

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ATIK LASTİK-KÖMÜR KARIŞIMLARININ PİROLİZ VE KRİTİK ÜSTÜ
EKSTRAKSİYONLA DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

Pınar ACAR BOZKURT

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Pınar ACAR BOZKURT tarafından hazırlanan “**Atık Lastik-Kömür Karışımlarının Piroliz ve Kritik Üstü Ekstraksiyonla Değerli Ürünlere Dönüştürülmesi**” adlı tez çalışması 14/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Muammer CANEL



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Muammer CANEL



Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Abbas AKSÜT



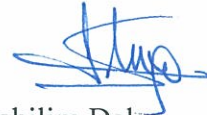
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Baki ERDOĞAN



Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali SINAĞ



Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN



Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özer KOLSARICI

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ATIK LASTİK-KÖMÜR KARIŞIMLARININ PİROLİZ VE KRİTİK ÜSTÜ EKSTRAKSİYONLA DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Pınar ACAR BOZKURT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muammer CANEL

Bu çalışma, ülkemizin önemli linyit yataklarının birinden alınan linyit numunesi ile atık lastik karışımlarının piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işlemlerine tabi tutularak yüksek verimde sıvı ürün edilmesi amacıyla dayanmaktadır. Çalışmada Pirelli (165 / 70 R 14) marka atık lastik ve Türkiye Kömür İşletmelerinin Bursa – Mustafa Kemal Paşa (MKP) havzasından alınan linyit numuneleri kullanılmıştır. Çalışmada öncelikle linyit numunesi ve atık lastik ayrı ayrı, daha sonra da bunların belli oranlarda karıştırılmasıyla ele geçen karışım, piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla piroliz deneyleri 400, 500, 600 ve 700°C’de, kritik üstü ekstraksiyon deneyleri ise 400, 450 ve 500°C’de yapılmıştır. Karışım oranının etkisini incelemek amacıyla da karışım içerisinde %33, %50 ve %67 atık lastik olmak üzere üç farklı linyit:atık lastik oranında çalışılmıştır. Linyit:atık lastik karışımlarından elde edilen sıvı, gaz ve artık kok üzerine sıcaklık ve karışım oranının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca birlikte piroliz ve ekstraksiyon işlemi sırasındaki sinerjistik etki incelenmiştir. Piroliz ve ekstraksiyon işlemleri sonucunda elde edilen sıvı ürün verimleri karşılaştırıldığında, en yüksek ürün veriminin ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edildiği bulunmuştur. İşlemler sonucunda elde edilen sıvı fazın bileşimleri GC-MS, NMR ve FTIR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Haziran 2011, 218 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piroliz, kritik üstü ekstraksiyon, atık lastik, linyit, sinerjistik etki

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

CONVERSION OF SCRAP TYRE-COAL MIXTURES TO VALUABLE PRODUCTS WITH PYROLYSIS AND SUPERCRITICAL EXTRACTION

Pınar ACAR BOZKURT

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Muammer CANEL

This study is based on to obtain high liquid yields from lignite and scrap tyre mixtures via pyrolysis and super critical extraction. Pirelli (165 / 70 R 14) scrap tyre and lignite which is from the Mustafa Kemal Paşa region of Bursa are used in this study. Lignite and scrap tyre samples are firstly pyrolysed, then mixture of lignite and scrap tyre are together pyrolysed and extracted by super critical toluene (SCTE). In order to investigate the effect of temperatures the samples are pyrolysed at 400, 500, 600 and 700°C, also are extracted at 400, 450 and 500°C. To study effect of lignite:scrap tyre ratio, three different ratios (33 wt %, 50 wt%, 67 wt % in scrap tyre content of the lignite:scrap tyre mixtures) are used. The effect of temperature and the amount of scrap tyre in the lignite:scrap tyre mixture on the liquid product, gas and residual coke yields are investigated. The effect of synergism on co-process is also investigated for both experimental runs. When the tar yields obtained by pyrolysis and SCTE are compared, the enhanced amounts of tar are produced during SCTE. In addition, the compositions of liquid yields are identified with spectroscopic methods such as GC-MS, NMR and FTIR.

June 2011, 218 pages

Key Words: Pyrolysis, supercritical extraction, scrap tyre, lignite, synergetic effect

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Muammer CANEL'e (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı),

Çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ali SINAĞ'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı),

FTIR analizlerini yorumlayan Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı),

Deneysel çalışmalarda yardımcı olan arkadaşım Sadık GÜNER'e,

Beni emekleriyle bu günlere getiren değerli annem Birgül ACAR ve babam Tuncer ACAR'a,

Manevi hiçbir yardımı esirgmeden yanımda oldukları için ablalarım Hülya ACAR ve Songül AKTAŞ'a,

Tüm sevgi ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen eşim Yakup BOZKURT'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Pınar ACAR BOZKURT

Ankara, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİNİN ÖNEMİ	5
3. ENERJİ KAYNAKLARI İÇİNDE KÖMÜRÜN YERİ VE ÖNEMİ	16
3.1 Kömür Nedir?	16
3.2 Kömürün Oluşumu	17
3.3 Kömürün Tarihçesi	20
3.4 Kömürün Önemi	22
3.5 Dünya Kömür Sektörü	25
3.5.1 Kömürün dünya ekonomisindeki yeri	25
3.5.2 Dünya kömür üretim ve tüketimleri	26
3.5.3 Dünya kömür sektörü pazar durumu	28
3.5.4 Elektrik üretiminde kömür	28
3.6 Türkiye Kömür Sektörü	29
3.6.1 Türkiye kömür rezervleri	29
3.6.2 Türkiye kömür üretimi ve tüketimi	31
3.6.3 Türkiye kömür pazarı	32
3.6.4 İthalat ve ihracat	32
4. TÜRKİYEDE LİNYİT KÖMÜRÜ VARLIĞI	34
4.1 Türkiye’de Linyit Kömürü Rezervi	38
4.2 Türkiye’de Linyit Kömürlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	42
4. 2.1 Kömürün içeriğindeki istenmeyen özellikler	46
4. 2.1.1 Türkiye linyit kömürlerinin kül içerikleri	47
4. 2.1.2 Türkiye linyit kömürlerinin kükürt içerikleri	48
4. 2.1.3 Türkiye linyit kömürlerinin nem içerikleri	49
4. 2.2 Türkiye linyit kömürlerinin ısı değerleri	49

4.3 Türkiye’de Linyit Kömürü Üretimi	58
4.4 Türkiye’de Linyit Kömürü Tüketimi	66
4. 4.1 Türkiye’de sektörel linyit kömürü tüketimi	68
4. 4.2 Konut sektöründe linyit kömürü tüketimi	72
4. 4.3 Sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimi	73
4. 4.4 Termik santrallerde linyit kömürü tüketimi	75
5. ATIK LASTİK	77
5.1 Lastik Bileşimi ve Genel Özellikleri	78
5.1.1 Lastiğin kimyasal bileşimi	78
5.1.2 Termal (Isısal) özellikleri	79
5.2 Lastiklerin Potansiyel Riskleri	81
5.2.1 Açık havada yakılmasından kaynaklanan risk	81
5.2.2 Stok yığınlarından kaynaklanan risk	81
5.3 Atık Lastiklerin Sınıflandırılması	81
5.3.1 Kullanılmış lastikler	82
5.3.2 Vulkanize olmuş atıklar	82
5.3.3 Vulkanize olmamış atıklar	83
5.4 Atık Lastiklerin Değerlendirilmesi	84
5.4.1 Kaplama	86
5.4.2 Geri kazanım	88
5.4.2.1 Yeniden kullanım	88
5.4.2.2 Malzeme geri kazanımı	89
5.4.2.2.1 Parçalama	89
5.4.2.2.2 Granüle etme (mekanik yöntem)	90
5.4.2.2.3 Termomekanik yöntem	91
5.4.2.2.4 Mikrodalga tekniği	91
5.4.2.2.5 Ultrasonik yöntem	92
5.4.2.2.6 Kriyojenik öğütme	93
5.4.2.2.7 Piroliz	94
5.4.2.3 Enerji geri kazanımı	96
5.4.2.4 Depolama	98
5.4.2.5 Atık lastiklerin değerlendirilmesi için yeni yöntemler	100

5.5 Mevcut Durum	102
5.6 Geri Kazanılmış Lastiklerin Kullanım Alanları	103
6. PİROLİZ VE SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON İŞLEMİ	105
6.1 Piroliz İşlemi	105
6.1.1 Piroliz teknolojisi	108
6.1.2 Kömürün pirolizi	108
6.1.2.1 Piroliz ürünleri	111
6.1.2.2 Piroliz mekanizması	112
6.1.2.3 Sentetik yakıt üretim teknolojisi olarak piroliz	117
6.1.2.4 Kömürün pirolizine etki eden parametreler	117
6.2 Süperkritik Ekstraksiyon İşlemi	120
6.2.1 Süperkritik akışkanların tanımı ve özellikleri	121
6.2.2 Süperkritik akışkan ekstraksiyon tekniği	123
6.2.3 Süperkritik ekstraksiyon sisteminin avantaj ve dezavantajları	125
6.2.4 Süperkritik akışkan ekstraksiyonunu etkileyen faktörler	126
6.2.5 Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun genel uygulama alanları	127
7. KAYNAK ÖZETLERİ	129
8. MATERYAL VE YÖNTEM	139
8.1 Piroliz Deneyinin Yapılışı	140
8.2 Kritik Üstü Ekstraksiyon Deneyinin Yapılışı.	142
8.3 Termal Analiz	144
8.4 Sıvı Fazın Karakterizasyonu	145
8.5 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi	148
9. BULGULAR VE TARTIŞMA	150
9.1 Piroliz Deneyleri	152
9.2 Kritik Üstü Ekstraksiyon Deneyleri	157
9.3 Sinerjistik Etki	160
9.3.1 Piroliz deneyleri için sinerjistik etki	161
9.3.2 Kritik üstü ekstraksiyon deneyleri için sinerjistik etki	163
9.4 Piroliz ve Kritik Üstü Ekstraksiyon Deneylerinin Karşılaştırılması	165
9.5 Katalizörün Kullanıldığı Deneyler	167
9.6 Sıvı Fazın Karakterizasyonu	170

