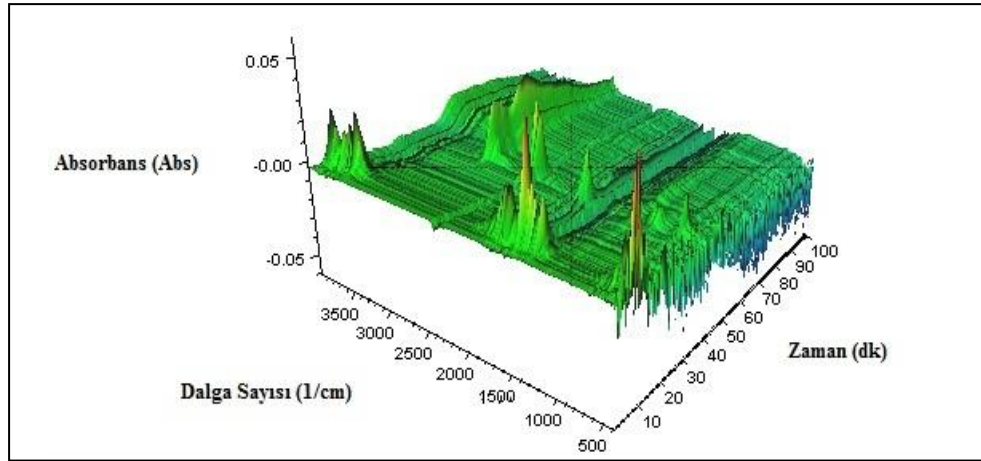
Tablo 9.13'de FT-IR sonuçlarının incelenmesinde kullanılan dalga sayısı aralıkları görülmektedir. Tablo hazırlanırken temel bileşenler dikkate alınmıştır [44].

FTIR spektrumları incelendiğinde 3994-3500 1/cm'de görülen geniş ve yaygın (O-H) gerilim titreşim bandı buharlaşan su ve asidik bileşiklerin varlığını; 3100-2850 1/cm'de görülen asimetric ve simetric (C-H) titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. Bu gerilim titreşimleri oluşan uçucular içinde en fazla gözlenen metandan (CH<sub>4</sub>) kaynaklanmaktadır. 2400-2200 1/cm ve 2240-2060 1/cm civarında

görülen (C-O) ve (C=O) titreşim bantları ise karbon dioksit ve karbon monoksitin varlığına işaret etmektedir. 1900-1600 1/cm civarında görülen (C=O) titreşim bantları ve 1600-1440 1/cm civarında görülen (C=C) titreşim bantları aromatiklerin varlığını göstermektedir (Tablo 9.13).

**Tablo 9.13.** *Margarin ve et suyu karışımının incelenmesinde kullanılan FTIR çizelgesi.*

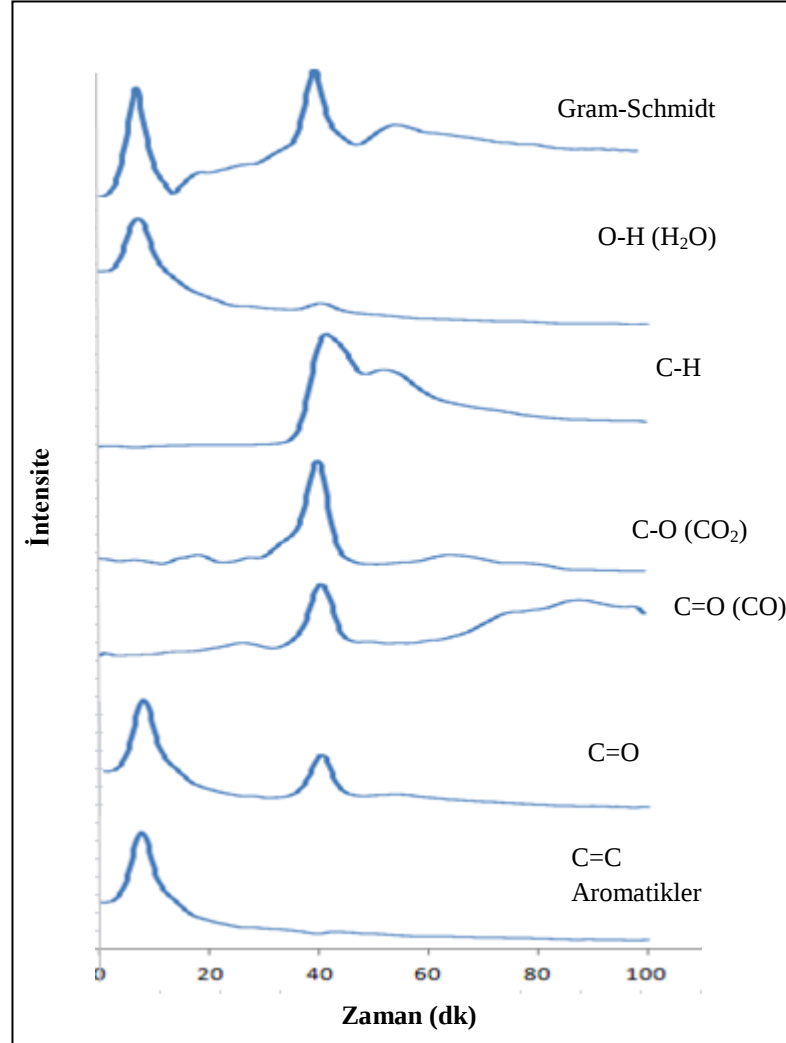
| Dalga sayısı (1/cm) | Fonksiyonel Gruplar |
|---------------------|---------------------|
| 3994-3500           | O-H                 |
| 3100-2850           | C-H                 |
| 2400-2240           | C-O                 |
| 2240-2060           | C=O                 |
| 1600-1900           | C=O                 |
| 1600-1440           | C=C                 |



**Şekil 9.18.** *Margarin ve et suyu karışımının ısı bozunma sırasındaki 3 boyutlu FT-IR spekturumu (Isıtma hızı=10°C/dakika).*

Şekil 9.19 incelendiğinde Gram-Schmidt eğrisinin margarin ve et suyu karışımının bozunması sırasında ortaya çıkan tüm uçucuların FTIR absorbans şiddetlerini gösterdiği görülmektedir. Gram-Schmidt eğrisine göre 38. ve 47. dakika arasında maksimum pik oluştuğu görülmektedir. 38. ve 47. dakika sırasıyla 413 ve 498°C sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. Oluşan maksimum pik hammaddenin dTG eğrisinde oluşan maksimum kütle kaybının gerçekleştiği pik ile kıyaslandığında, piklerin oluştuğu sıcaklıkların birbirini doğruladığı görülmektedir.

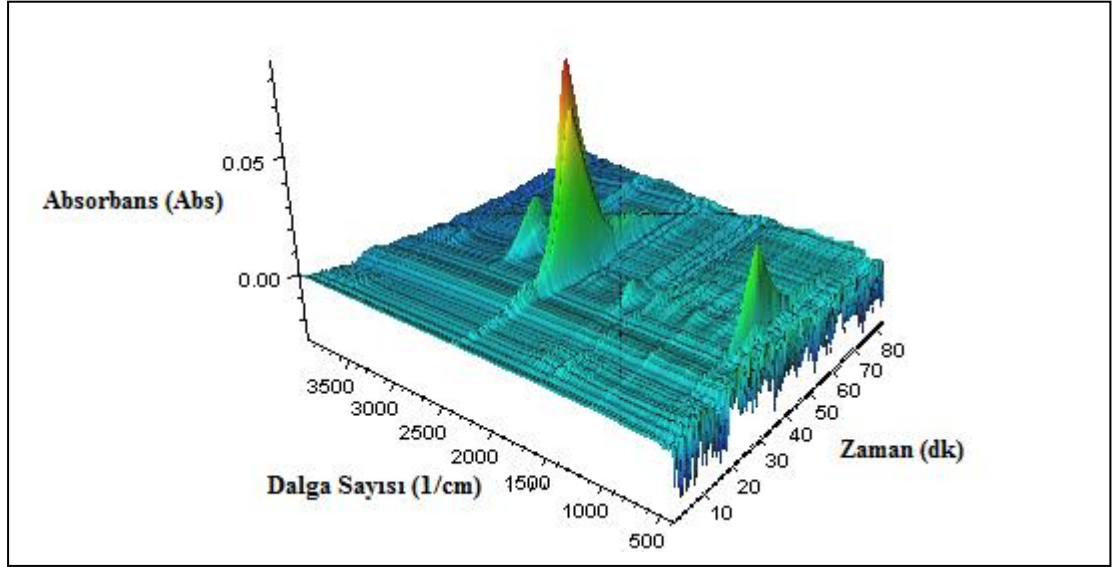
H<sub>2</sub>O' nun varlığından kaynaklanan O-H titreşimleri örnekte bulunan nemin uzaklaşması nedeniyle yaklaşık 10. dakikada ve pirolitik tepkimeler sonucunda H<sub>2</sub>O açığa çıkması nedeniyle 38. dakikada görülmektedir. CO<sub>2</sub> ve CO ise 32-48 dakikaları arasında (320-480°C'de) açığa çıkmaktadır.



**Şekil 9.19.** Margarın ve et suyu karışımının ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler.

Gıda kalıntısının ısıl bozunması ve piroliz sırasında içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 9.20-9.23'de verilmiştir.

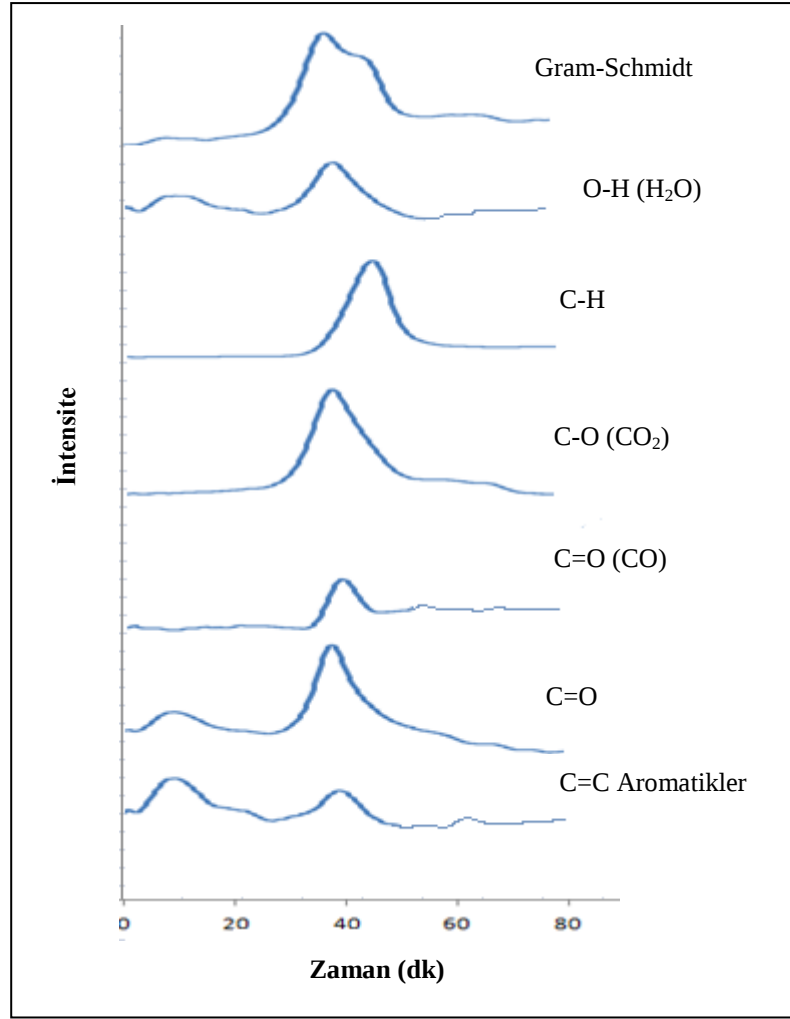
Hammaddenin ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucuların 3 boyutlu FT-IR spekturumu Şekil 9.20'de, içerdiği fonksiyonel gruplar ise Şekil 8.21'de verilmiştir.



**Şekil 9.20.** Gıda kalıntısı ısıtılma bozunma 3 boyutlu FT-IR spekturumu  
(Isıtma hızı=10°C/dakika).

Şekil 9.21’de kalıntının bozunması sırasında ortaya çıkan tüm uçucuların FTIR absorbans şiddetlerinin toplamı olan Gram-Schmidt eğrisinin 309 ve 567°C sıcaklık aralığına karşılık 28. ve 53. dakika arasında maksimum pik oluşarak bozunmanın gerçekleştiği görülmektedir. Oluşan maksimum pik hammaddenin dTG eğrisinde oluşan maksimum kütle kaybının gerçekleştiği pik ile karşılaştırıldığında, piklerin oluştuğu sıcaklıkların birbirini doğruladığı görülmektedir.