9.6.1 Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı fazın karakterizasyonu	170
9.6.1.1 Sıvı fazın GC-MS analiz sonuçları	170
9.6.1.2 Sıvı fazın ¹H-MNR analiz sonuçları	174
9.6.1.3 Sıvı fazın FTIR analiz sonuçları	181
9.6.2 Kritik üstü ekstraksiyon deneylerinden elde edilen sıvı fazın karakterizasyonu	185
9.6.2.1 Sıvı fazın GC-MS analiz sonuçları	185
9.6.2.2 Sıvı fazın ¹H-MNR analiz sonuçları	189
9.6.2.3 Sıvı fazın FTIR analiz sonuçları	194
9.7 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi	198
10. SONUÇLAR	200
KAYNAKLAR	203
EKLER	210
EK 1 Atık lastik, linyit ve %67 oranındaki atık lastik/liniyit karışımlarının 700°C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları	211
EK 2 %67 oranındaki atık lastik/liniyit karışımının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları	213
EK 3 Atık lastik, linyit ve %50 oranındaki atık lastik/liniyit karışımlarının 500°C’de kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları	215
EK 4 %50 oranındaki atık lastik/liniyit karışımının farklı sıcaklıklarda kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları	216
ÖZGEÇMİŞ	218

KISALTMALAR

ETKB	Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri
MTA	Maden Tetkik Arama
TTK	Türkiye Taşkömürleri Kurumu
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
EÜAŞ	Elektrik Üretim A.Ş.
TEP	Ton Eşdeğer Petrol
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
GJ	Gigajoule
MJ	Megajoule
kJ	Kilojoule
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
g	Gram
kWh	Kilo Watt-saat
MPa	Megapascal
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
TWI	Tread Wear Index
PET	Polietilenteraftalat
LDPE	Low Density Polyethylene
GCV	Gross Calorific Value
MKP	Mustafa Kemal Paşa Linyiti
TGA	Termogravimetrik Analiz
GC-MS	Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
RON	Research Octane Number

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Türkiye’de toplam enerji üretimi-tüketimi	10
Şekil 2.2 Türkiye enerji tüketiminde ithal kaynak payı.	11
Şekil 2.3 Türkiye toplam enerji tüketiminde petrol ve doğalgaz payı	13
Şekil 2.4 Türkiye petrol ve doğalgaz tüketiminde ithalat payları	13
Şekil 2.5 Türkiye enerji ithalatında kaynak payları	14
Şekil 3.1 Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömürlerin oluşumu	20
Şekil 3.2 2003 Yılı dünya birincil enerji tüketimi	22
Şekil 3.3 Dünya kömür üretim ve tüketim miktarı	26
Şekil 4.1 Türkiye linyit kömürü rezervinde kamu ve özel sektör payları	40
Şekil 4.2 Tersiyer kömürlerinin jeolojik yaş aralığına göre dağılımı	44
Şekil 4.3 2005 Yılı Türkiye elektrik üretiminde kaynak payları	51
Şekil 4.4 Yıllar itibariyle Türkiye’de linyit kömürü üretimi	59
Şekil 4.5 Linyit kömürü üretiminde kamu ve özel sektör payları	64
Şekil 4.6 Yıllar itibariyle Türkiye’de linyit kömürü tüketimi	67
Şekil 4.7 Yıllar itibariyle konut sektöründe linyit kömürü tüketimi	73
Şekil 4.8 Yıllar itibariyle sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimi	74
Şekil 4.9 Yıllar itibariyle termik santrallerde linyit kömürü tüketimi	75
Şekil 5.1 Kullanılmış lastikler (a) hurda lastik, (b) sıyrılmış taban kısmı atığı, (c) taban kısmı sıyrılmış atık	82
Şekil 5.2 Vulkanize olmuş atıklar (a) son ürün kalite kontrol atığı, (b) iç lastik hurdası	83
Şekil 5.3 Kullanılmış lastiğin geçirdiği evreler	85
Şekil 5.4 Atık lastiklerin yeniden kullanımı	88
Şekil 5.5 Tosco-II yöntemi akım şeması	95
Şekil 5.6 Atık lastiklerin depolama şekli	100
Şekil 5.7 Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri	102
Şekil 5.8 Türkiye’ de atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri	103
Şekil 6.1 Hipotetik kömür molekülü	113
Şekil 6.2 Kömür pirolizinde oluşan aromatik halka birimleri ve diğer küçük moleküller	113

Şekil 6.3 Bitümlü kömürler için önerilen yapı modeli	114
Şekil 6.4 Farklı yaşlardaki kömürlerde bulunabilecek yapı parçaları	115
Şekil 6.5 Kömürün pirolizindeki birincil ve ikincil tepkimeler	116
Şekil 6.6 Saf bir madde için basınç-sıcaklık faz diyagramı	121
Şekil 6.7 Süperkritik akışkan ekstraksiyon akış şeması	124
Şekil 8.1 Piroliz sisteminin şematik gösterimi	141
Şekil 8.2 Süper kritik gaz ekstraksiyonu deney düzeneğinin şematik gösterimi	143
Şekil 9.1 Atık lastik için TGA ve DTA analiz sonuçları	150
Şekil 9.2 Linyit için TGA ve DTA analiz sonuçları	151
Şekil 9.3 Atık lastik-linyit karışımının 400°C’de pirolizinden elde edilen verimler .	152
Şekil 9.4 Atık lastik-linyit karışımının 500°C’de pirolizinden elde edilen verimler .	153
Şekil 9.5 Atık lastik-linyit karışımının 600°C’de pirolizinden elde edilen verimler .	154
Şekil 9.6 Atık lastik-linyit karışımının 700°C’de pirolizinden elde edilen verimler .	155
Şekil 9.7 Atık lastik-linyit karışımının farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri	156
Şekil 9.8 Atık lastik-linyit karışımının 400°C’de kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen verimler	157
Şekil 9.9 Atık lastik-linyit karışımının 450°C’de kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen verimler	158
Şekil 9.10 Atık lastik-linyit karışımının 500°C’de kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen verimler	159
Şekil 9.11 Atık lastik-linyit karışımının farklı sıcaklıklardaki kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürün verimleri	160
Şekil 9.12 Farklı sıcaklıklarda piroliz işleminden elde edilen sıvı faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi	162
Şekil 9.13 Farklı sıcaklıklarda piroliz işleminden elde edilen gaz faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi	162
Şekil 9.14 Farklı sıcaklıklarda kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi	164
Şekil 9.15 Farklı sıcaklıklarda kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen gaz faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi	165

Şekil 9.16 Atık lastik-linyit karışımının 500 °C’de piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işleminden elde edilen sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması	166
Şekil 9.17 Atık lastik-linyit karışımının 500 °C’de piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işleminden elde edilen gaz ürün verimlerinin karşılaştırılması	166
Şekil 9.18 %50 oranındaki atık lastik-linyit karışımına %1 oranında katalizör ilavesinin karışımın kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen ürün verimlerine etkisi	168
Şekil 9.19 %50 oranındaki atık lastik-linyit karışımına %2 oranında katalizör ilavesinin kritik üstü ekstraksiyondan elde edilen ürün verimlerine etkisi	169
Şekil 9.20 Atık lastiğin 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	170
Şekil 9.21 Linyitin 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	171
Şekil 9.22 Atık lastik ve linyitin %67 oranındaki karışımının 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	172
Şekil 9.23 Atık lastiğin 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	174
Şekil 9.24 Linyitin 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	175
Şekil 9.25 Atık lastik ve linyitin %67 oranındaki karışımının 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	175
Şekil 9.26 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 700°C ’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları	177
Şekil 9.27 RON değerinin molekül yapısı ve C-atomu sayısına bağlılığı	178
Şekil 9.28 %67 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları	180
Şekil 9.29 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları	182

Şekil 9.30 %67 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları	184
Şekil 9.31 Atık lastiğin 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	186
Şekil 9.32 Linyitin 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	187
Şekil 9.33 Atık lastik ve linyitin % 50 oranında karışımının 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	188
Şekil 9.34 Atık lastiğin 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	189
Şekil 9.35 Linyitin 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	190
Şekil 9.36 Atık lastik ve linyitin % 50 oranındaki karışımının 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	190
Şekil 9.37 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları	191
Şekil 9.38 %50 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları	193
Şekil 9.39 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları	195
Şekil 9.40 %50 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları	197
Şekil 9.41 %67 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen katı fazın BET yüzey alanları	198
Şekil 9.42 %50 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen katı fazın BET yüzey alanları	199

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 OECD ülkeleri CO ₂ emisyonları göstergeleri	9
Çizelge 3.1 Alman ve Amerikan kömür sınıflamalarının farklı kömürleşme derecesi parametrelerine göre karşılaştırılması	18
Çizelge 4.1 Çeşitli yıllar itibariyle Türkiye toplam birincil enerji üretiminde kaynak payları	34
Çizelge 4.2 Çeşitli yıllar itibariyle Türkiye toplam birincil enerji tüketiminde kaynak payları	37
Çizelge 4.3 Türkiye’de yıllar itibariyle linyit rezervleri	38
Çizelge 4.4 Türkiye’de linyit varlığı	39
Çizelge 4.5 Linyit rezervinin bölgelere göre dağılımı	41
Çizelge 4.6 Türkiyedeki linyit kömürü yataklarının yaşlarına göre dağılımı	45
Çizelge 4.7 Türkiye linyit kömürlerinin kül içeriklerine göre dağılımı	48
Çizelge 4.8 Türkiye linyit kömürlerinin kükürt içeriklerine göre dağılımı	48
Çizelge 4.9 Türkiye linyit kömürlerinin nem içeriklerine göre dağılımı	49
Çizelge 4.10 Türkiye linyit kömürlerinin ısı değerlerine göre dağılımı	50
Çizelge 4.11 Yıllar itibariyle Türkiye elektrik üretiminde kaynak payları	53
Çizelge 4.12 Türkiye’de üretilen linyit kömürlerinin orijinal ve fiziksel yöntemler ile zenginleştirilmiş esaslarına göre ortalama standart analiz sonuçları	55
Çizelge 4.13 Türkiye’de linyit kömürü zenginleştirme işlemi yapan başlıca tesisler	57
Çizelge 4.14 Seçilmiş yıllara göre linyit kömürü madenciliğinde yapılan yatırımlar	61
Çizelge 4.15 EÜAŞ’ne ait kömür üretimi ve tüketimi	65
Çizelge 4.16 Linyit kömürü üretim projeksiyonu	66
Çizelge 4.17 Türkiye’de linyit tüketiminde sektörlerin payları	69
Çizelge 4.18 Sektörler bazında linyit kömürü talebi projeksiyonu	72
Çizelge 5.1 Araç lastikleri bileşimi	79
Çizelge 5.2 Lastik içindeki tehlikeli maddeler	79
Çizelge 5.3 Yakıtların enerji içeriklerinin kıyaslanması	80
Çizelge 5.4 Farklı yakıtlar yakılarak elde edilen emisyon değerleri	97
Çizelge 6.1 Piroliz ve yanma olayının karşılaştırması	105
Çizelge 6.2 Kömürün karbonizasyonunda oluşan değişimler	112