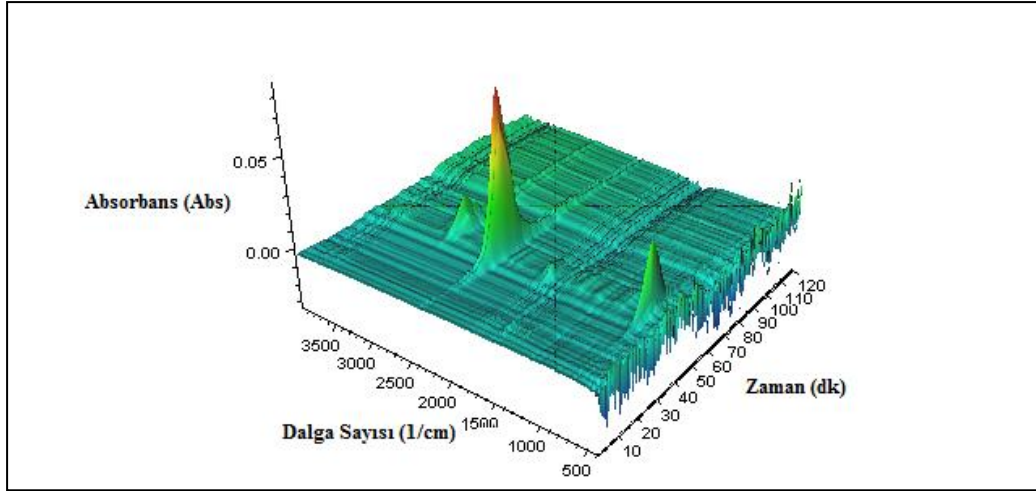
C-H titreşimleri oluşan uçucular içinde en fazla gözlenen metandan ( $\text{CH}_4$ ) kaynaklanmaktadır ve yaklaşık 45. dakikada görülmektedir.  $\text{CO}_2$  ise 28-52 dakikaları arasında (280-520°C’de) açığa çıkmaktadır.



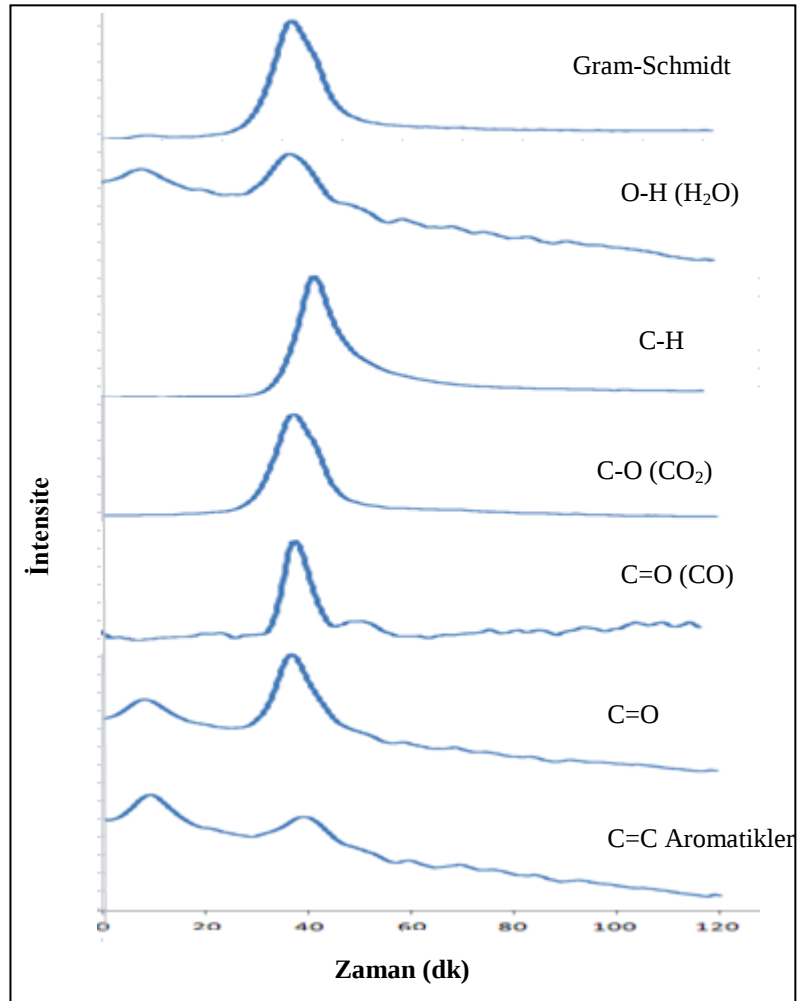
**Şekil 9.21.** Gıda kalıntısının ısıtılma sırasında açığa çıkan uçucu maddeler (Isıtma hızı=10°C/dakika).

Fırın merkez sıcaklığı (10°C/dk ısıtma hızı, 450°C sıcaklıkta) ele alınarak uygulanan pirolitik çevrimde 77,5 dakika bekleme süresi boyunca açığa çıkan uçucuların 3 boyutlu FT-IR spektrumu Şekil 8.22’de verilmiştir.

Şekil 9.23 incelendiğinde Gram-Schmidt eğrisinin kirliliğin bozunması sırasında ortaya çıkan tüm uçucuların FTIR absorbans şiddetlerini gösterdiği görülmektedir. Gram-Schmidt eğrisine göre 309 ve 450°C sıcaklık aralığına karşılık gelen 28. ve 53. dakika arasında maksimum pik oluştuğu görülmektedir. Oluşan maksimum pik hammaddenin dTG eğrisinde oluşan maksimum kütle kaybının gerçekleştiği pik ile kıyaslandığında, piklerin oluştuğu sıcaklıkların birbirini doğruladığı görülmektedir. Ayrıca, 53. dakikadan sonra yeni uçucuların oluşumunun azaldığı görülmüştür.



**Şekil 9.22.** Gıda kalıntısının piroliz sırasındaki 3 boyutlu FT-IR spekturumu (Fırın merkez sıcaklığı esas alındığında).



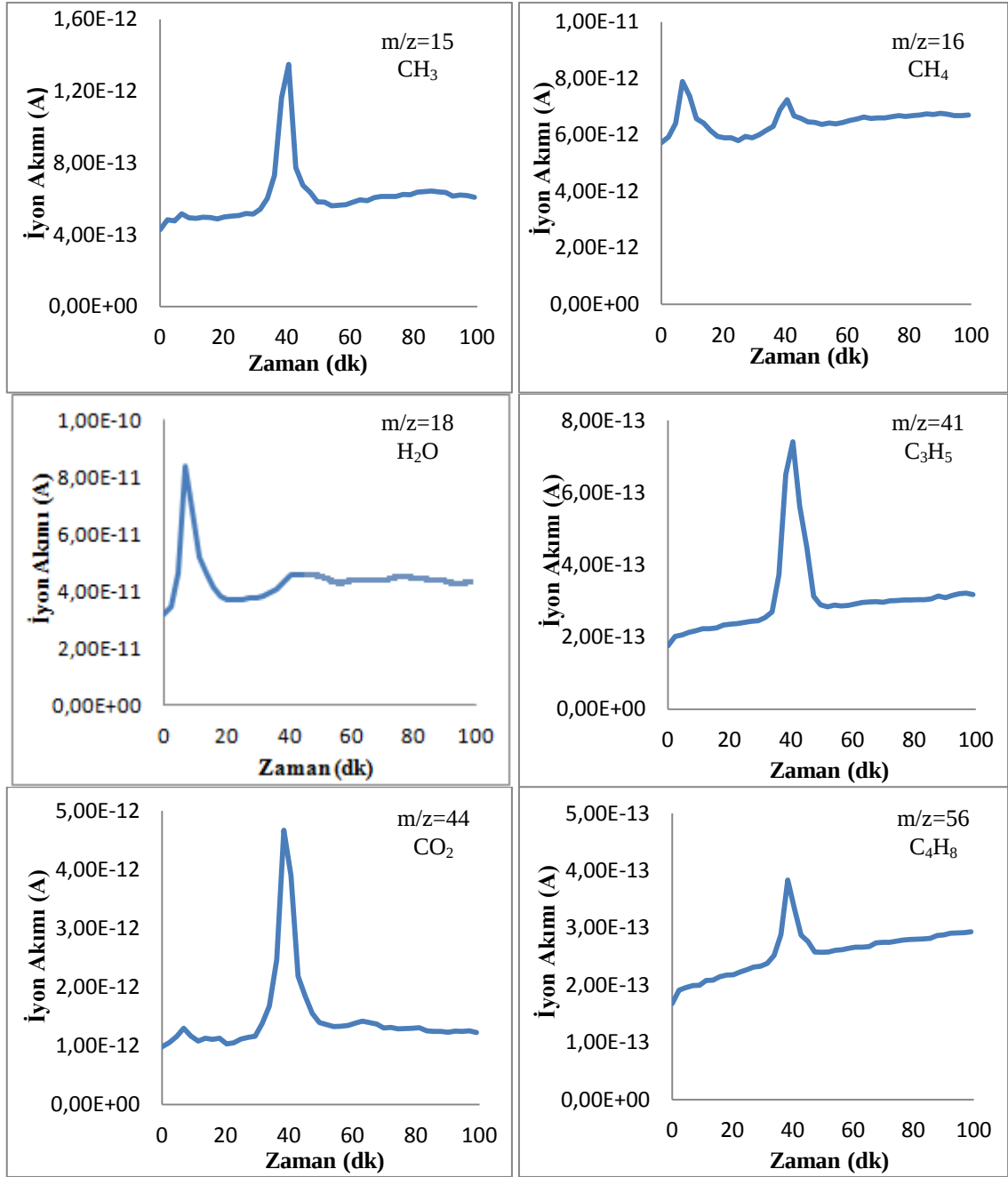
**Şekil 9.23.** Gıda kalıntısının piroliz sırasındaki açığa çıkan uçucu maddeler (Fırın merkez sıcaklığı esas alındığında).

### 9.3.3. TGA-MS sonuçları

Margarin-et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısıl bozunması sırasında açığa çıkan gaz ürünler TGA/MS yöntemi kullanılarak belirlenmiş olup FT-IR sonuçları ile tutarlılığı araştırılmıştır.

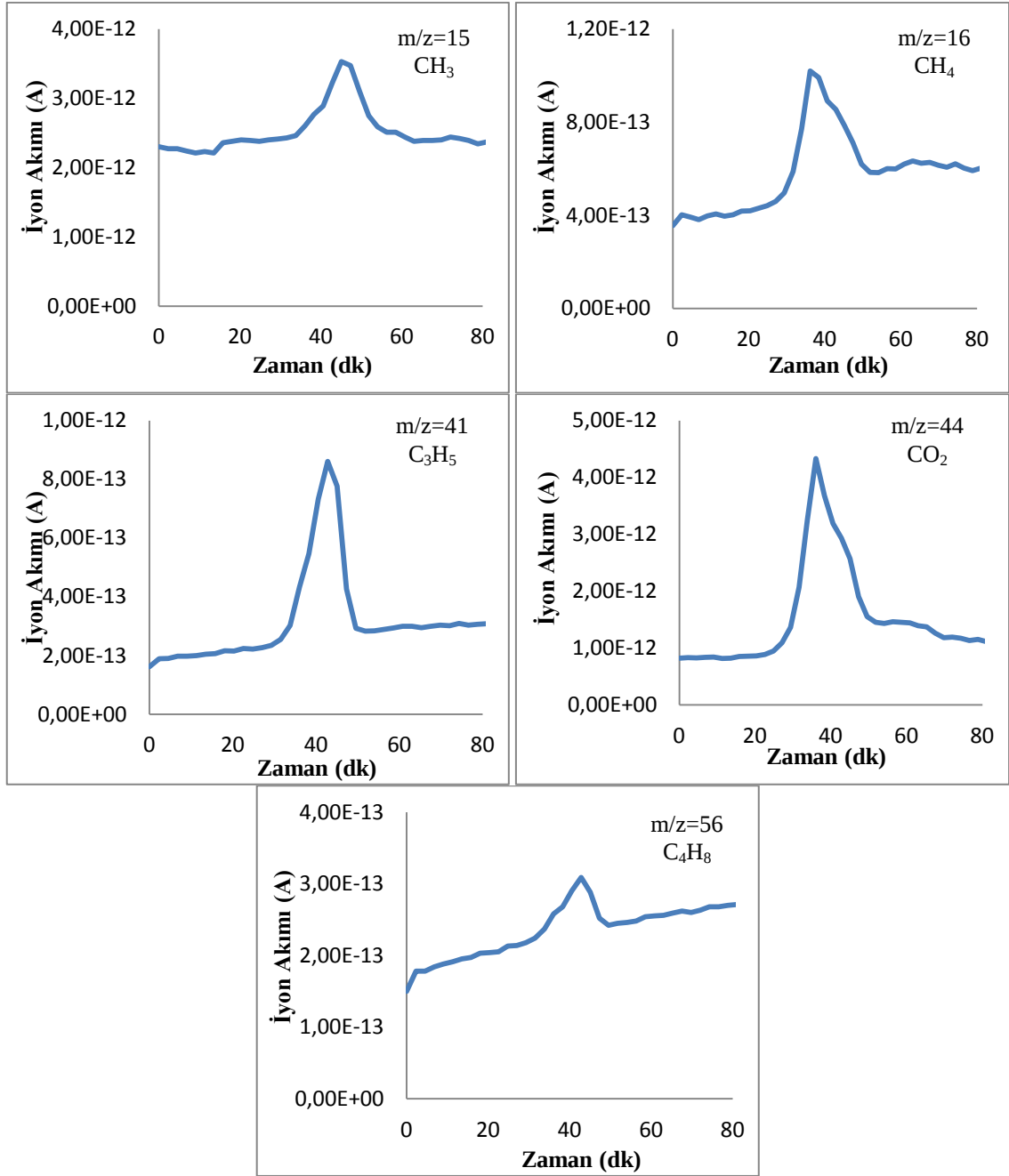
Margarin ve et suyu karışımının ve gıda kalıntısının ısıl bozunması ve pirolizi sırasında içerdiği bileşenlere ait m/z değerleri 15, 16, 18, 41, 44, ve 56'dır ve açığa çıkan bileşenler Şekil 9.24'de görülmektedir. Isıl bozunma sırasında  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{C}_4\text{H}_8$  uçucularının oluştuğu belirlenmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde TGA/FTIR sonuçları ile birbirini desteklediği görülmektedir.



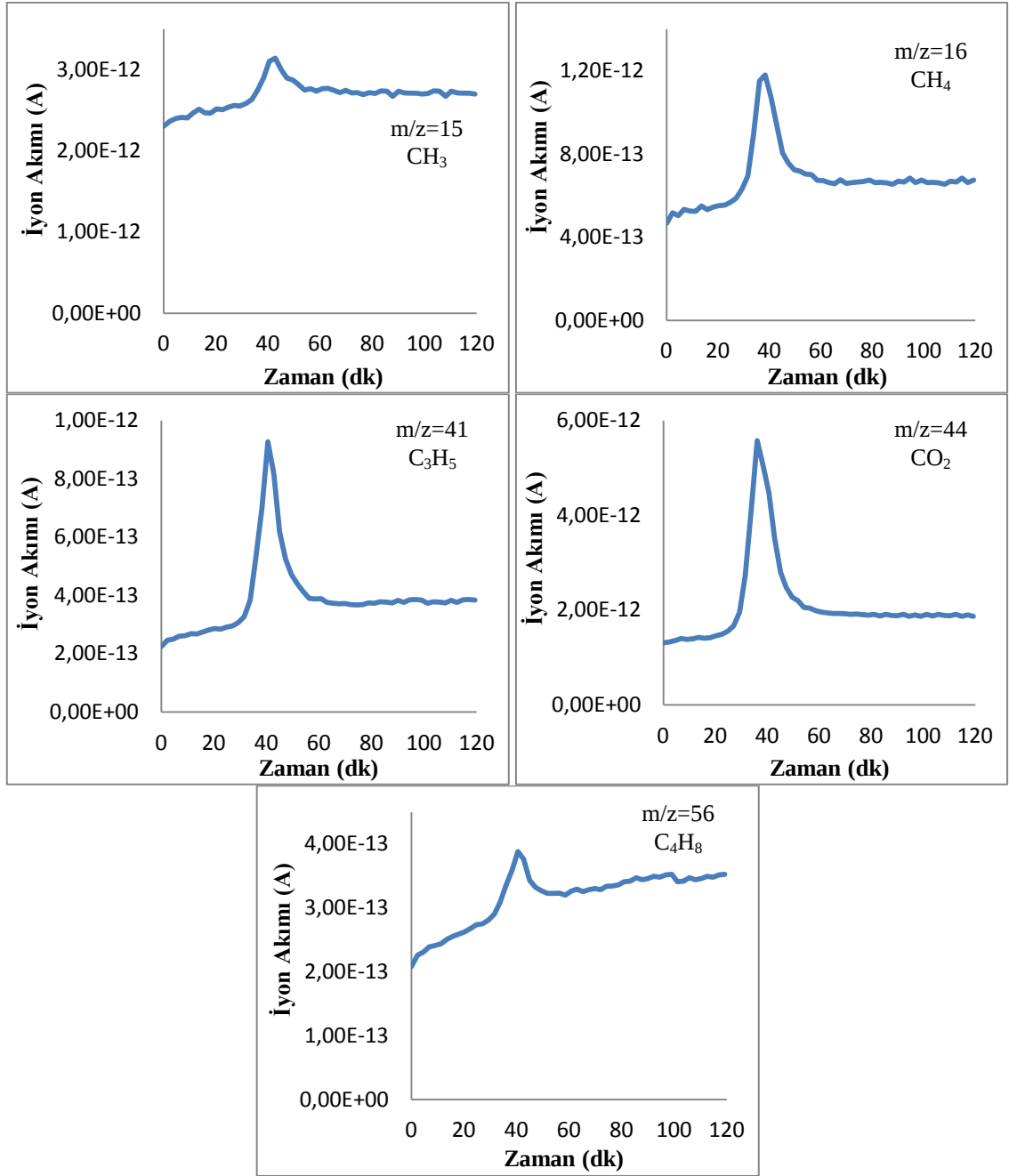
**Şekil 9.24.** Margarin ve et suyu karışımının ısı bozunma MS sonuçları  
(Isıtma hızı=10°C/dakika).

Gıda kalıntısının 10°C/dk ısıtma hızında 800°C'ye ısıtıldığında oluşan gaz ürünlerin belirlenmesi amacıyla çekilen kütle spektroskopisi sonucu Şekil 9.25'de verilmiştir.



**Şekil 9.25.** Gıda kalıntısının ısıtılma MS sonuçları  
(Isıtılma hızı=10°C/dakika).

Gıda kalıntısının 10°C/dk ısıtılma hızında ve 450°C sıcaklıkta pirolizi boyunca oluşan gaz ürünlerin belirlenmesi amacıyla çekilen kütle spektroskopisi sonucu Şekil 9.26’da verilmiştir.



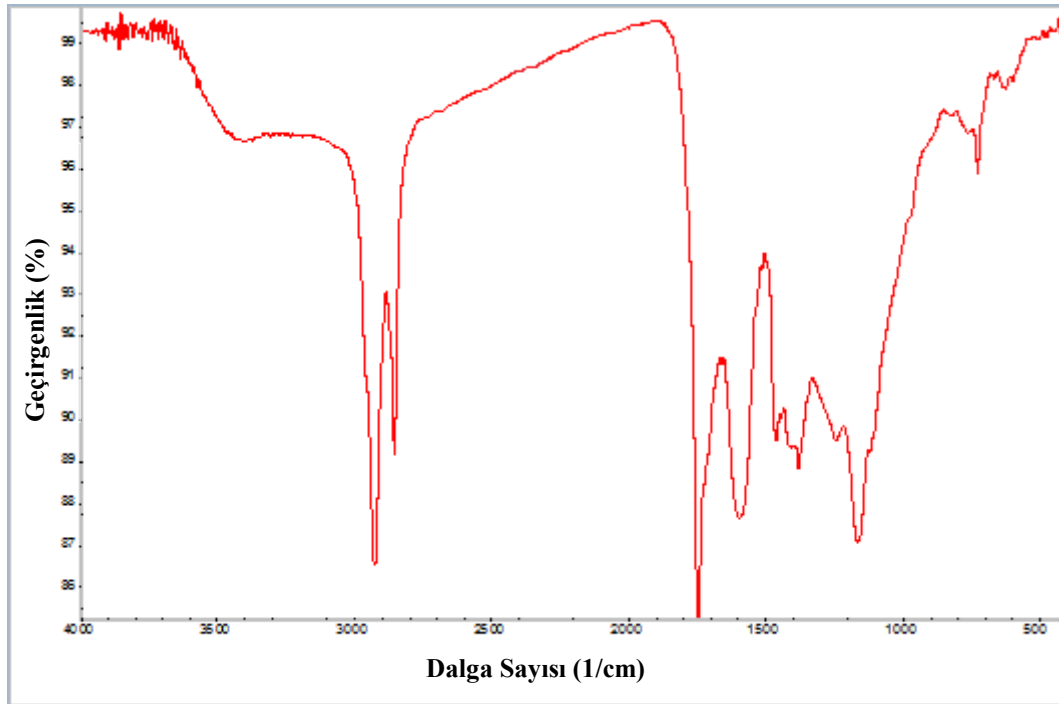
**Şekil 9.26.** Gıda kalıntısının piroliz sırasındaki MS sonuçları  
(Fırın merkez sıcaklığı esas alındığında).

## 9.4. Hammadde Karakterizasyonu

### 9.4.1. FT-IR spektrumu

Piroliz işlemi öncesinde gıda kalıntısının sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi için hammadde FT-IR spektrumu alınmıştır. Gıda kalıntısının FT-IR spektrumu Şekil 9.27’de, sonuçları ise Tablo 9.14’de verilmiştir.

Hammaddenin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3400-3000 1/cm’de görülen geniş ve yaygın -OH titreşim bandı asidik bileşiklerin varlığını; 3000-2800 1/cm’de görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1740-1600 1/cm civarında görülen şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.27. Gıda kalıntısının FTIR spektrumu.

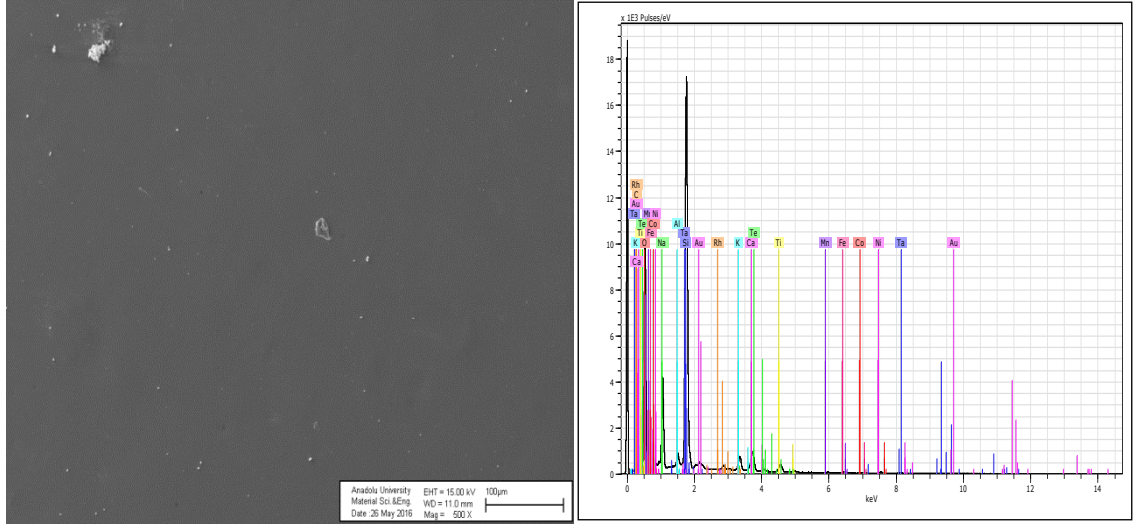
**Tablo 9.14.** *Gıda kalıntısı FTIR sonuçları.*

| <b>Frekans Aralığı<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Fonksiyonel<br/>Gruplar</b>   | <b>Fırın İçi<br/>Kirlilik (cm<sup>-1</sup>)</b> |
|----------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| 3400-3000                                    | O-H gerilim bandı                | 3400                                            |
| 3000-2800                                    | C-H gerilim bandı                | 2923, 2852                                      |
| 1740-1600                                    | C=O gerilim bandı                | 1737                                            |
| 1650-1500                                    | C=C gerilim bandı                | 1594                                            |
| 1480-1420                                    | C-H bükülme bandı                | 1460                                            |
| 1430-1360                                    | O-H veya C-H<br>bükülme bandı    | 1378                                            |
| 1300-1200                                    | C-O gerilim bandı                | 1239                                            |
| 1200-1000                                    | Düzlem dışı gerilme<br>bandı     | 1160                                            |
| 900-700                                      | Düzlem dışı C-H<br>bükülme bandı | 820, 760                                        |

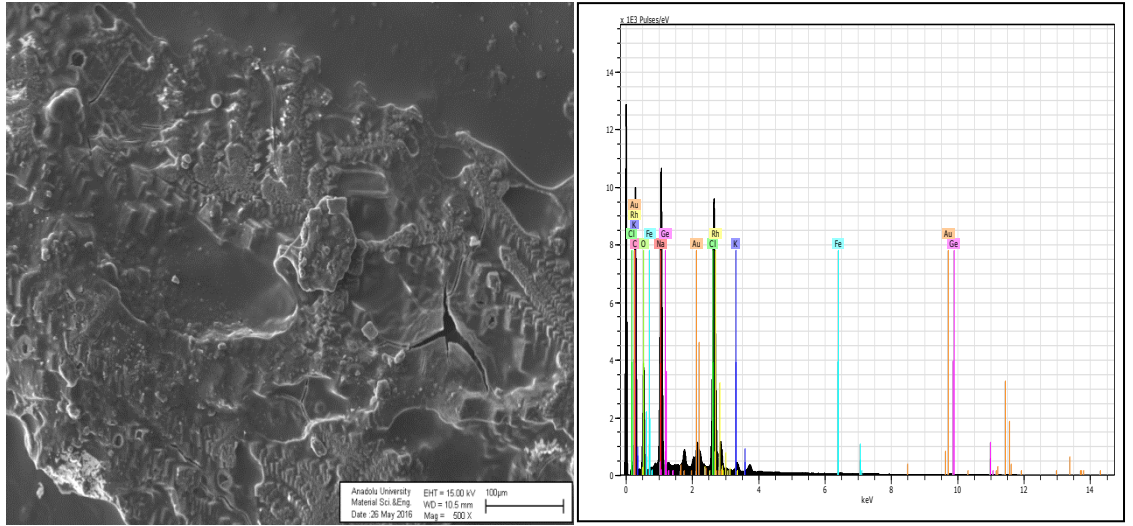
#### **9.4.2. SEM görüntüsü ve EDX analizleri**

Gıda kalıntısının emaye yüzeyindeki değişimlerinin gözlemlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri çekilmiştir. Ayrıca, emaye yüzey ve emaye yüzeyin üzerindeki gıda kalıntısının EDX analizleri yapılarak elementel içerikleri belirlenmiştir. Şekil 9.28’de temiz emayenin, Şekil 9.29’da ise kirletilmiş emayenin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları verilmiştir.