Çizelge 6.3 Süperkritik akışkanların bazı fizikokimyasal özelliklerinin sıvı ve gazla karşılaştırılması.....	122
Çizelge 6.4 Bazı çözücüler için kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik yoğunluk değerleri.	123
Çizelge 7.1 Lastiğin piroliz ürünlerinin dağılımı	129
Çizelge 7.2 Atık lastiğin süperkritik akışkan ekstraksiyonu	131
Çizelge 7.3 Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünler	133
Çizelge 7.4 Lastik yağına deney şartlarının etkisi	134
Çizelge 7.5 430 °C’de lastik pirolizden elde edilen ürünler	136
Çizelge 8.1 Bursa MKP linyiti ve atık lastiğin analiz sonuçları	139
Çizelge 8.2 Zeolit ve bentonitin kimyasal özellikleri	140
Çizelge 8.3 NMR Spektrumunda bileşenlerin yer aldığı bölgeler	146
Çizelge 9.1 Atık lastik ve Bursa MKP linyitinin analiz sonuçları	150
Çizelge 9.2 ¹ H-NMR sonuçlarına göre farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı fazların özellikleri	178
Çizelge 9.3 ¹ H-NMR sonuçlarına göre %67 oranında atık lastik içeren karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı fazların özellikleri	180
Çizelge 9.4 ¹ H-NMR sonuçlarına göre farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 500°C’deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı fazların özellikleri	192
Çizelge 9.5 ¹ H-NMR sonuçlarına göre %50 oranında atık lastik içeren karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı fazların özellikleri	194

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihinde ateşin bulunmasıyla başlayan enerji tüketimi; nüfusta yaşanan hızlı gelişime, sanayi ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak günümüze kadar sürekli artma eğilimi göstermiştir. Enerjiye olan talebe paralel olarak enerji tüketimi artarken, farklı dönemlerde devreye giren yeni enerji kaynakları da kullanılmaya başlanmıştır.

18. yy'ın ikinci yarısına kadar enerji ihtiyacının karşılanmasında ısı kaynağı olarak odun ve odun kömürü kullanılırken; 18. yy'ın ikinci yarısından itibaren yoğun olarak taş kömürü kullanılmaya başlanmıştır. Kömürün önemi ve kullanım alanı özellikle 19. yy'da kömür sayesinde demir ve buharın birlikte "buhar makinesini" oluşturmasıyla daha da artmıştır. 19. yy'ın sonuna kadar sanayinin temelini oluşturan kömür, 19. yy'ın sonlarına doğru ve 20. yy'da kendisine rakip olabilecek yeni enerji kaynaklarıyla rekabet etmek zorunda kalmıştır. Bu yüzyıldan itibaren doğalgaz yanında özellikle petrol, enerji ihtiyacını karşılamada önemli ölçüde kullanılmaya başlanırken kömür tüketimi oransal olarak gerilemiş, miktar olarak ise genel olarak artma eğilimi göstermiştir.

Dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli bir yere sahip olan doğalgaz ve petrol gibi fosil yakıtların yeryüzündeki düzensiz dağılımları, onlara stratejik bir önem kazandırırken; söz konusu kaynakların karşılanabilmesi ile ilgili çabalar ise, uluslararası ilişkilere yön vermeye başlamıştır.

Özellikle gelişmiş ülkeler fosil yakıtları önemli ölçüde tüketirken, söz konusu kaynaklara bağımlılığı azaltacak çabalara da girmişlerdir. Gelişmiş ülkeler enerjinin karşılanmasında ve tüketimde kayıpları en aza indirgeyecek uygulamalara girerek enerji verimliliğini arttırırken; yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik uygulamalarla da enerji yelpazelerini genişletme yoluna gitmişlerdir.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları, enerji çeşitliliği açısından imkanlar sunmuşsa da dünya genel enerji üretim ve tüketiminde az bir yere sahiptir. Söz konusu kaynaklar

özellikle araştırma ve üretim aşamasında önemli ölçüde ekonomik imkanlara ihtiyaç duyduğundan, genellikle gelişmiş ülkeler tarafından uygulanabilmektedir. Dolayısıyla gelişmekte olan ülkelerde enerji ihtiyacının karşılanmasında fosil yakıt kullanımı zorunlu ve alternatifsiz olarak ve artarak devam etmektedir.

Gelişmekte bir ülke olan Türkiye’de, birincil enerji kaynakları üretiminin, tüketimi karşılama oranı oldukça düşüktür ve bu oran günümüze kadar hızla azalmıştır. Yerli enerji kaynaklarından karşılanan enerji üretiminin giderek artan enerji talebini karşılayamaması nedeniyle başlayan enerji ithalatı, son yıllara kadar hızla artmıştır.

Türkiye’de uzun yıllar uygulanan enerji politikalarında linyit kömürü madenciliği ihmal edilerek doğalgaza dayalı enerji üretimine ağırlık verilmiş, linyit kömürü sektöründe yatırımlar azalmış, rezerv artışı sağlanamamış; dolayısıyla linyit kömürünün genel enerji üretim-tüketimindeki payı da özellikle son yıllarda azalmaya başlamıştır.

Türkiye, giderek artan enerji ihtiyacında dışa bağımlılığı azaltacak ve güvenilir bir şekilde tüketilmesine olanak sağlayacak enerji kaynaklarından linyit kömürü dışında önemli bir fosil yakıt rezervine sahip değildir. Dolayısıyla enerji ihtiyacının karşılanmasında; gerek rezerv, gerekse ülke geneline yayılım özelliği açısından önemli imkanlar sunan linyit kömüründen faydalanmak zorunlu bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır.

Uzun yıllar çevresel etkileri gerekçesiyle sorgulanıp ihmal edilen linyit kömürleri; arama- üretim- tüketim aşamalarında daha verimli, daha temiz ve daha ekonomik bir şekilde faydalanılmasına imkan sağlayacak uygun teknolojilerin kullanılması ile, enerji tüketiminde uzun bir süre daha kullanılabilir önemli bir yerli kaynaktır.

Türkiye, bugünkü koşullarda verimli doğal gaz kaynaklarına ve ekonomik petrol rezervlerine sahip olmamasına rağmen, büyük oranda linyit rezervine sahiptir. Sıvı fosil yakıtların ülke tüketimini karşılayamaması nedeniyle enerji ve yakıt ihtiyacını ithalatla karşılamaktadır. Ülkemizin dışa bağımlılığını azaltması ve ekonomisini kısmen de olsa

düzeltebilmesi için enerji sorununu çözmesi gerekmektedir. Bunun için sahip olduğu katı fosil yakıt kaynaklarını değerlendirmesi ve enerji ihtiyacını mevcut kaynaklardan sağlaması önem kazanmıştır.

Linyit rezervi açısından zengin bir ülke olmamıza karşın; yüksek ısı değerli linyitlerimizin miktarı azken, düşük ısı değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı oldukça yüksektir. Düşük kaliteli linyitlerin farklı yönlerde değerlendirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır.

Öte yandan, yaşadığımız yüzyılda değişen yaşam koşullarına paralel olarak petrol ve petrol türevlerinden üretilen polimerik malzemelerin kullanımı da son derece yaygın bir şekilde artmaktadır. Bu yaygın kullanıma paralel olarak atık madde miktarı da hızla artmaktadır. Doğada kendiliğinden yok olmaları çok uzun zaman gerektirdiğinden bu tür atıkların değerlendirilmesi ve hammadde kaynağı olarak kullanılması zorunlu hale gelmiştir.

Polimer atıklar arasında, kullanım ömrü tamamlanmış lastikler ve bunların üretimi esnasında oluşan vulkanize olmuş veya olmamış yarı mamul hurdaları gibi kauçuk kökenli atıklar da önemli bir pay oluşturmaktadır.

Ülkemizde, kullanılmış lastiklerin toplanması ve değerlendirilmesi için düzenlenmiş yasal bir uygulama bulunmamaktadır. Bu atıkların büyük bir kısmı kullanıcılar tarafından kontrolsüz bir şekilde doğaya terk edilmekte, kalan kısmı ise oto lastiği tamirhaneleri ve değişim istasyonları gibi noktalarda toplanmaktadır. Atık lastikler, kimyasal olarak kararlı olmaları nedeniyle toksik etki göstermemelerine rağmen açık alanlarda kontrolsüz olarak yakılmaları sonucu hava, su ve toprak kirliliğine yol açarak çevre için önemli bir sorun teşkil ederler.

Atıkların değerlendirilmesi sırasında kullanılan yöntemlerden biri olan yakmada hava kirliliği oluşumu, depolamada ise çevre kirliliği gibi dezavantajlar vardır. Bu nedenle, atıkların yeniden değerlendirilmesi için geri kazanım işlemi uygulanmalıdır.

Günümüzde atık polimerlerin piroliz ve hidrojenlenme gibi farklı kimyasal yollarla değerli kimyasal ürünlere dönüştürülmesi işlemlerine ağırlık verilmeye başlanmıştır. Özellikle petrol atıklarının veya benzeri polimer yapıların kömürle birlikte işlenmesi büyük önem kazanmaktadır.

Lastiğin polimerik aromatik yapısı kömüre benzemektedir. Bu nedenle, kömürün ekstraksiyon ile fraksiyonlarına ayrılması sırasında uygulanan prosesler atık lastikler için de kullanılabilir. Bu şekilde atık lastikler, kimyasal yapıları, kolayca temin edilebilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle hem iyi bir hammadde olabilir hem de oluşturdukları çevre sorunlarına bir çözüm getirebilir. Lastiğin yapısında bulunan çapraz bağlar lastiğin sıvı veya gaz ürüne dönüşümünü güçleştirmektedir. Ancak reaksiyon ortamına ilave edilecek bir süper kritik çözücü sayesinde, süper kritik akışkanın bir gaz gibi difüzlenebilme ve bir sıvı gibi çözme etkisinden dolayı daha düşük sıcaklıkta bunu gerçekleştirmek mümkündür.

Kömürün fraksiyonel ayırma işlemi sırasında ortamda polimerik bir maddenin bulunması kömürün dönüşüm oranını artırmaktadır. Yapılan çalışmalar kömür-polimer esaslı madde karışımlarının birlikte sıvılaştırılmasından ele geçen sıvı ve gaz ürün verimlerinin, sadece kömürün veya sadece polimerik maddenin ayrıştırılmasından elde edilen dönüşümlerden daha fazla olabileceğini göstermiştir (Liu vd. 1995, Tang vd. 1996, Orr vd. 1996).