Kirli emaye yüzeyde kalıntıların varlığı dikkat çekmektedir. Margarin ve et suyu karışımından elde edilen kalıntıda beklendiği gibi karbon içeriği yüksektir.



Şekil 9.28. Temiz emayenin SEM görüntüsü ve EDX analizi (500X).



Şekil 9.29. Kirli emayenin SEM görüntüsü ve EDX analizi (500X).

## 9.5. Piroliz Deney Sonuçları

Pirolitik çevrim sırasında ortamda su bulunması durumunda temizlik etkinliğinin araştırılması amacıyla su ortamında piroliz çalışmaları yapılmıştır. Bu deneyler, belirlenen ısıtma programı 10'un çalışma koşullarına (piroliz son sıcaklığı 450°C ve piroliz süresi 120 dakika) göre yapılmıştır. Ayrıca, su ortamının pirolize etkisini incelemek için deneylerde reaktöre 20 ml ve 40 ml su konulmuştur.

Statik ve su ortamında piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin yüzde giderim miktarları Tablo 9.15'de verilmiştir.

**Tablo 9.15.** *Piroliz deney sonuçları.*

| Deney Koşulu               | % Giderim |
|----------------------------|-----------|
| Statik                     | 31,67     |
| Ortamda 20 ml su bulunması | 34,18     |
| Ortamda 40 ml su bulunması | 34,58     |

Tablo 9.15 incelendiğinde ortamda su bulunması durumunda yüzde giderimin arttığı görülmektedir. Ortamda bulunan su miktarı artırıldığı zaman da yüzde giderimin arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pirolitik çevrim sırasında ortamda 40ml su bulunması halinde temizleme etkinliğinin % 9,2 oranında arttığı belirlenmiştir.

Yapılmış olan piroliz çalışmaları sonucunda, pirolitik ankastre fırının içerisine 300 ml su konularak pirolitik çalışma yapılmıştır (Şekil 9.30).

Şekil 9.30 incelendiğinde fırın tabanındaki suyun buharlaşarak kireç oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda pirolitik ankastre fırında ortamda su bulunması durumunda temizleme etkinliğinin değişmediği, aksine kireç kalıntısı nedeniyle bir miktar azaldığı sonucuna varılmıştır.



**Şekil 9.30.** *Su ortamında pirolitik çevrim a) Kirletilmiş hali, b) Fırının tabanına konulan su, c) Pirolitik çevrim sonrası.*

## **9.6. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu**

Hammaddenin statik ve su ortamındaki pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında elementel analiz, FT-IR spektrumları ve SEM/EDX analiz sonuçları incelenmiştir.

### **9.6.1. Elementel analiz**

Gıda kalıntısının pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları Tablo 9.16’da görülmektedir.

Tablo 9.16’daki elementel analiz sonucu alındığı gibi verilmiştir. Gıda kalıntısının statik pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün içerdiği kül miktarı % 63,83, ortamda su

bulunması halinde pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün içerdiği kül miktarı % 67,61 olarak bulunmuştur.

**Tablo 9.16.** *Gıda kalıntısının pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları (Alındığı gibi).*

| Örnek                                                   | Bileşen (% ağırlıkça)* |      |      |               |
|---------------------------------------------------------|------------------------|------|------|---------------|
|                                                         | C                      | H    | N    | O+İnorganik** |
| Statik piroliz sonucu elde edilen katı ürün             | 26,31                  | 0,97 | 7,55 | 65,17         |
| 40 ml su ortamında piroliz sonucu elde edilen katı ürün | 22,90                  | 0,60 | 7,57 | 68,93         |

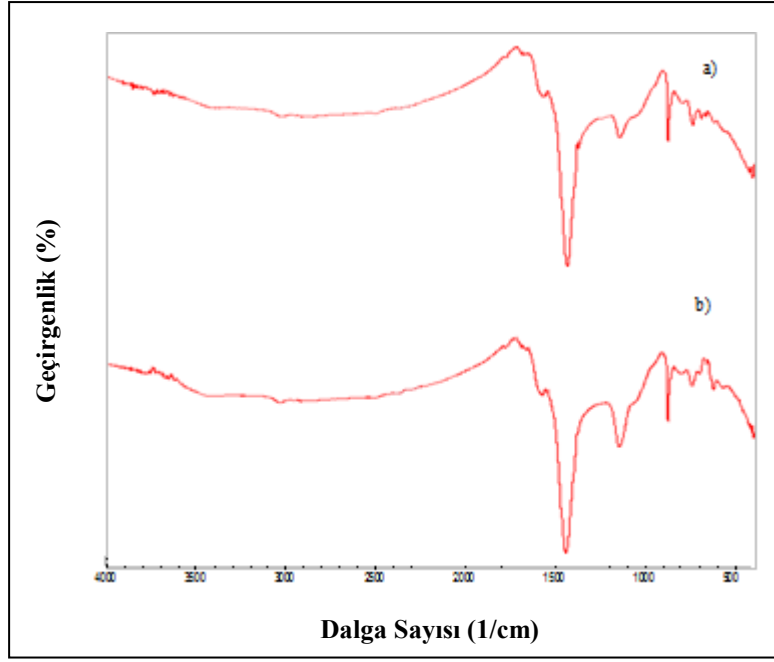
\* Veriler alındığı gibidir.

\*\* Farktan hesaplanmıştır.

### 9.6.2. FT-IR spektrumu

Statik ve su ortamında piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin sahip olduğu fonksiyonel gruplar FT-IR spektrumu alınarak belirlenmiştir. Şekil 9.31’de FT-IR spektrumu, Tablo 9.17’de ise sonuçları verilmiştir. Şekil 9.31 incelendiğinde iki farklı ortamda elde edilen katı ürünlerin FTIR spekturumlarının benzer olduğu görülmektedir.

3000-2800 1/cm’de görülen asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığının gıda kalıntısı ile kıyaslandığında azaldığı belirlenmiştir. Piroliz işlemi ile düşük molekül ağırlıklı uçucuların uzaklaşması C-H titreşimlerinin azalmasına neden olmuştur.



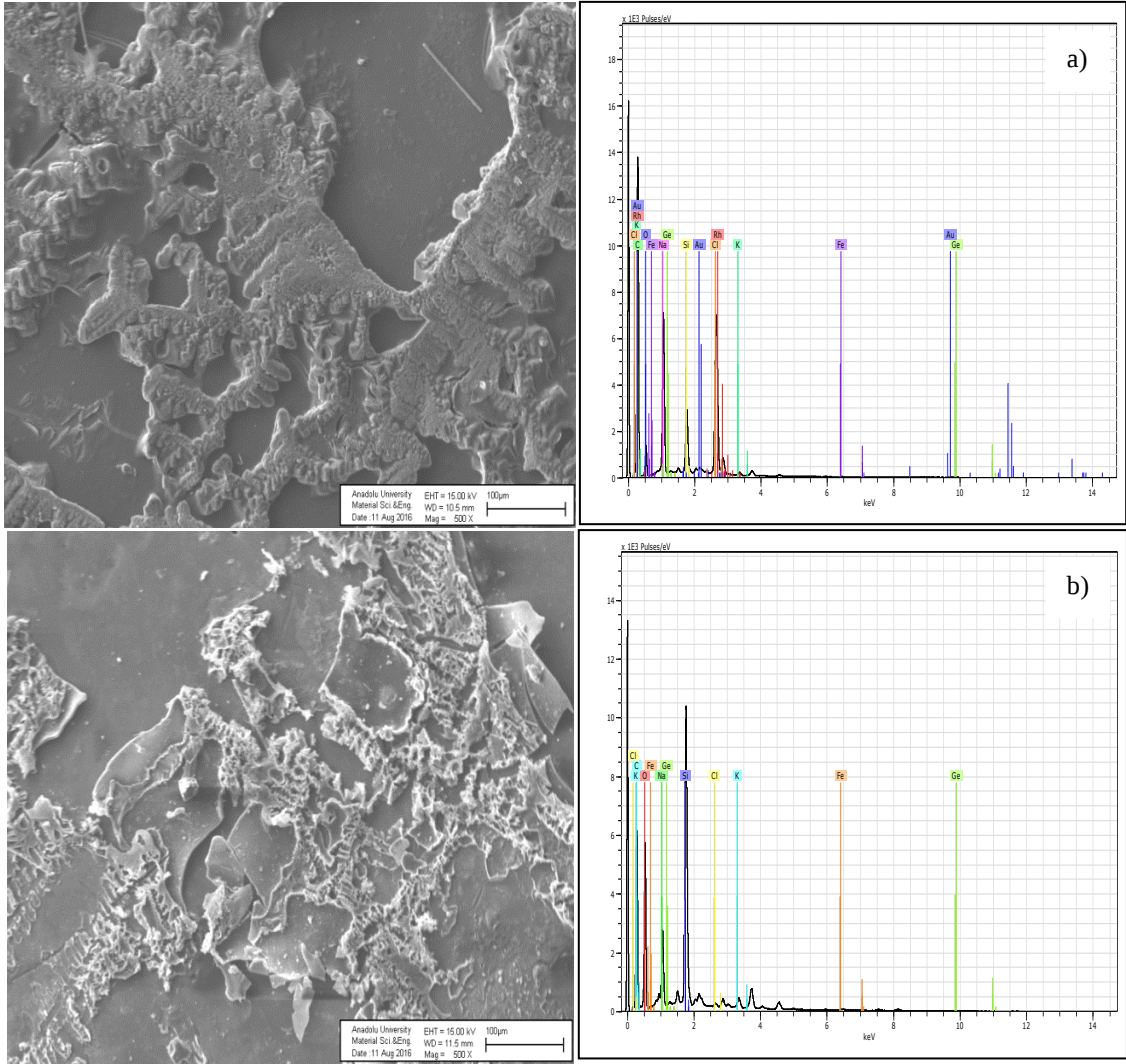
**Şekil 9.31.** Piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları a) statik b) su ortamında.

**Tablo 9.17.** Hammaddenin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin FTIR sonuçları.

| Frekans Aralığı (cm <sup>-1</sup> ) | Fonksiyonel Gruplar       | Statik piroliz sonucu elde edilen katı ürün (cm <sup>-1</sup> ) | Su ortamında piroliz sonucu elde edilen katı ürün (cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 3400-3000                           | O-H gerilim bandı         | 3015                                                            | 3019                                                                  |
| 3000-2800                           | C-H gerilim bandı         | 2915                                                            | 2913                                                                  |
| 1650-1500                           | C=C gerilim bandı         | 1575                                                            | 1581                                                                  |
| 1480-1420                           | C-H bükülme bandı         | 1437                                                            | 1440                                                                  |
| 1200-1000                           | Düzlem dışı gerilme bandı | 1150                                                            | 1150                                                                  |

### 9.6.3. SEM görüntüsü ve EDX analizleri

Piroliz katı ürünlerinin emaye yüzeyindeki değişimlerinin gözlemlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri çekilmiştir. Emaye yüzey üzerindeki piroliz katı ürünlerinin EDX analizleri yapılarak elementel içerikleri belirlenmiştir. Şekil 9.32’de piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları verilmiştir.



**Şekil 9.32.** *Piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (500X)*

*a) Statik piroliz sonucu emaye üzerindeki kalıntı b) Su ortamında piroliz sonucu emaye üzerindeki kalıntı.*

Şekil 9.29’da verilen kirlilik SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında, piroliz sonrasında yüzeydeki kalıntıların azaldığı görülmüştür. Ancak pirolitik çevrim sonrasında emaye yüzeyin tamamen temizlenmediği, manuel temizliğe gerek duyulduğu sonucuna varılmıştır.

İki farklı ortamda elde edilen katı ürünlerin EDX şekillerine bakıldığında benzer olduğu görülmüş ve hammaddede olduğu gibi karbon içerikleri yüksek olduğu saptanmıştır.