Bu çalışmaların ışığında, linyitle birlikte polimerik yapılarından dolayı lastiklerin süper kritik ekstraksiyon ve piroliz işlemiyle ayrıştırılması düşünülmüştür. Hem linyitten daha yüksek verimde ürünlerin elde edilebilecek olması hem de atık lastiklerin oluşturduğu çevre kirliliğinin önlenmesi çalışmanın önemini ortaya koymaktadır.

2. ENERJİNİN ÖNEMİ

Günümüze kadar insanoğlunun yaşamını devam ettirmesinde en önemli unsurlardan biri olan enerji; ilk olarak ateşin bulunması ile insan hayatına girmiştir. İlk insanın ortaya çıktığı IV. zamandan (Kuaterner) günümüze kadar artan dünya nüfusuna paralel olarak enerji üretimi ve enerji çeşitliliği, dolayısıyla enerji tüketimi sürekli artma eğilimi göstermiştir. Gelecekte dünya nüfusunda meydana gelecek artışın gelişmekte olan ülkelerde meydana gelmesi; bu ülkelerde yaşanacak ekonomik gelişmelere bağlı olarak, enerji tüketiminde de artışların meydana geleceğini göstermektedir. Enerji tüketimindeki değişimlerde ülkelerin nüfus özellikleri yanında gelişmişlik seviyeleri, sürdürmüş oldukları enerji politikaları, teknolojik gelişmeleri ve çevre bilincinin etkili olması beklenmektedir.

İnsanlık tarihinde ilk olarak ateşin bulunmasıyla başlayan enerjiden yararlanma biçimi, odun ve odun kömürünün uzun bir süre ısınmada kullanımı şeklinde devam etmiştir. 18. yy'ın ortalarına kadar yüklerin kaldırılmasında, tarımsal faaliyetlerde mekanik enerji kaynağı olarak insan ve hayvan gücünden yararlanılırken, su ve rüzgar gücünden ilkel yöntemlerle de olsa faydalanılmaktaydı. 18. yy'ın ikinci yarısında başlayan bilimsel ve teknolojik gelişmeler sonucunda yaşanan hızlı makineleşme, enerji ihtiyacının yoğun şekilde artmasına neden olmuştur. Sanayi devrimiyle yoğun olarak artan enerji ihtiyacında, sanayi dışı sektörlerde büyüyen enerji ihtiyaçlarının da dahil olması etkili olmuştur. 18. yy'dan 19. yy'a artarak devam eden enerji tüketimi, sanayileşme ve teknolojik gelişmelere, nüfus artışına, şehirlerde yaşayan nüfusun artışına, daha rahat bir yaşam talebinin artmasına bağlı olarak 21. yy'a kadar daha da hızlı bir şekilde artmıştır. Zamanla ısınma, barınma, pişirme ihtiyaçlarında kullanılmaya başlanan enerjinin, soğutma, aydınlatma, haberleşme, ulaşım ve daha birçok sahada hayatın vazgeçilmez unsuru olarak önemi artmıştır. Öyle ki, rahat yaşam arzusuyla birlikte artan ihtiyaçlara bağlı olarak, her alanda hızla kullanılır hale gelmiştir.

Geçmişte olduğu gibi günümüzde de ülkelerin, gerek ekonomik ve sosyal gelişmelerini gerçekleştirip, devamını sağlayabilmek; gerekse uluslararası alanda varlığını koruyup,

söz sahibi olabilmek için enerjiye ihtiyaçları vardır. Bu derece önemli olan enerji sektörü; iş gücü, sermaye ve toprak gibi üretim faktörleri arasına girerek diğer sektörlerle girdi sağlamış, ekonomik büyümeye bağlı olarak da giderek fiyatı artmıştır. Enerjinin pahalılaşmasında, enerji sektöründe önemli bir yere sahip olan fosil yakıtların (özellikle petrol ve doğalgazın) dünyadaki düzensiz dağılımı, büyük ölçüde etkili olmuştur.

Fiyat ve tedarikteki riskler nedeniyle, günümüz ülkeleri için enerjinin en verimli şekilde üretilmesi, satın alınması, dönüştürülmesi, iletilmesi, depolanması, işlenmesi ve en az maliyetle tüketilmesi önde gelen sorunları arasında olmuştur. Bu amaçla ülkeler, mevcut kaynaklarından en iyi şekilde yararlanmak için çeşitli önlemler almanın yanında, verimi artırmaya yönelik projeleri hayata geçirme çabaları da göstermektedirler.

Enerji tüketim miktarları yanında tüketilen enerji kaynaklarının türü ve enerji kaynaklarından en iyi şekilde yararlanma dereceleri, ülkelerin ekonomik gelişmişlik seviyeleri hakkında bilgi vermektedir. Gelişmiş ülkelerde çeşitli sanayi faaliyetleri yanında ulaşım, ısınma ve diğer alanlarda artan makineleşmeyle ilgili modern uygulamalar, enerji ihtiyaçlarını arttırarak, enerji kaynaklarının daha fazla önem kazanmasına neden olmuştur. Bununla ilgili olarak gelişmiş ülkelerde enerji tüketimi, gelişmekte olan ülkelere nazaran daha fazladır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında enerji tüketimi açısından farklılığın ve eşitsizliğin oluşmasında; ülkelerin sosyal-ekonomik-kültürel yapıları, kentleşme hızları ve özellikleri, sahip oldukları enerji türleri ve miktarı etkili olmaktadır. Bunlardan enerji kaynağına sahip olma, gelişmiş bir ülke olmak için yeterli bir koşul değildir. Örneğin günümüz dünyasında en önemli enerji kaynağı olan petrole sahip ülkeler, sanayileşme alanında en gelişmiş ülkeler değildir ve kişi başına tüketilen enerji miktarı da fazla değildir. Japonya enerji kaynakları bakımından kendisine yeterli olmamasına rağmen, gerekli enerjiyi ithal ederek sanayisini geliştirmiştir. Bu şekilde enerji kaynaklarının dünyadaki dengesiz dağılımı, ülkelerin ekonomik kalkınmalarını tamamlayıp devam ettirmelerini engelleyememiştir. Ülkeler arası ekonomik yapıların farklılığı, dünyada enerji üretim-tüketim alanları arasında düzenli bir paralelliğin oluşumunu engellemiştir. Bu ekonomik

yapı farklılığı, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin birbirleriyle ticari ilişkiler kurma zorunluluğunu da ortaya çıkarmıştır. Çünkü gelişmiş ülkeler ekonomilerini devam ettirebilmek için, enerji bölgelerindeki gelişmekte olan ülkelerin kaynaklarına ihtiyaç duymaktadır. Yine, gelişmekte olan veya geri kalmış ülkeler de yeterli olarak geliştiremedikleri günlük hayattaki teknik donanımı ve üretimdeki tesis yatırımlarının finansmanını gelişmiş ülkelere sağlamak zorundadır.

Dünya ülkeleri için önemi giderek artan enerji konusu birçok riskleri, sorunları ve bunlara bağlı olarak da yeni arayışları beraberinde getirmiştir. Enerji kaynaklarından özellikle petrol, taş kömürü, linyit ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar dünya genelinde yoğun olarak kullanılmakta, bilinen rezervler de giderek azalmaktadır. Bu enerji kaynaklarından özellikle petrol ve doğalgazın dünya genelindeki heterojen dağılımları, onlara stratejik enerji kaynakları olma özelliklerini kazandırmıştır.

Enerji üretiminde yetersiz olan Türkiye, enerjiyi sağladığı kaynaklar bakımından çeşitliliğe sahipse de, genel enerji üretiminde tüketimindeki payları açısından sınırlı katkıda bulunabilmektedir. Üretilen enerjinin ihtiyacı karşılayamamasında, diğer gelişmekte olan ülkelerde olduğu gibi, ekonomik kalkınma açısından yapılan hamleler, şehirleşme ve nüfus artışı gibi sebepler etkili olmuştur. Dolayısıyla, sosyo-ekonomik gelişme, hızlı kentleşme ve enerji üretiminde yetersizlikler nedeniyle enerji üretimi-tüketimi ilişkisinde meydana gelen dengesizlikler sonucunda gerekli enerjiyi ithal etmek kaçınılmaz olmuştur. Bu durum ise, Türkiye açısından enerjinin güvenilir bir şekilde karşılanamaması gibi önemli bir riski ortaya çıkarmıştır.

Sanayileşmeyle ilgili olarak, enerji üretiminde ve tüketiminde teknolojik gelişmelerden yeterince yararlanılamaması, verimliliği ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle Türkiye, enerji tüketim miktarlarındaki artışa karşılık, enerjiyi verimli ve temiz bir şekilde kullanamamakta, enerji alanında yatırımların yetersiz oluşu nedeniyle yerli kaynaklardan en iyi şekilde yararlanamamakta, dolayısıyla kişi başına az enerji üretmekte ve tüketmektedir. Enerji üretim- tüketim aşamalarında verimi artıracak ve çevreye olumsuz etkileri en aza indireyecek teknik donanım ise, yeterince

bilinçlenmeme ve enerji maliyetlerine ek yükler getirmesinden dolayı ihmal edilmekte, yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu durum enerji üretiminin yeterli düzeyde temiz ve verimli yapılamamasına, kişi başına fazla kirletici yaymasına neden olmaktadır.

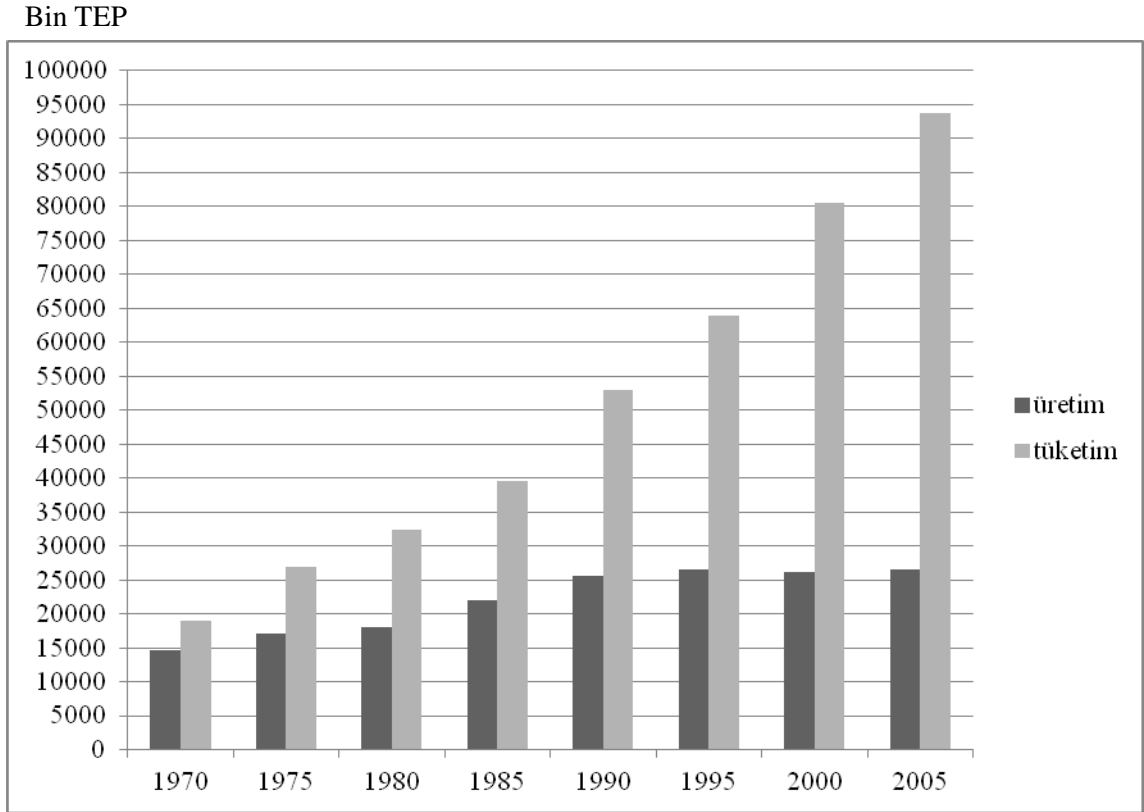
2003 yılı itibariyle Türkiye'nin OECD ülkeleri içerisindeki CO₂ emisyonu payı sadece % 1,2 olup, yaklaşık 203 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Sera gazı emisyonlarının büyük bir bölümü enerji sektöründen kaynaklandığından, artan enerji tüketimine paralel olarak emisyon değerleri de artmaktadır. OECD ülkelerinde, ekonomik seviyeleriyle ilgili olarak fazla enerji tüketimi sonucu ortaya çıkan kirletici emisyonlar, nüfusun da az olmasına da bağlı olarak kişi başına daha fazla düşmektedir.

Türkiye kalabalık bir nüfusa karşılık, gelişmekte olan ülke kategorisinde yer almaktadır. Bu durum Türkiye'nin, OECD ülkeleri arasında, karbondioksit emisyonları açısından toplamda 13. ve kişi başına yıllık değerleriyle 30. sıralarda yer almasında önemli ölçüde etkili olmuştur (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 OECD ülkeleri CO₂ emisyonları göstergeleri (Anonim, 2005)

	CO ₂ Emisyonları (milyon ton)		Kişi Başına CO ₂ Emisyonu (ton / kişi)	
		Sıra		Sıra
ABD	5652	1	19,7	2
Japonya	1207	2	9,47	13
Almanya	838	3	10,15	10
Kanada	532	4	15,32	4
İngiltere	529	5	8,94	14
Kore	452	6	9,48	12
İtalya	433	7	7,47	20
Fransa	377	8	6,16	24
Meksika	365	9	3,64	29
Avustralya	343	10	17,36	3
İspanya	303	11	7,48	19
Polonya	283	12	7,40	21
TÜRKİYE	193	13	2,77	30
Hollanda	178	14	11,02	7
Çek Cumhuriyeti	115	15	11,27	6
Belçika	113	16	10,90	8
Yunanistan	90	17	8,26	16
Avusturya	66	18	8,21	17
Finlandiya	64	19	12,21	5
Portekiz	63	20	6,07	25
Macaristan	55	21	5,46	28
Danimarka	51	22	9,52	11
İsveç	50	23	5,62	27
İsviçre	43	24	5,87	26
İrlanda	42	25	10,86	9
Slovakya	38	26	7,04	23
Y.Zelanda	34	27	8,55	15
Norveç	33	28	7,28	22
Lüksemburg	9	29	20,8	1
İzlanda	2	30	7,71	18
OECD	12554		10,96	
DÜNYA	24102		3,89	

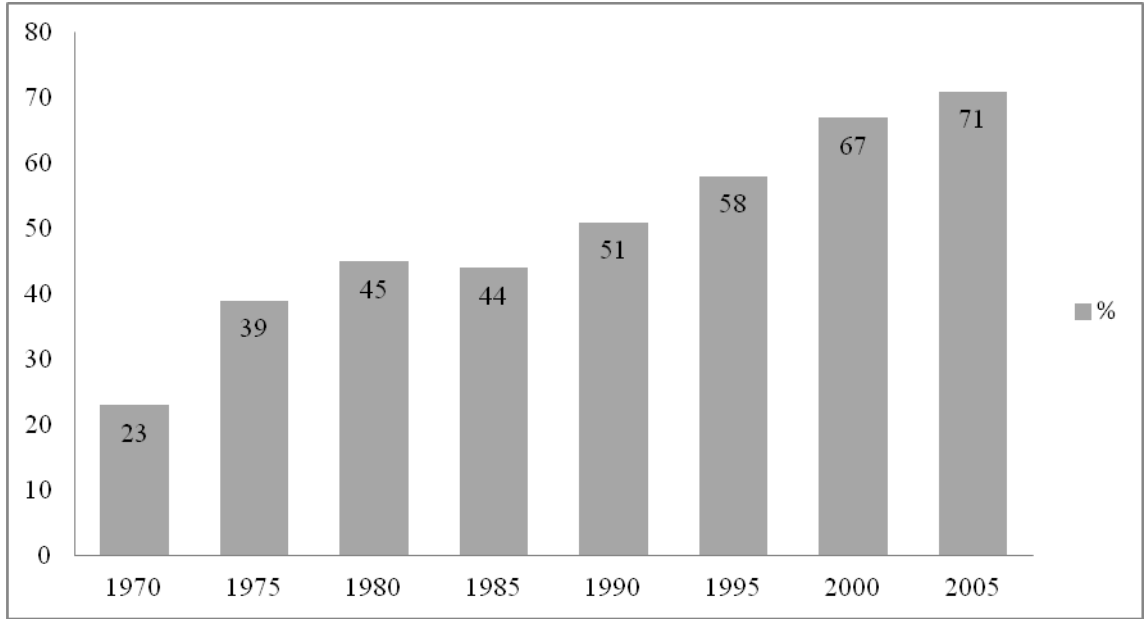
Türkiye gelişmekte olan bir ÷lke olduğu için, gelişen sanayi faaliyetlerine bağlı olarak enerji tüketimi de giderek artmaktadır (şekil 2.1). Enerji tüketim miktarları büyük oranda sanayileşme faaliyetleriyle ilgili olduğundan, Türkiye'nin gelişmiş ÷lkeler seviyesinde sanayileşememesi, enerji tüketim miktarının da gelişmiş ÷lkelere göre daha düşük olmasına neden olmuştur.



şekil 2.1 Türkiye'de toplam enerji üretimi-tüketimi (Anonim, 2005)

Yukarıdaki grafikte Türkiye'de yıllar itibariyle genel enerji tüketimi ve yerli enerji üretim miktarları gösterilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi Türkiye'nin enerji üretimi ve tüketimi giderek artmakta fakat enerji tüketimi, üretimden daha hızlı artmaktadır. 1970 yılından 2005 yılına kadar, toplam enerji üretimi yaklaşık iki kat artarken; toplam enerji tüketimi ise yaklaşık beş kat artmıştır. Artan enerji talebi karşısında üretimin yetersiz kalması, enerji üretim-tüketim arasındaki farkın, dolayısıyla dengesizliğin giderek artmasına sebep olmuştur. Bu farkın oluşmasında, sanayileşmenin doğal bir sonucu olan hızlı enerji tüketimi yanında özellikle enerji üretim hızının gittikçe düşmesi

etkili olmuştur. Şekil 2.1'den de anlaşılacağı gibi, enerji üretim artışının talepten daha düşük olması ise; enerji tüketiminde yerli kaynak kullanım oranının giderek azalmasına, ithal kaynak kullanımının da giderek artmasına neden olmuştur. Türkiye'de seçilmiş bazı yıllara göre ithal kaynak kullanım payları ise aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Türkiye enerji tüketiminde ithal kaynak payı (Anonim, 2005)

1970 yılında 18872 TEP (ton petrol eşdeğeri) olan Türkiye toplam enerji tüketiminin yaklaşık %77'si yerli kaynaklardan sağlanırken; 1975 yılında, özellikle artan petrol ithalatına bağlı olarak, ithal kaynak oranı %39'a çıkmıştır.

1975-1980 yılları arasında ülkede doğalgaz üretilmeye başlanmış, hidroliğin enerji üretimindeki payında ve özellikle linyit kömürü üretiminde artışlar yaşanmıştır. Bu sebeplerden dolayı 1975-1980 yılları arasındaki ithal kaynak oranının artış hızı, bir önceki döneme göre daha az gerçekleşmiştir.

1980'den 1985 yılına kadar olan dönemde; doğalgaz yanında özellikle linyit kömürü üretiminde yaşanan önemli artışlarla söz konusu kaynakların enerji tüketimindeki payı artarken, ithal kaynak payı az da olsa gerilemiştir. 1985 yılında %44 olarak gerçekleşen enerji ithalatında; petrol ve 1975 yılından itibaren önemli artışlar yaşanan elektrik ithalatı etkili olmuştur.