## 10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Hammadde olan gıda kalıntısını elde etmek için kullanılan margarin ve et suyu karışımının ısı davranışları ve açığa çıkan uçucuların incelenmesi TGA/FTIR/MS analizi ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere göre 5°C/dakika ısıtma hızında toplam kütle kaybının % 67,11 olduğu, 10°C/dakika ısıtma hızında ise % 73,58 olduğu görülmüştür. Isıl bozunması sırasında oluşan ana uçucu bileşenlerin ise CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub> ve C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> olduğu belirlenmiştir.
- Hammadde olarak alınan gıda kalıntısının ısı bozunmaları farklı ısıtma hızlarında (5, 10 ve 15°C/dk) termogravimetrik analizleri yapılarak incelenmiştir. Bu analizlere göre 5, 10, 15°C/dakika ısıtma hızlarında toplam kütle kayıplarının sırasıyla % 29,65, % 33,37 ve % 34,34 olduğu belirlenmiştir. Isıtma hızının artmasıyla toplam kütle kaybının arttığı saptanmıştır. Gıda kalıntısı % 51,93 oranında içerdiği inorganik bileşenlerden oluşmaktadır, bu nedenle 800°C gibi yüksek piroliz sıcaklıklarında bozunma işlemi tamamlanamamakta ve bu durum toplam kütle kaybının düşük olmasına neden olmaktadır.
- Gıda kalıntısının ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucular eş zamanlı olarak FT-IR ve MS ile incelenmiş ve ana uçucu bileşenlerin CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub> ve C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> olduğu belirlenmiştir.
- Gıda kalıntısının piroliz sırasındaki bozunma verilerine göre fırın merkez sıcaklığı esas alınarak uyarlanan ısıtma programında toplam kütle kaybının yaklaşık % 29,19 olduğu saptanmıştır. Fırının en soğuk bölgesi esas alınarak yapılan simülasyonda ise ortalama kütle kaybının yaklaşık % 25,12 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre piroliz sıcaklığı azaldıkça toplam kütle kaybının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, fırın içerisindeki sıcaklık dağılımının homojen gerçekleşmemesi nedeniyle kirlilik oluşumunun bölgesel farklılık gösterdiği belirlenmiştir.
- Pirolitik ankastre fırının temizleme ve enerji etkinliğinin geliştirilmesi amacıyla ankastre fırın TGA cihazında uyarlanarak yeni sıcaklık algoritmaları denenmiştir. Bu kapsamda pirolitik çevrime ısıtma hızının, piroliz süresinin ve

piroliz son sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Pirolitik çevrimde ısıtma hızı, piroliz süresi ve piroliz son sıcaklığı artması ile toplam kütle kaybının arttığı tespit edilmiştir. Bu da fırında pirolitik çevrim sonucunda daha etkin temizliğin sağlanacağını göstergesidir. Üç ara sıcaklıkta bekleme süresi içeren ısıtma programı 10 seçildiğinde fırının temizleme etkinliği % 41,6 oranında arttığı belirlenmiştir. Ayrıca üç ara sıcaklıkta bekleme süresi içeren ısıtma programı 12 daha kısa bir program olmasına rağmen (90 dakika), mevcut programa (120 dakika) göre fırının temizleme etkinliğini % 25 oranında arttırdığı saptanmıştır. Elde edilen ısıtma programları pirolitik ankastre fırına uygulandığında pirolitik çevrim sonucunda fırının temizleme etkinliğinde gözle görülür bir şekilde artış olduğu belirlenmiştir.

- Temizleme etkinliği en yüksek olan uygun ısıtma programları 10 ve 12'nin enerji tüketim değerleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, ısıtma programı 10 mevcut programa göre % 3,8, ısıtma programı 12 ise % 27,21 oranında enerji tasarrufu sağlanmıştır.
- Çalışmanın sonraki aşamasında pirolitik çevrim sırasında ortamda su bulunması durumunda temizlik etkinliğinin araştırılması hedeflenmiş olup, su ortamında piroliz çalışmaları yapılmıştır. Ortamda su bulunması durumunda ve ortamda bulunan su miktarı arttırıldığında yüzde giderimin arttığı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pirolitik çevrim sırasında ortamda 40 ml su bulunması halinde temizleme etkinliğinin % 9,2 oranında arttığı belirlenmiştir.
- Kendi kendine temizleme özellikleri ile pazarda büyük ilgi gören pirolitik fırınlar, pirolitik çevrim süresince tükettikleri yüksek enerji ile kullanıcıda olumsuz bir algı yaratmaktadır. Bu kapsamda, pirolitik çevrim sırasında temizleme etkinliğinden ödün vermeden, pirolitik çevrimde az enerji tüketen yeni bir pirolitik ankastre fırın geliştirilmiştir. Sonuç olarak yapılan çalışmada, Hoover marka pirolitik ankastre fırının temizleme etkinliği % 25 oranında arttırıldığı, enerji tüketiminin ise aynı zamanda % 27,21 oranında azaltıldığı ısıtma program 12 yeni pirolitik ankastre fırının ısıtma programı olarak seçilmiştir.
- Geliştirilen yeni sıcaklık algoritmasının ilerleyen dönemlerde Candy Hoover marka ev tipi pirolitik ankastre fırınlarda uygulanması planlanmaktadır.

## KAYNAKÇA

- [1] Xiaohua, W., Kunquan, L., Hua, L., Di, B., Jingru, L. (2016). Research on China's rural Household Energy Consumption – Household Investigation of Typical Counties in 8 Economic Zones. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 28–32.
- [2] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
<http://www.teias.gov.tr/>
- [3] Öztürk, A.B. (2016). *Beyaz Eşya Sektörü*. Türkiye İş Bankası, İktisadi Araştırmalar Bölümü.
- [4] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
<http://www.ankastreal.com/firinlar-ile-ilgili-faydali-bilgiler.shtm>
- [5] Maitenaz, P. (1976). Catalytically Assisted Pyrolytic Self-Cleaning Oven. U.S. Patent, No: 3962561.
- [6] Apaydın-Varol, E., Pütün, E., Pütün, A.E. (2006). Slow Pyrolysis of Pistachio Shell. *Fuel*, 86, 1892–1899.
- [7] Habib, M.A., Hasanuzzaman, M., Hosenuzzaman, M., Salman, A., Mehad, M.R. (2016). Energy consumption, energy saving and emission reduction of a garment industrial building in Bangladesh. *Energy*, 112, 91-100.
- [8] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
<http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>
- [9] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
<http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&init=1&plugin=1&language=en&pcode=ten00087>
- [10] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
[http://www.eia.gov/beta/international/rankings/#?product=2-12&cy=2014&pid=2&aid=12&tl\\_id=12-A&tl\\_type=a](http://www.eia.gov/beta/international/rankings/#?product=2-12&cy=2014&pid=2&aid=12&tl_id=12-A&tl_type=a)

- [11] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
[http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab\\_id=1578](http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=1578)
- [12] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
[http://www.eia.gov/beta/international/rankings/#?product=2-2&cy=2014&pid=2&aid=2&tl\\_id=2-A&tl\\_type=a](http://www.eia.gov/beta/international/rankings/#?product=2-2&cy=2014&pid=2&aid=2&tl_id=2-A&tl_type=a)
- [13] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
[http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab\\_id=1579](http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=1579)
- [14] Castelazo, E.S., Stamford, L., Azapagic, A. (2014). Environmental implications of decarbonising electricity supply in large economies: The case of Mexico. *Energy Conversion and Management*, 85, 272-291.
- [15] Uzun, B.B., Apaydın Varol, E. (2014). *Potentials to mitigate climate change using biochar*. International Union of Forest Research Organizations, IUFRO Occasional Papers, 27.
- [16] (Erişim tarihi: 26.12.2016)  
<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/01/20150114-12.htm>
- [17] Özden, V.D. (2009). *Beyaz Eşya Sektör Raporu*. Karadeniz: Avrupa İşletmeler Ağı.
- [18] ..... (2014). *Beyaz Eşya Sektörü Raporu*. Ankara: T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı.
- [19] GFK Grup. (2013). *Uluslararası Market Araştırma Şirketi Verileri*.
- [20] Palmisano, P., Hernandez, S.P., Hussain, M., Fino, D., Russo, N. (2011). A new concept for a self-cleaning household oven. *Chemical Engineering Journal*, 176–177, 253– 259.
- [21] Denny, P.J., Crooks, D.A. (1976). Catalytic Material. U.S. Patent, No: 3988514.

[22] (Erişim tarihi: 26.12.2016)

[http://www.indesit.com.tr/urunler\\_i/tuIndesitAdviceList2.do?consiglio\\_id=251](http://www.indesit.com.tr/urunler_i/tuIndesitAdviceList2.do?consiglio_id=251)

[23] Swartzell, S.D. (2001). Motorized Self-Cleaning Oven Latch. U.S. Patent, No: US 6315336 B1.

[24] (Erişim tarihi: 26.12.2016)

<http://www.arcelik.com.tr/katalog-ozellikleri-ankastre-firin-ozellikler.html>

[25] (Erişim tarihi: 26.12.2016)

<https://ecokitchen.wordpress.com/tag/oven-cleaning/>

[26] Demirbaş, A. (2009). Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31:13, 1186–1193.

[27] Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C. (2006). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504–517.

[28] Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50, 3147–3157

[29] Tripathi, M., Sahu J.N., Ganesan, P. (2015). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481.

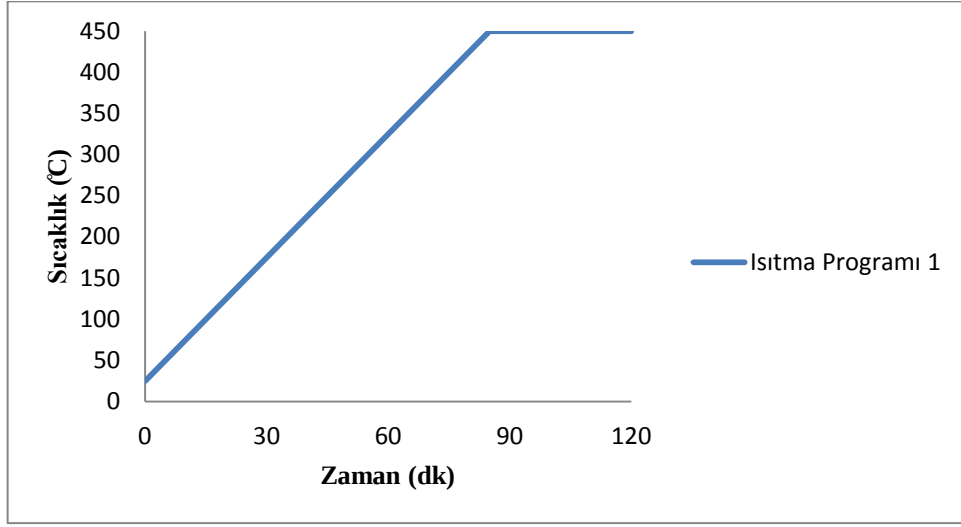
[30] Apaydın Varol, E. (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[31] Uzun, B.B. (2005). Pirinanin İki Kademeli Pirolizi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

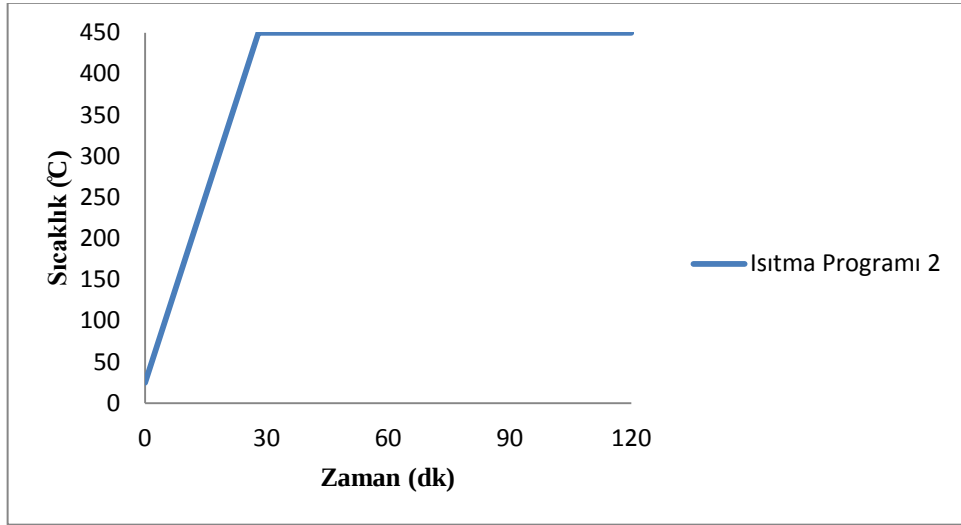
- [32] Mutlu, Ü. (2012). Farklı Biyokütlelerin Pirolizi ve Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [33] Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140.
- [34] Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. (2005). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20, 848-889.
- [35] Skoog, D.A., Holler, F.J., Neiman, T.A. (1998). *Enstrümental Analiz İlkeleri*. (Çev: E. KILIÇ, F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ). 5. Baskı. Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [36] Gündüz T. (1999). *İnstrümental Analiz*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- [37] Yıldız, A., Bektaş, S. (1997). Enstrümental Analiz Yöntemleri. 2. Baskı. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [38] Palmisano, P., Faraldi, P., Fino, D., Russo, N. (2009). Household oven self-cleaning surfaces via catalytic thermal oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 154, 251–257.
- [39] Guo, X., Xu, Y., Yang, X., Qin, F.G.F. (2014). Effect of Heating Rate on Edible Mushroom Bran Pyrolysis. *Energy Procedia*, 61, 533 – 537.
- [40] Yang, J., Chen, H., Zhao, W., Zhou, J. (2015). TG–FTIR-MS Study of Pyrolysis Products Evolving from Peat. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 296–309.
- [41] Chen, D., Liu, D., Zhang, H., Chen, Y., Li, Q. (2015). Bamboo Pyrolysis Using TG–FTIR and a Lab-Scale Reactor: Analysis of Pyrolysis Behavior, Product Properties, and Carbon and Energy Yields. *Fuel*, 148, 79–86.
- [42] Tian, L., Shen, B., Xu, H., Li, F., Wang, Y., Singh, S. (2016). Thermal Behavior of Waste Tea Pyrolysis by TG-FTIR Analysis. *Energy*, 103, 533-542.