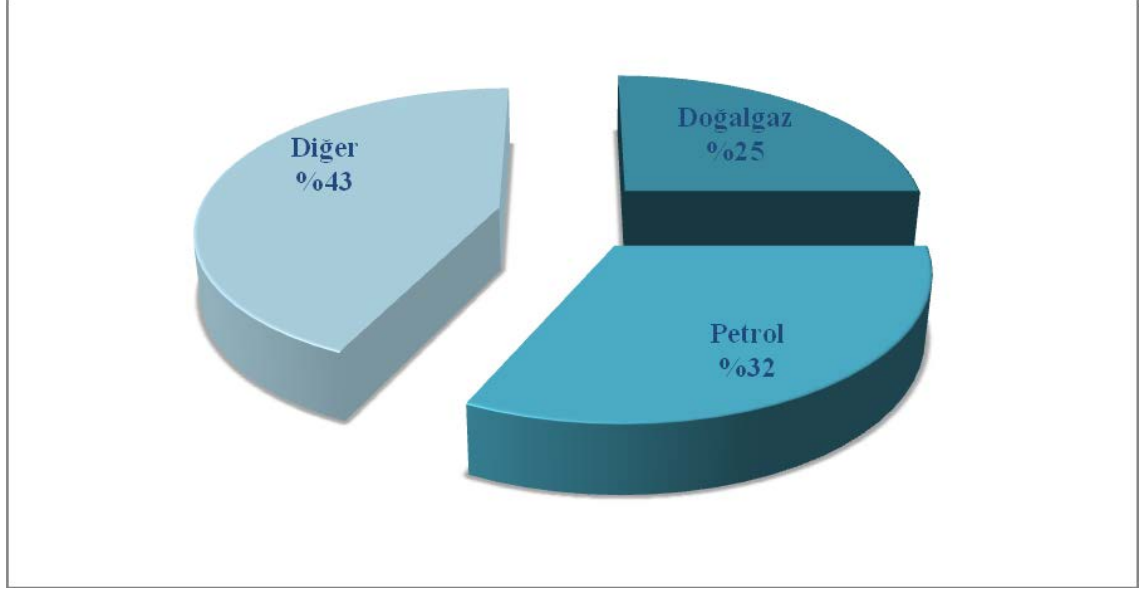
1985-1990 yılları arasında gerçekleşen taşkömürü ve petrol ithalatı yanında, ithalatına yeni başlanan doğalgazda meydana gelen hızlı artış dikkat çekicidir. Artan petrol ithalatı yanında doğalgazın hızla ısınma sektöründe ve özellikle elektrik üretiminde kullanılmaya başlanması ile elektrik ithalatı azalmış; yerli taşkömürü ve özellikle asfaltit üretimi ise hızla düşmüştür. Taşkömürü üretiminin hızla düşmesine karşılık tüketiminde artışın devam etmesi, taşkömürü ithalatının hızla artmasına neden olmuştur.

1990-1995 yılları arasında yerli kaynaklardan taşkömürü ve asfaltitin üretimi ile tüketimi azalmış, elektrik ithalatı da hızla düşmüştür. Taşkömürü ve petrol yanında özellikle yerli üretimi düşen doğalgazda yaşanan ithalat artışı, 1995 yılında yerli kaynak payının %42'ye gerilemesine neden olmuştur.

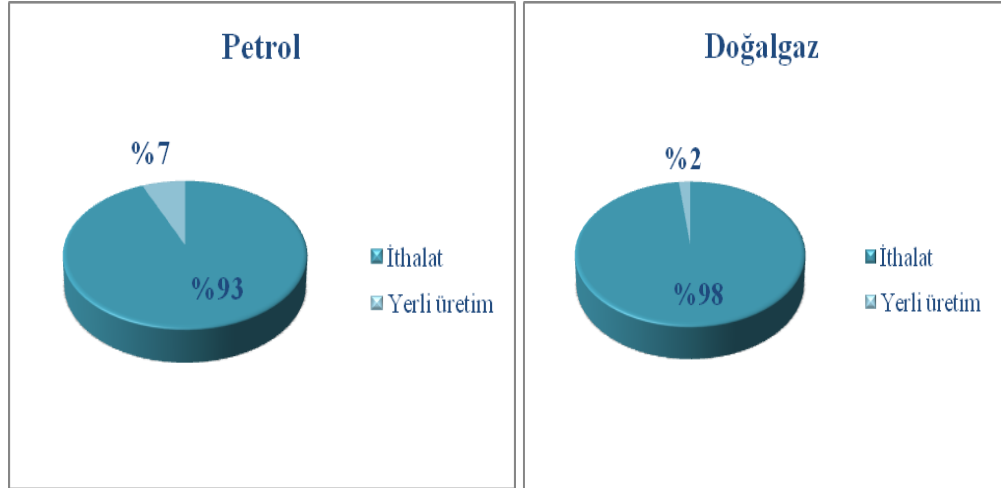
1995-2000 döneminde yerli enerji kaynaklarından taşkömürü, asfaltit, petrol ve özellikle hidroelektrik üretiminde düşüşler meydana gelmiştir. Bu dönemde yerli linyit kömürü ve doğalgaz üretimi artmışsa da, artan enerji talebinin karşılanmasında söz konusu kaynaklar çok yetersiz kalmış; yapılan kaynak ithalatında taşkömürü, petrol ve özellikle doğalgaz ithalatı önemli paya ulaşmıştır.

2000-2005 yılları arasında ise yerli enerji kaynaklarından taşkömürü, petrol ve özellikle linyit kömürü üretimi hızla düşmüş; artan taşkömürü, petrol ve doğalgaz tüketimi önemli ölçüde ithalatla sağlanmıştır. Giderek ithalatı artan doğalgazın termik santrallerde kullanımının artmasıyla, bu sektörde önemli ölçüde tüketilen linyit kömürü üretimi ve tüketimi hızla gerilemiştir.

Enerji Bakanlığı'ndan elde edilen yaklaşık verilere göre enerji talebinin yerli üretimle karşılanma oranının %29 olarak gerçekleştiği 2005 yılında; toplam enerji tüketiminin %32'si petrolden, %25'i ise doğalgazdan sağlanmıştır (Şekil 2.3).



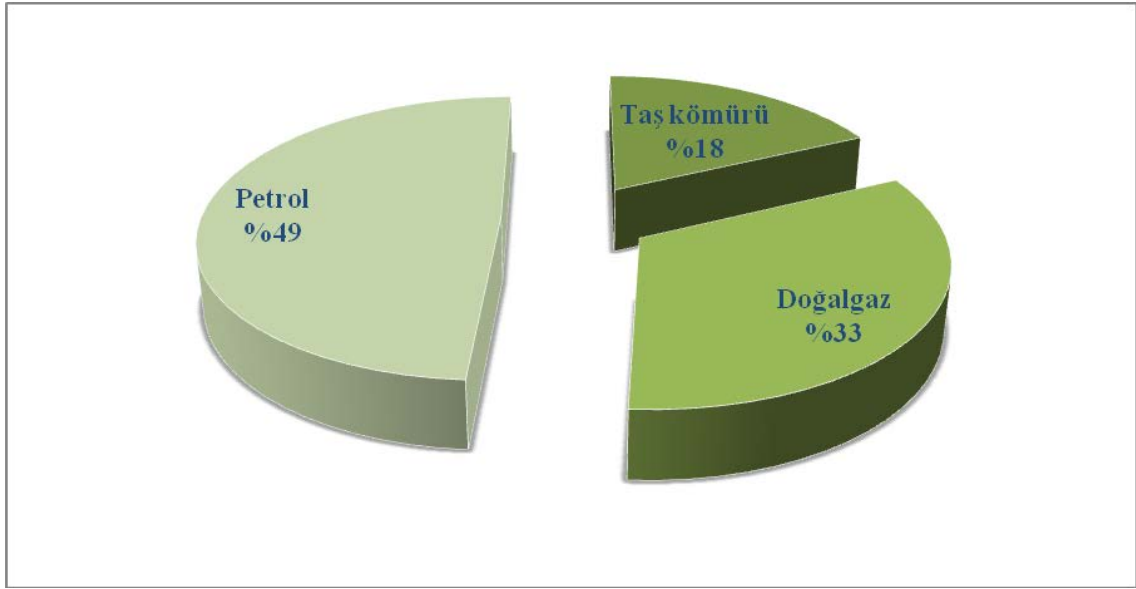
Şekil 2.3 Türkiye toplam enerji tüketiminde petrol ve doğalgaz payı (Anonim, 2005)



Şekil 2.4 Türkiye petrol ve doğalgaz tüketiminde ithalat payları (Anonim, 2005)

Yukarıdaki grafiklerden de anlaşılacağı gibi, Türkiye toplam enerji tüketiminde %32 paya sahip olan petrolün yaklaşık %93'ü; %23 paya sahip olan doğal gazın ise yaklaşık tamamı ithal edilmiştir.

Türkiye'nin 2005 yılında genel enerji talebi 93,2 MTEP (milyon ton petrol eşdeğeri) olmuş, ancak yerli enerji üretimi 26,8 MTEP düzeyinde kaldığı için enerji ithalatı 66,4 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Aynı yıl enerji talebinin %28'i yerli kaynaklardan sağlanırken, dışa bağımlılık oranı %71 seviyelerinde gerçekleşmiştir.



Şekil 2.5 Türkiye enerji ithalatında kaynak payları (Anonim, 2005)

Şekil 2.5'ten anlaşılacağı gibi 2005 yılı Türkiye ithalatını oluşturan başlıca fosil kaynaklardan petrol birinci sırada yer alırken, doğal gaz ikinci, kömür üçüncü kaynak durumundadır.

Petrol başta olmak üzere doğal gaz, kömür ve elektrik enerjisi gibi ithal kaynakların kullanım miktarlarındaki artış sonucunda, Türkiye'nin enerji bakımından giderek dışa bağımlı olması kaçınılmaz olmuştur. İthal kaynak kullanım miktarları yanında, özellikle petrol ve doğal gaz gibi kaynaklarda yaşanan ani fiyat artışları, enerjide önemli bir sorun

olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum dış ticaret açığının oluşmasına neden olarak, ülke ekonomisini olumsuz etkilemektedir.

Türkiye'nin Orta Doğu ve Orta Asya gibi önemli enerji bölgelerinin ortasında yer alması, kendisine stratejik bir önem kazandırmıştır. Türkiye'nin sahip olduğu bu stratejik önem, enerji kaynağı açısından zengin olan ülkelerden ihtiyaç duyduğu enerjiyi sağlama imkanları sunarken, Batı ülkelerinin enerji güvenliğinde de büyük önem arz etmektedir.

3. ENERJİ KAYNAKLARI İÇİNDE KÖMÜRÜN YERİ VE ÖNEMİ

3.1 Kömür Nedir?

Kömür, homojen olmayan, kompakt, çoğunlukla bitki parçalarından meydana gelen, tabakalaşma gösteren, içerisinde çoğunlukla C, az miktarlarda H, O, S ve N elementlerinin bulunduğu ama inorganik maddelerin de olabildiği, bataklıklarda oluşan, kahverengi ve siyah renk tonlarında, yanabilen, katı fosil organik kayalardır.

Kömürler, bataklık ortamlarda, uygun şartların sağlanması durumunda, bitki parçalarının bozunması, parçalanması, bataklık suyu ile bir jel haline gelmesi, bazı kimyasal reaksiyonlar sonucu bu organik malzemenin fiziksel ve kimyasal değişimlere uğraması sonucu meydana gelirler.