- [43] Polat, S., Apaydın Varol, E., Pütün A.E. (2016). Thermal decomposition behavior of tobacco stem Part I: TGA–FTIR–MS analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38:20, 3065-3072.
- [44] Fan, C., Yan, J., Huang, Y., Han, X., Jiang, X. (2014). XRD and TG-FTIR study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char. *Fuel*, 139, 502–510.

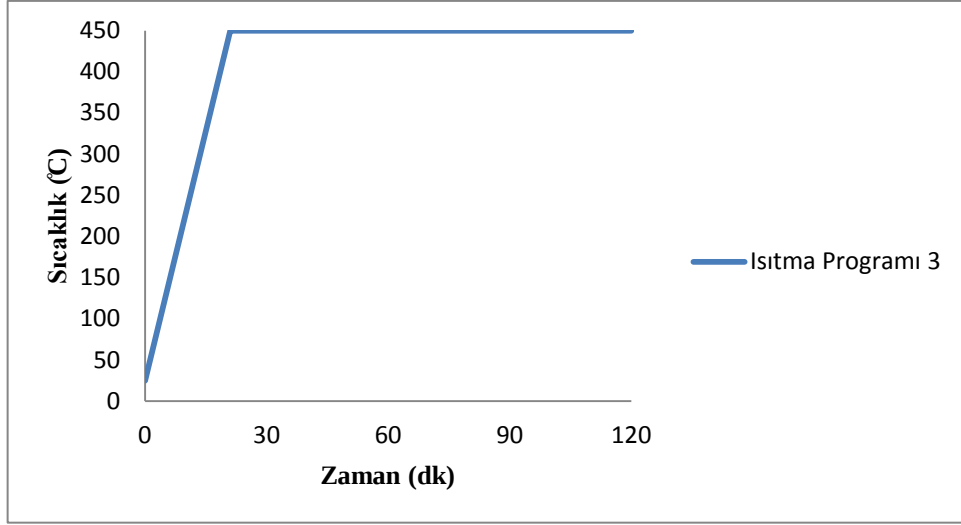
## EK 1- Çeşitli Isıtma Programları



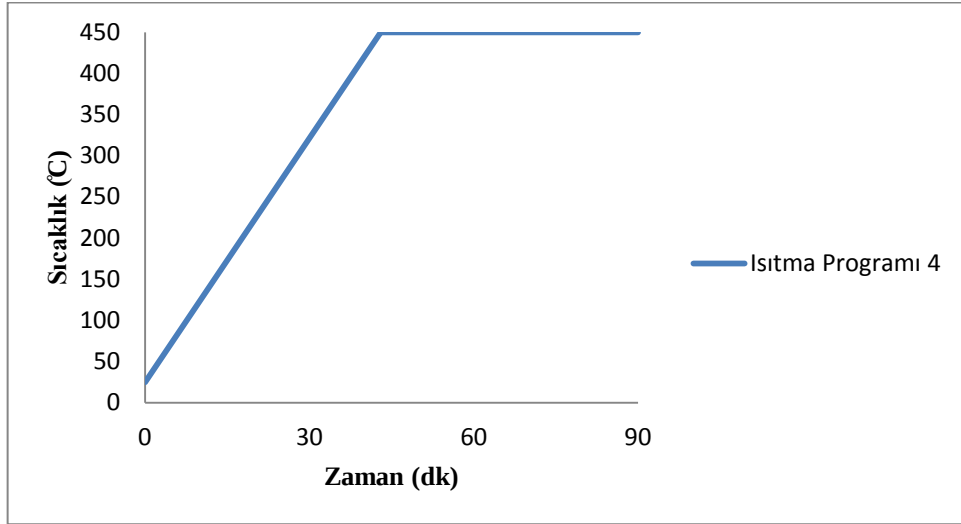
Şekil 1. Isıtma Programı 1.



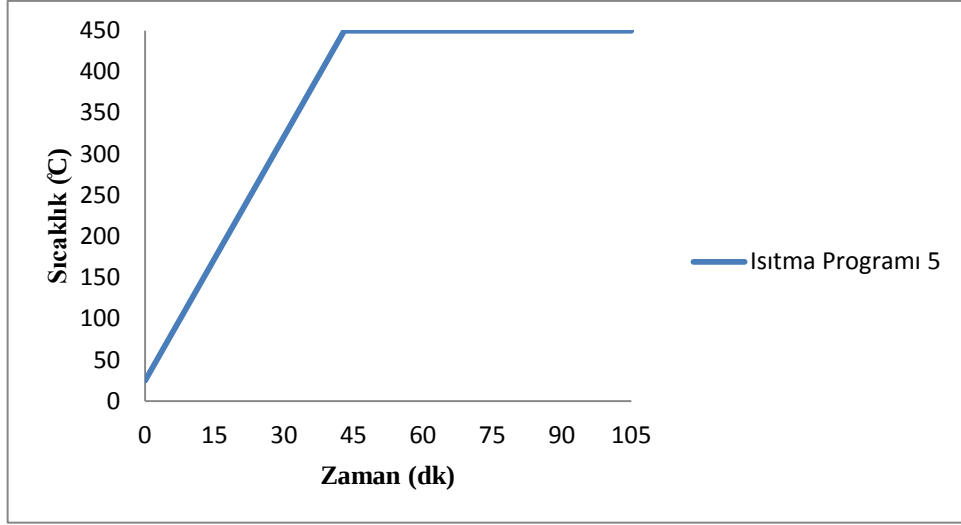
Şekil 2. Isıtma Programı 2.



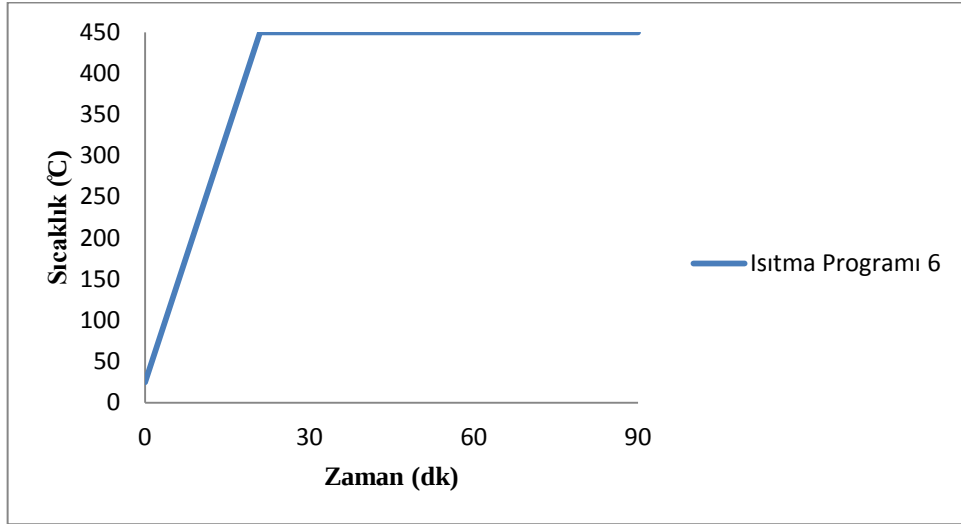
Şekil 3. Isıtma Programı 3.



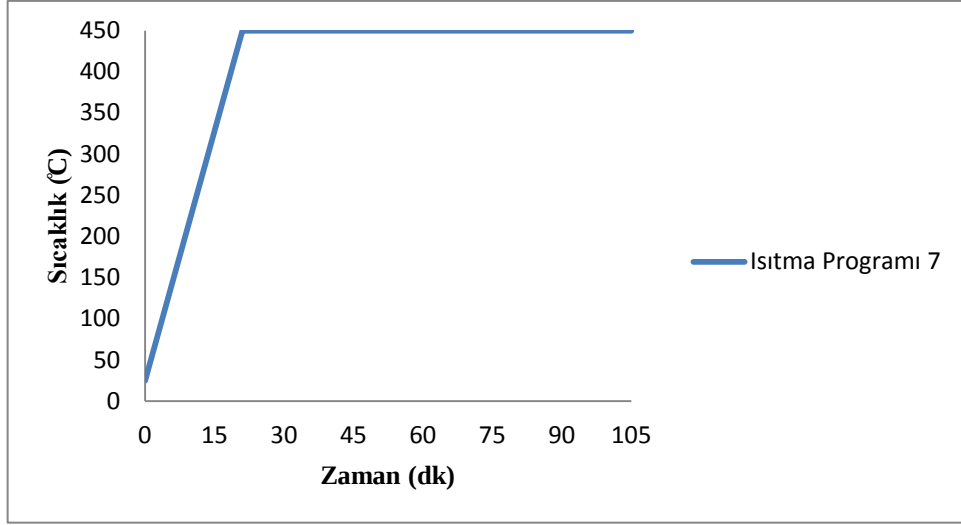
Şekil 4. Isıtma Programı 4.



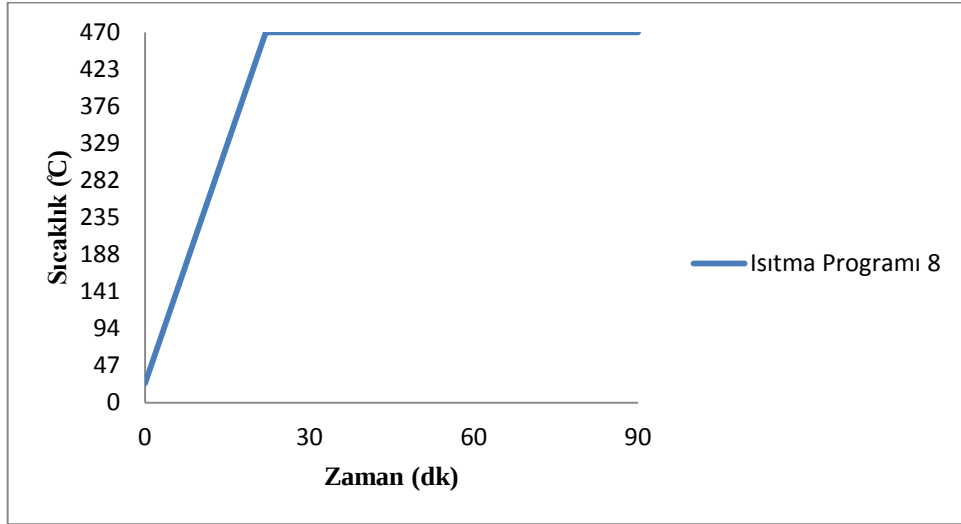
Şekil 5. Isıtma Programı 5.



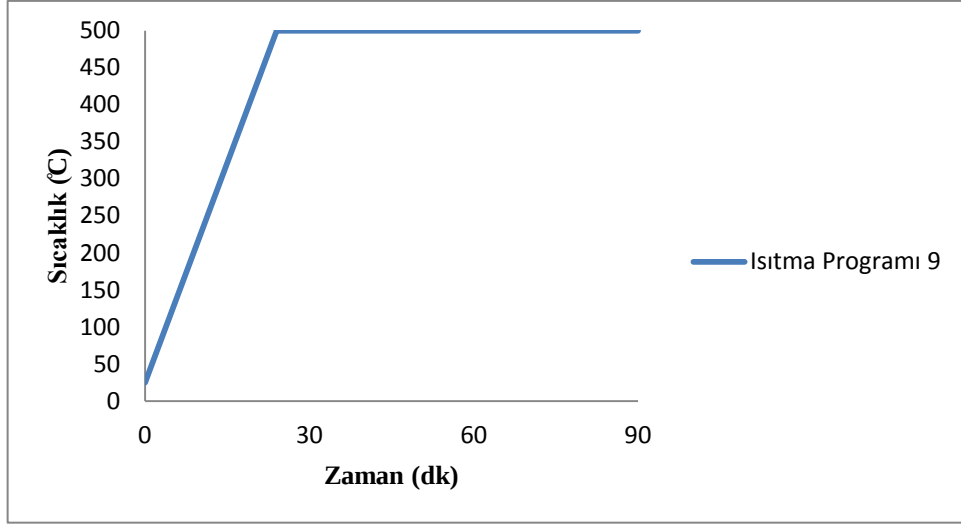
Şekil 6. Isıtma Programı 6.