Çoğunlukla bitkisel maddeler veya bitki parçaları uygun bataklık ortamlarda birikip, çöker ve jeolojik işlemlerle birlikte yer altına gömülürler. Bu organik kütleler, gömüldükten sonra, önceleri gömülmenin oluşturduğu basınç, daha sonra da ortamın ısısal şartlarından etkilenirler. Bu etkilenme sonucu organik maddenin bünyesinde fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir.

Sıcaklık ve basınç şartlarının bu organik maddeleri etkilemesi sonucu, bu ortamdan, sırası ile önceleri (turbadan - taşkömürü aşamasına kadar) su ve su buharı, CO₂, CO; (taşkömürü aşamasında) CH₄, O₂ ve en ileri aşamalarda H₂ (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Bu şartların dışında (volkanik faaliyet, fay hareketleri, radyoaktif elementlerin bulunduğu ortamlarda) yerin sıcaklığı olağanüstü bir şekilde ve normalden çok fazla bir şekilde artmaktadır. Sıcaklık ve basınç arttıkça önceleri “Turba” olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce “Linyit”, daha sonra “Alt bitümlü kömür”, sonra “Taşkömürü”, “Antrasit” ve en sonunda şartlar uygun olursa “Grafit”e dönüşür. Bu ilerleyen olgunlaşma sürecine “Kömürleşme” denmekte, her seviyeye de “Kömürleşme derecesi (Rank)” denilmektedir.

Kömürün değişik şekilde uluslararası sınıflamaları vardır. Fakat genel olarak kullanılan ana unsur olarak ısı değeri baz alındığı sınıflamaya göre kömürler 5 ana gruba (çeşite) ayrılır : (Anonim, 2009)

- **Turba**
- **Linyit** Isıl Değer: 4610 kcal/kg'ın altında
- **Taşkömürü** Isıl Değer: 5390-7700 kcal/kg arasında
- **Antrasit** Isıl Değer: 7000 kcal/kg'ın üstünde
- **Grafit**

Linyit, ısı değeri düşük, barındırdığı kül ve nem miktarı fazla olduğu için kömür sıralamasında en alt sırada yer alan ve genellikle termik santrallerde yakıt olarak kullanılan bir kömür çeşididir. Buna rağmen yer kabuğunda bolca bulunduğu için sıklıkla kullanılan bir enerji hammaddesidir. Taşkömürü ise yüksek kalorili kömürler grubundadır.

Doğada bulunan kömürlerin sınıflandırılması için birçok standart bulunmasına rağmen, halen kullanılmakta olan en geçerli kömür sınıflaması Çizelge 3.1'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Bu çizelgede sınıflandırma amacı ile kullanılan parametreler; kömüre ait kömürleşme derecesi, yansıtma açısı, karbon yüzdesi, tabaka nemi ve ısı değeri.

3.2 Kömürünün Oluşumu

Vauquelin (1797) kömürlerdeki organik maddeyi bir kimyasal yapı olarak tanımlamıştır. Vauquelin, yapısında potasyum karbonat (K_2CO_3) olduğuna inandığı bu maddenin kurduğunda siyah ve katı olduğunu kanıtlamış, daha sonra Thomsan (1807) sebze kökenli olarak tanımladığı organik maddeyi “ulmin” olarak isimlendirmiştir. Doppler (1800), Aussee yakınlarında turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalınlığında, pelte yapısında bir tabaka keşfetmiş ve bu maddenin kütesinin dörtte üçünü kuruyup, kaybederek parlak bir şekil aldığı fark edip, bu durumyla bu maddenin suda, alkolde ve eterde çözünmediğini ispatlamıştır. Bu buluştan dolayı, bu

Çizelge 3.1 Alman ve Amerikan kömür sınıflamalarının farklı kömürleşme derecesi parametrelerine göre karşılaştırılması (Kural, 1998)

Kömürleşme derecesi (rank)		Yan-sıtma ($R_{r_{oil}}$)	Uçucu madde (daf) %	Karbon (daf) vitrit	Tabaka nemi	Isıl değer kcal/kg (Btu/lb)	Farklı kömürleşme derecesi parametrelerinin uygulanabilirliği
Alman	Amerikan						
Turba	Turba	0.2	68				
Yumuşak	Linyit	0.3	60	çoğ.60	çoğ.75	4000 (7200)	
Mat	Alt-bitümlü C	0.4	52	çoğ.71	çoğ.25	5500 (9900)	
	B		48				
Parlak	A	0.5	44	çoğ.77	çoğ.8-10	7000 (12600)	
	C	0.6	40				
Alevli	B	0.7	36				
Gazlı-alevli	A	0.8	32				
Gazlı	Yüksek uçuculu bitümlü	1.0	28	çoğ.87		8650 (15500)	
	Orta uçuculu bitümlü	1.2	24				
Yağlı	Düşük uçuculu bitümlü	1.4	20				
		1.6	16				
Az yağlı		1.8	12				
Yağsız	Semi-antrasit	2.0	8	çoğ.91		8650 (15500)	
Antrasit	Antrasit	3.0	4				
		4.0					
Meta-antrasit	Meta-antrasit						

Kömürleşme Derecesi	Uçucu Madde (daf) %	Karbon (daf) vitrit	Isıl Değer (kcal/kg)	Tabaka Nemi
Turba	68			
Yumuşak	60	çoğ.60	4000 (7200)	
Mat	52	çoğ.71	5500 (9900)	
Parlak	44	çoğ.77	7000 (12600)	
Alevli	40			
Gazlı-alevli	36			
Gazlı	32			
Yağlı	28	çoğ.87	8650 (15500)	
Az yağlı	20			
Yağsız	12	çoğ.91	8650 (15500)	
Antrasit	4			
Meta-antrasit				

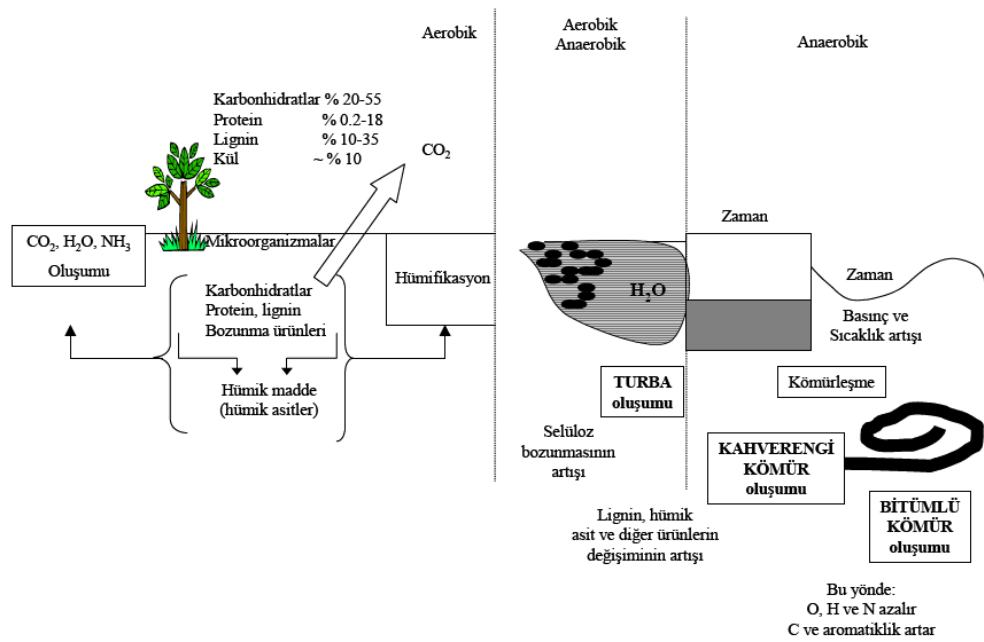
Parametre	Alman Kömürleşme Derecesi	Amerikan Kömürleşme Derecesi
hidrojen (kuru, külsüz)	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0
uçucu madde (kuru, külsüz)	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0
vitrit yanısıması	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0
karbon (kuru, külsüz)	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0
tabaka nemi (külsüz)	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0
ısı değeri (nemli, külsüz)	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0
nem	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0
X-ray dif.	0.2 - 1.0	0.2 - 1.0

maddeye “dopplerite” adı verilmiştir. Sonradan yapılan incelemelerde dopplerite ve hümik asit arasında kimyasal olarak birçok benzerlik olduğu ortaya çıkmıştır.

1841’de Von Liebig bu maddeye “humus”, alkalide çözünen kısımlarına da “hümik asit” adını vermiştir. Literatürde hümik bileşenlerin bütün kömürlerin en önemli kısmını teşkil etmekte olduğu ve ayrıca bitkisel ve odunsal kısımların ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana geldikleri vurgulanmaktadır (Kural, 1998).

Turbalar en genç karbonizasyon sürecine girmiş olan bitki kökenli tabakalardır. Daha ileri karbonizasyona girerler ve bunların kömür rezervlerine dönüşebilmesi için çok uzun bir sürecin yanında havanın neden olacağı oksidasyondan korunmuş, yeterli tabaka oluşturacak şekilde yığılmalara ihtiyaç vardır. Aksi halde, bitkisel kalıntılar havanın serbest oksijeniyle parçalanmakta ve turba yerine CO₂ ile H₂O oluşmaktadır. Bu nedenle, turba oluşumu sırasında depolanan organik madde miktarının, havada bozulan madde miktarından fazla olması ve depolanma sırasında, organik maddelerin yanı sıra havanın oksijeni ile bozunmasına engel olacak inorganik madde birikiminin de bulunması gerekmektedir. Turbadan bitümlü kömüre kadar oluşum, şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Yoğun bitki büyümesi ve bunlardan arta kalan bitki parçalarının havanın oksijeninden nispeten korunmaları, bataklıktaki durgun su seviyesinin altında çökmesiyle mümkündür. Bilindiği gibi yeşil bitkiler, fotosentez olayı sırasında, su ve karbondioksiti güneş enerjisi ile karbonhidratlara dönüştürürler. Bitki büyüdükçe, sayılamayacak derecede çok glikoz molekülü, polimerizasyonla, nişasta gibi karbonhidratları oluşturacak büyük molekülleri meydana getirirler. Bitkilerin, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, önemli organik bileşiklerini; karbonhidratlar, glikositler, tanninler, pigmentler, asitler ve onların tuzları (yağlar ve bal mumu gibi), reçineler, protein ve enzimler oluşturmaktadır. Turbalıkta çöken organik maddeler, bakteri faaliyeti sonucu, hidroliz, oksitlenme ve indirgenme süreçlerini içeren biyokimyasal değişikliklere uğrarlar ve böylece turba gelişir. Turba oluşumu sırasında, önce organik maddelerden hümik asit meydana gelir Hümik asitlerin asidik karakterlerini kaybetmesi sonucu hüminler oluşur. Hümin ve bozunmakta olan organik madde (odun), turba olarak isimlendirilmektedir. Bataklıktaki büyüyen bitkiler, bataklıktaki organik sedimantasyonu sağlamalarının yanı sıra, bataklığı koruma

(örneğin, akarsu taşkınlarından) görevi de görür. Bataklıkta su seviyesi, turba oluşumu açısından önemlidir. Bataklık kuruyacak olursa aşırı oksitlenme nedeniyle turba oluşmayabilir. Bataklıkta su derinliği çok olursa, turba yerine, organik çamur veya kömür dışı sedimentler çökecektir. Bir turba bataklığının değişik kesimlerinde; su seviyesine, tuzluluğa ve temel kayak türüne bağlı olarak, farklı bitki toplulukları ve değişik özelliklere sahip turbalar gelişir (Ateşok, 2004).