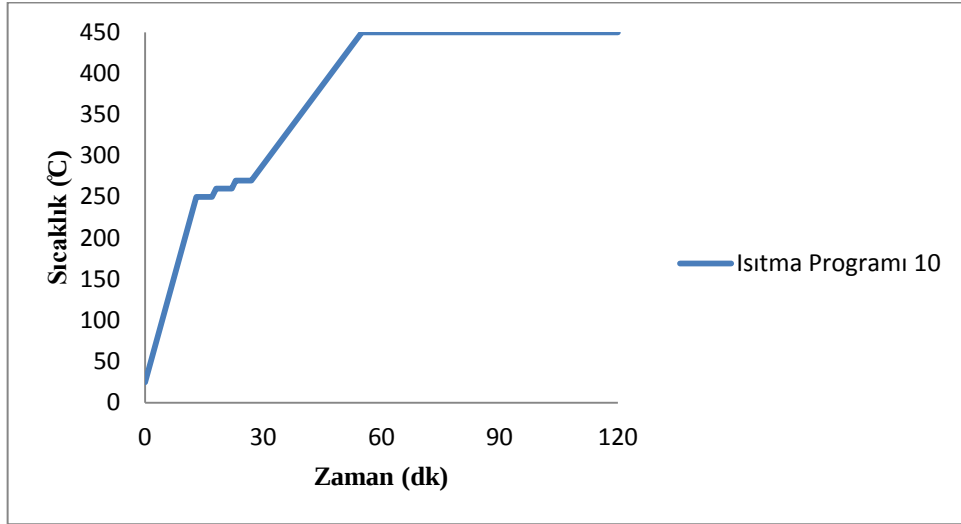
Şekil 7. Isıtma Programı 7.



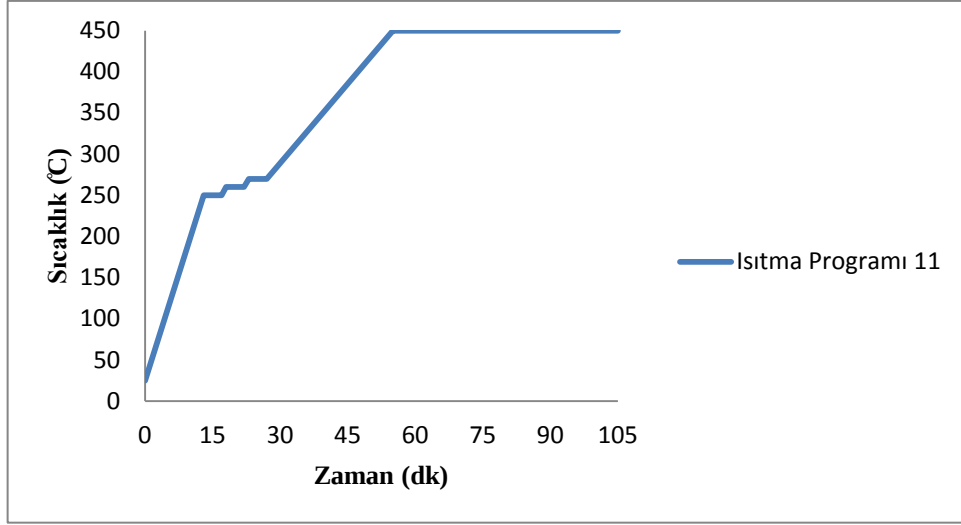
Şekil 8. Isıtma Programı 8.



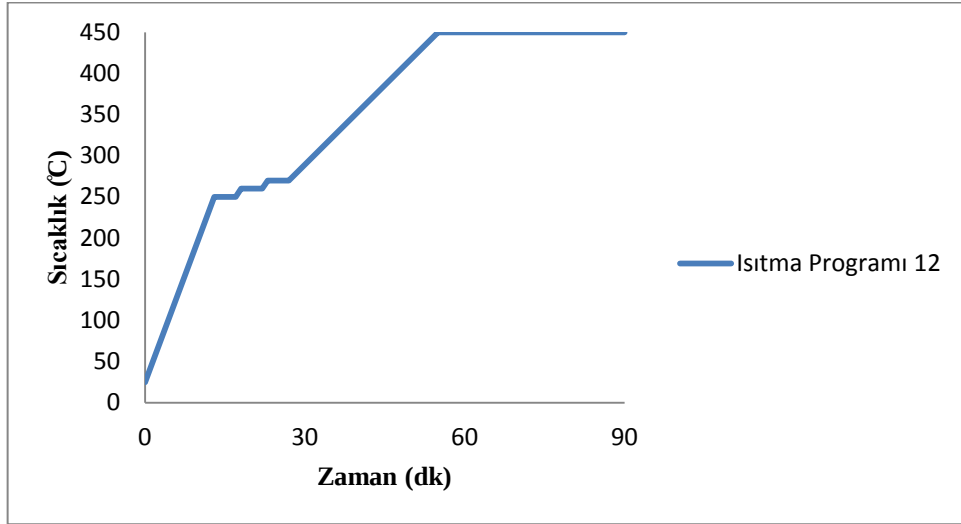
Şekil 9. Isıtma Programı 9.



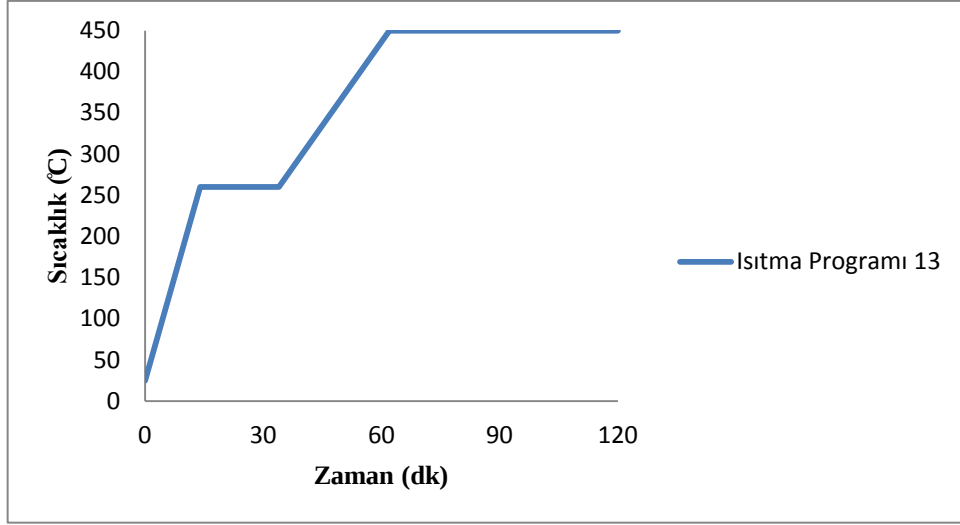
Şekil 10. Isıtma Programı 10.



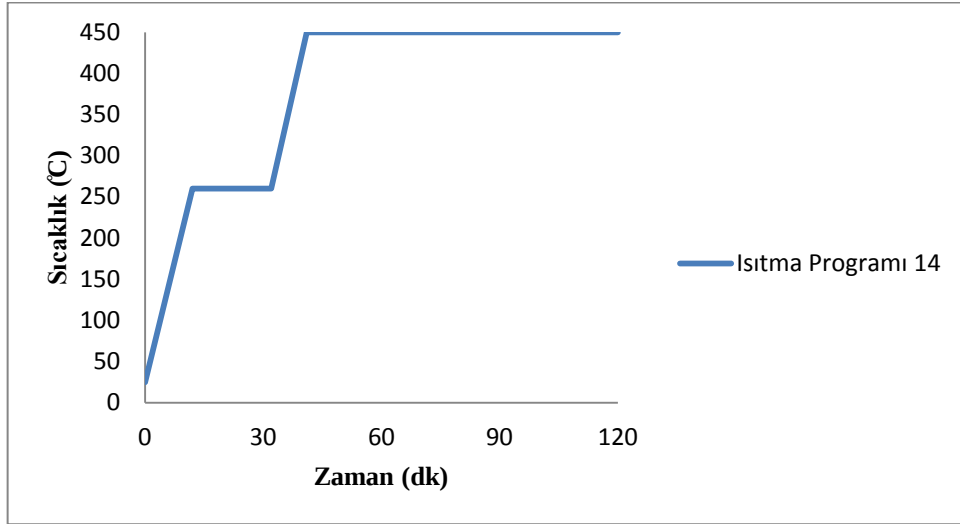
Şekil 11. *Isıtma Programı 11.*



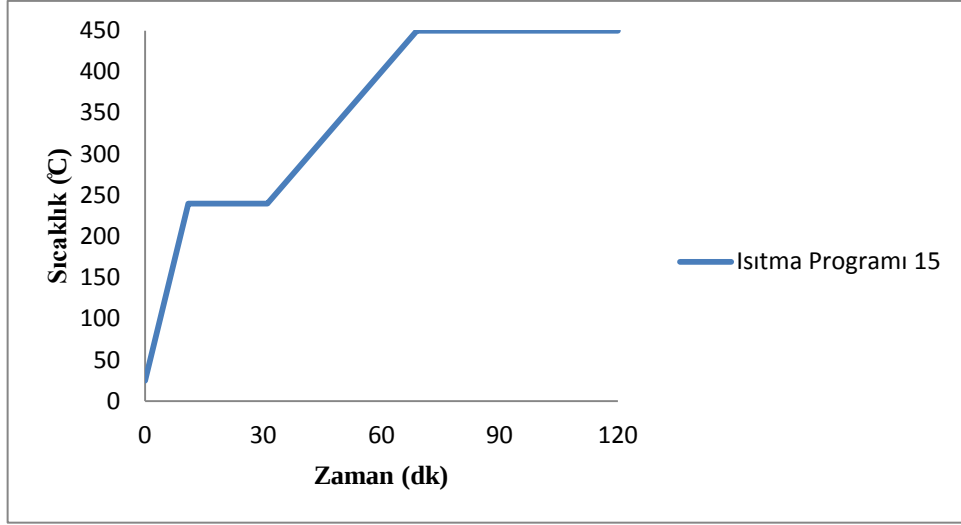
Şekil 12. *Isıtma Programı 12.*



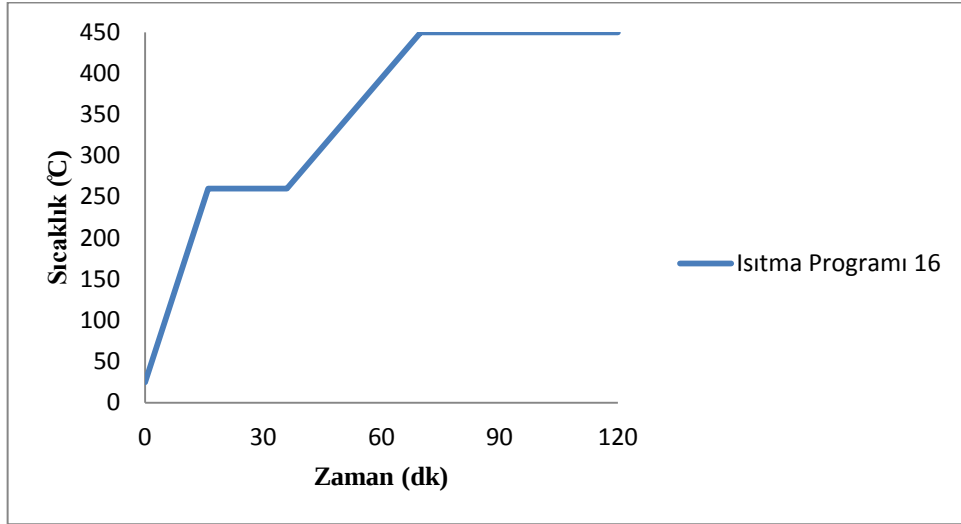
Şekil 13. *Isıtma Programı 13.*



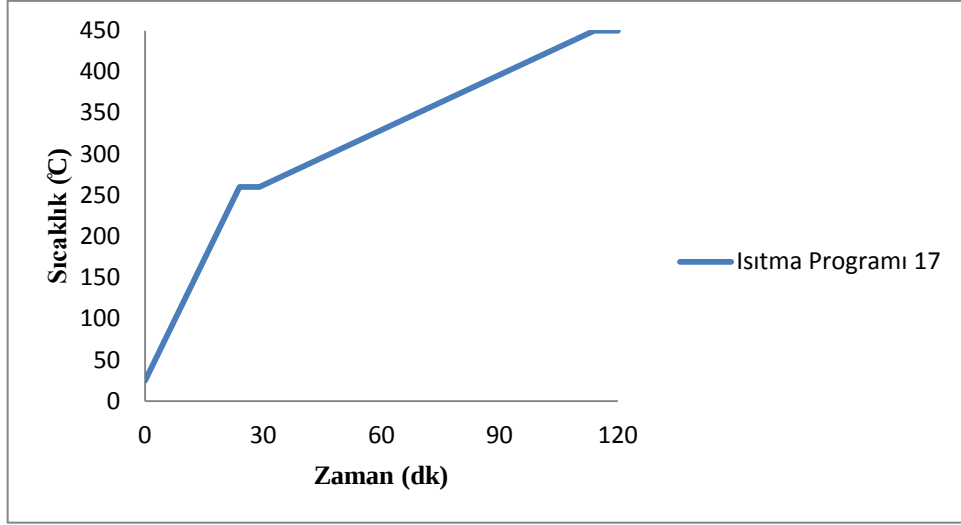
Şekil 14. *Isıtma Programı 14.*



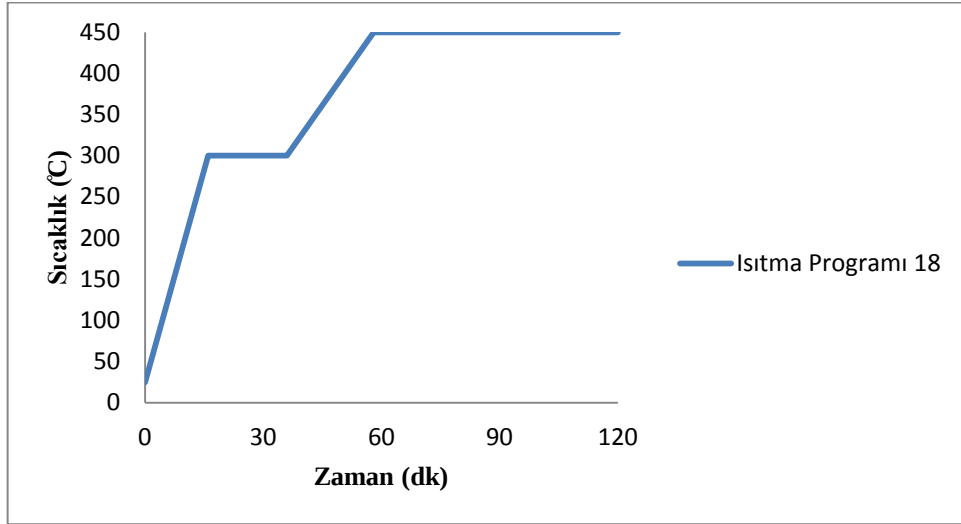
Şekil 15. Isıtma Programı 15.



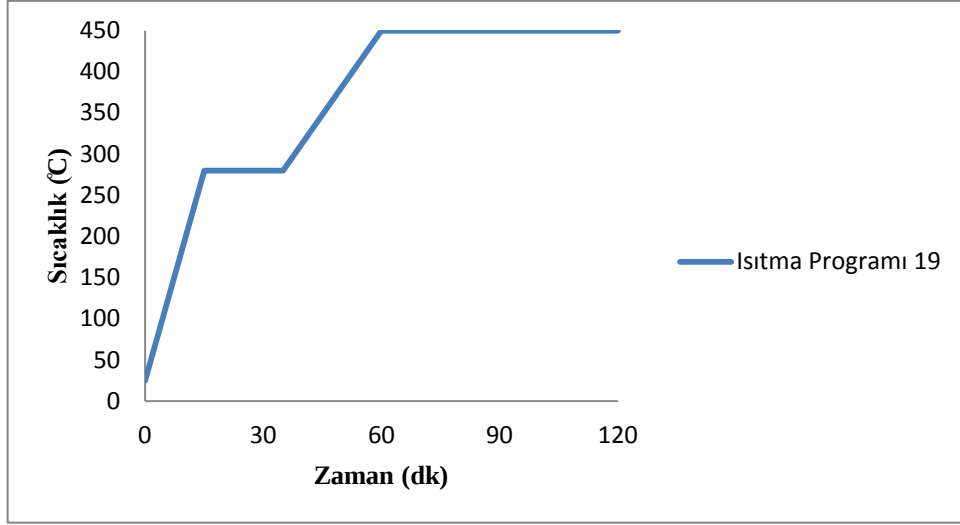
Şekil 16. Isıtma Programı 16.



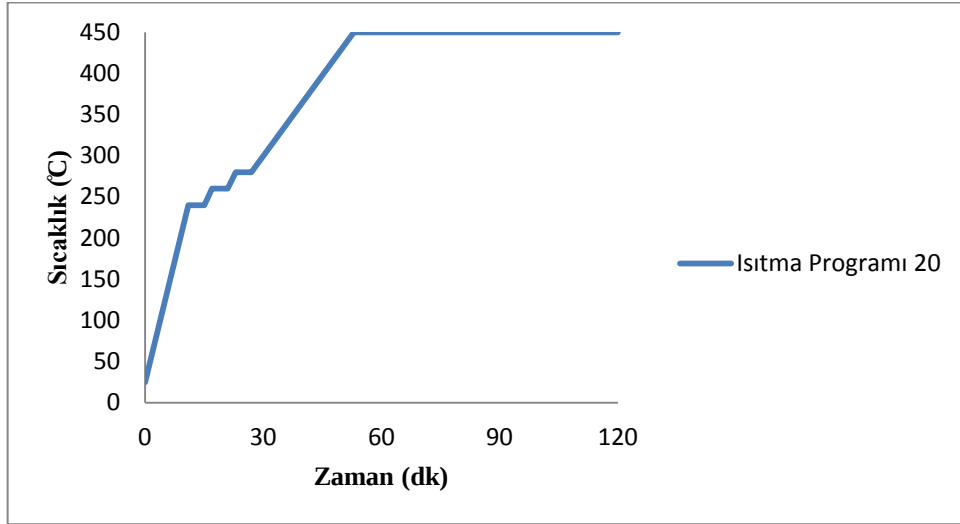
Şekil 17. Isıtma Programı 17.



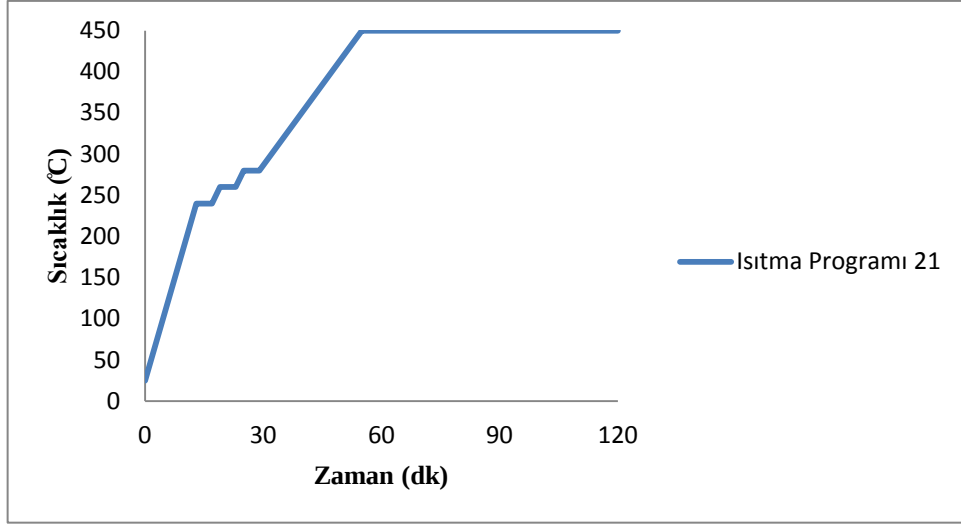
Şekil 18. Isıtma Programı 18.



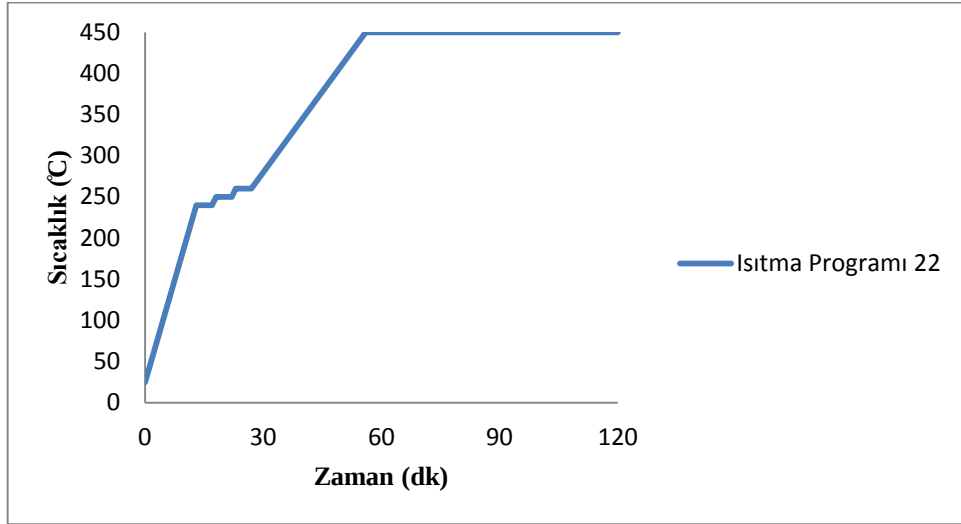
Şekil 19. Isıtma Programı 19.



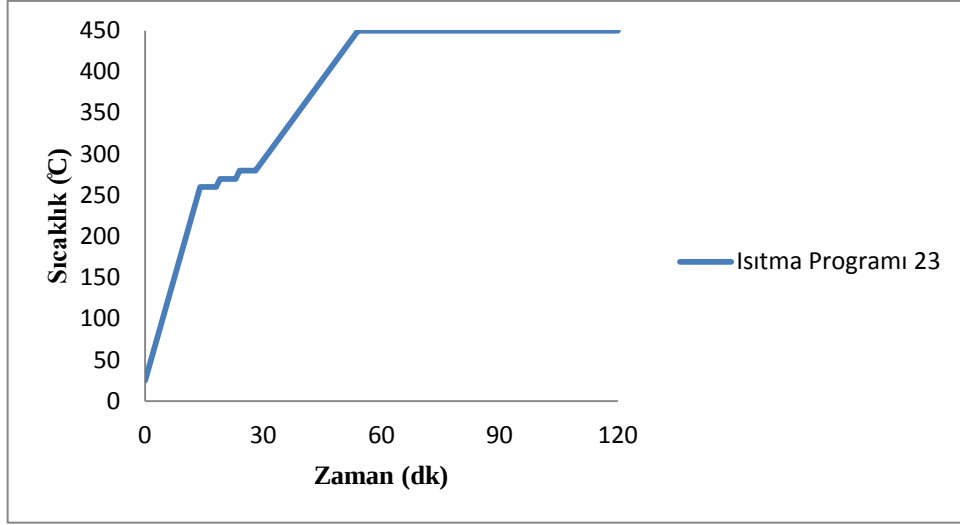
Şekil 20. Isıtma Programı 20.



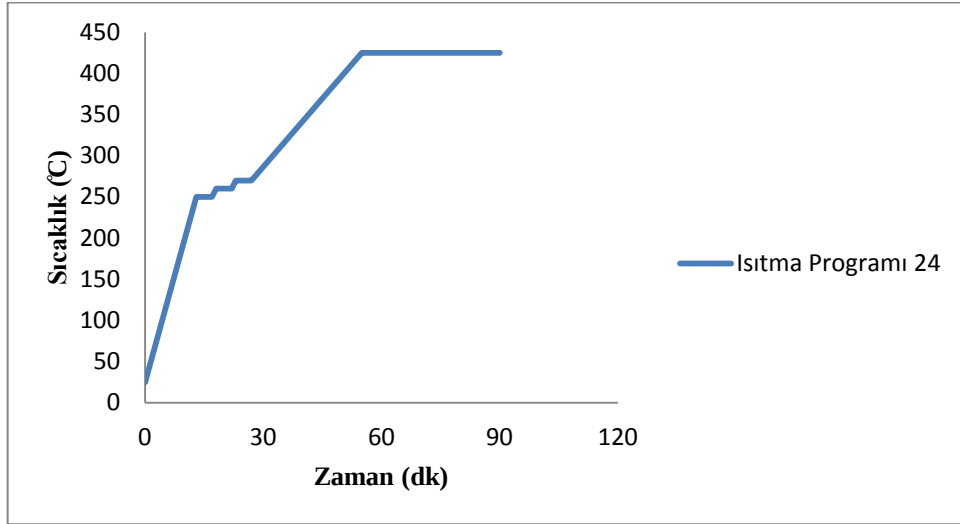
Şekil 21. Isıtma Programı 21.



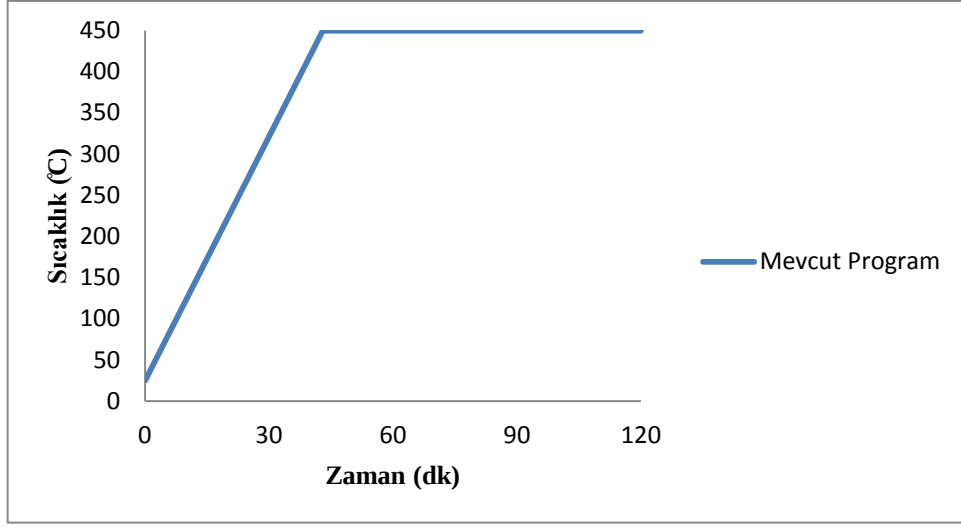
Şekil 22. Isıtma Programı 22.



Şekil 23. *Isıtma Programı 23.*



Şekil 24. *Isıtma Programı 24.*



**Şekil 25.** *Pirolitik fırının mevcut programı.*