Şekil 3.1 Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömürlerin oluşumu (Ateşok, 2004)

3.3 Kömürün Tarihçesi

18. yy ortalarına gelinceye kadar insanlar yüzyıllar boyunca ısı kaynağı olarak sadece odun ve odun kömüründen, mekanik enerji kaynağı olarak da insan ve hayvan gücünden yararlanmışlardır. O dönemlerde daha basit şekilde akarsu ve rüzgar gücünden de yararlanılmıştır. Isı kaynağı olarak odunun bolca tüketilmesi ormanların tahrip olmasına ve sonuçta ihtiyacın karşılanması için dikkatlerin başka alanlara çevrilmesine neden

olmuştur. Bu durum sonucunda taş kömürü yanıcı bir madde olarak keşfedilmiş, yüzeye yakın yerlerde lokal olarak, insanoğlu tarafından değişik tarihlerde kullanılmıştır.

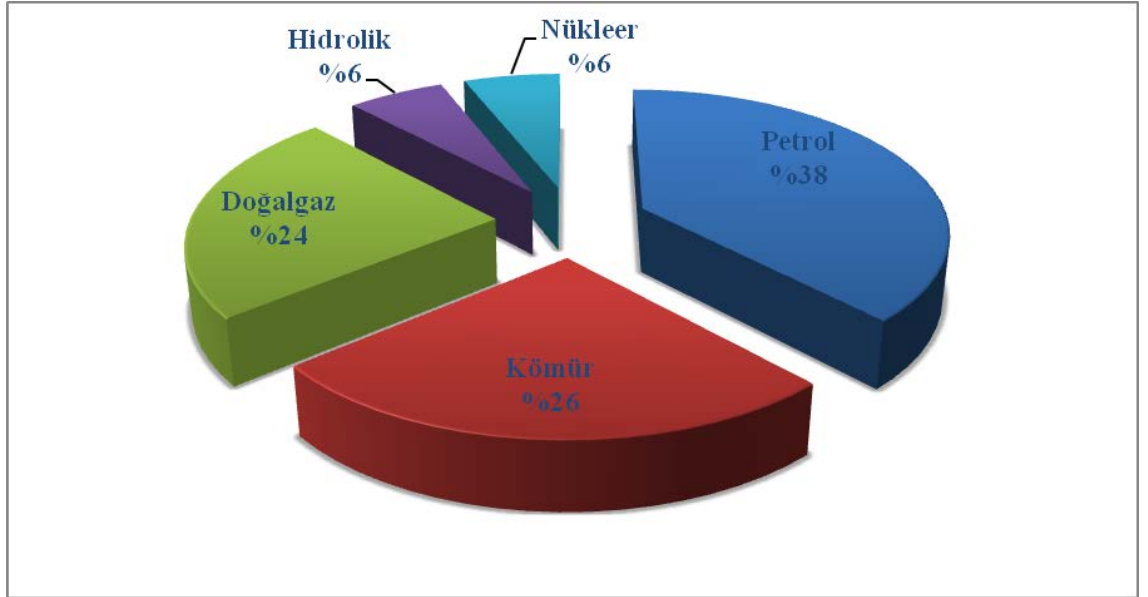
Taş kömürünün ilk yoğun kullanımı ise 18. yy'ın ikinci yarısında başlamıştır. Bu dönemde taş kömürünün, ısı ve enerji kaynağı olarak kullanılmasıyla yeni bir döneme girilmiştir. Makine ve sanayi ile ilgili gelişmelerin yaşandığı bu aşama ilk önce Batı Avrupa'da, özellikle İngiltere'de gerçekleşmiştir. Bu dönemde atölye tipi sanayiden, kitle halinde üretime geçilmesi, kömürün kullanım alanının ve hızının artmasına neden olmuştur. Hemen her çeşit sanayi faaliyetinin ısı ve enerji ihtiyacı nedeniyle kömüre bağımlı hale gelmesi, bu sanayi faaliyetlerinin kömür havzaları çevresinde toplanmalarına neden olmuştur. Kömür üretim yerlerine olan bu toplanma ticareti de etkilemiş, dünya ticareti genel olarak karalardan denizlere kaymıştır.

1750 yılı sonrasında taş kömürü, ısı ve enerji kaynağı yanında kok kömürünün ağır demir sanayinde hammadde olarak kullanılmasıyla büyük miktarlarda üretilmiş ve daha da önem kazanmıştır. 19. yy'da buhar ve demirin taş kömürü sayesinde birlikte "buhar makinesi"ni oluşturması, bu yüzyılın kömür-makine-sanayi asrı olmasına neden olmuştur. Taş kömürünün ısı, enerji kaynağı ve hammadde olma özellikleri onu, 19. yy sonlarına kadar büyük sanayinin temeli ve olmazsa olmazı haline getirmiştir. Fakat kömür; 19. yy sonlarına doğru ve 20. yy'da ortaya çıkıp kullanılmaya başlanan yeni enerji kaynakları ile rekabete girmeye başlamıştır. Hidrolik güç yanında petrol, doğalgaz, nükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi çeşitli enerji kaynaklarının zamanla kullanılmaya başlanmasıyla kömürün durumunda büyük değişiklikler olmuştur. Taş kömürü tek kaynak olma özelliğini kaybetmiş, 20. yy'da teknolojik gelişmeler ve yeni enerji kaynakları arasında özellikle petrolün artan rekabeti karşısında en önemli tüketim sahalarından biri olan deniz araçlarından tamamıyla çekilmiştir. Taş kömürü deniz araçları yanında demir yollarında da dizel motoru karşısında gerilemiş ve bu nedenle dünya enerji tüketimindeki payı giderek azalmıştır (Tanoğlu, 1971).

3.4 Kömürün Önemi

İnsanoğlunun yaşamını devam ettirmesinin yanında, gerek toplumların ekonomik kalkınmalarını gerçekleştirmelerinde; gerekse mevcut ekonomik durumlarını koruyup, geliştirebilmelerinde enerjinin, dolayısıyla enerji kaynaklarının önemi büyüktür.

Dünya enerji ihtiyacı genel olarak petrol, kömür, doğalgaz, uranyum gibi fosil yakıtların yanında; hidrolik güç, güneş enerjisi, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, deniz dalga enerjisi, biomas enerji gibi yenilenebilir kaynaklardan karşılanmaktadır.



Şekil 3.2 2003 Yılı dünya birincil enerji tüketimi (Anonim, 2004)

Dünya enerji kaynakları arasında özellikle fosil yakıtlar, dünya enerji tüketiminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Dünya birincil enerji tüketiminde %38'lik pay ile petrol ilk sırayı alırken, kömür % 26'lık, doğalgaz ise % 24'lük payla 2. ve 3. sırada gelmektedir. Dünya birincil enerji tüketiminde başlıca üç fosil yakıt (kömür, petrol, doğalgaz) toplamda %90'a yakın bir paya sahiptir.

2003 yılı itibariyle dünya fosil yakıtların görünür rezerv dağılımları; %64 kömür, %18 petrol ve %18 doğalgaz şeklindedir. 2003 yılı sonu itibariyle dünyada petrol rezervi 156,7 milyar ton, doğalgaz rezervleri 175,78 trilyon m³, kömür rezervleri ise yaklaşık 992 milyar tondur. Rezervler mevcut üretim miktarlarıyla petrolün 41 yıllık, doğalgazın ise 67 yıllık, kömürün ise 200 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek düzeydedir (Anonim, 2004).

Fosil yakıt rezervlerine ait tüketim süreleri kesin olmamakla birlikte, yapılan karşılaştırmalarda ve tahminlerde günümüz teknolojileri kullanılarak işletilebilecek rezervler dikkate alınmıştır. Gelecekte teknolojik gelişmeler sayesinde şu an işletilemeyen rezervlerin işletilmesi ve arama faaliyetleri sonucu yeni rezervlerin ortaya çıkarılarak üretime alınması ile mevcut rezerv miktarları, dolayısıyla tüketim ömürleri artabilecektir. Söz konusu teknolojik gelişmeler, rezerv artışı yanında mevcut kaynaklardan en iyi şekilde yararlanılmasına da gün geçtikçe imkan tanımaktadır.

Dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında fosil yakıt olarak (rezervler ve ömürleri dikkate alındığında) yılda yaklaşık 6 milyar ton kömür, 3,8 milyar ton petrol, 2,6 trilyon m³ doğalgaz tüketilmektedir (Anonymous, 2005). Fosil yakıtların (petrol, doğalgaz, kömür), enerji hammaddesi yanında birçok sanayinin (boya, plastik, eczacılık, kozmetik, demir-çelik, alüminyum vs. gibi) ana girdilerin üretildiği hammaddeler olmaları, dünya enerji tüketiminin neredeyse tamamını karşılamalarına ve dünya ticaretine konu olmalarına neden olmuştur.

Kömür, günümüze kadar dünya enerji talebinin giderek artması ve zamanla devreye giren yeni enerji kaynaklarının kullanılabilir hale gelmesiyle genel enerji tüketiminde oransal olarak gerilemişse de, rezerv ve üretim- tüketim açısından halen önemli bir enerji kaynağı durumundadır. Tarihi öneme sahip bir enerji kaynağı olan kömürün geçmişte büyük sanayi ile olan güçlü bağının gelecekte de devam etmesi beklenmektedir. Termik santrallerde elektrik üretiminde enerji kaynağı olarak oynadığı büyük rol yanında, özellikle büyük sanayinin temelini oluşturan ağır metalurji ile kimya sanayinde yakıt ve hammadde olarak önemi gelecekte de devam edecektir.

Günümüze kadar farklı dönemlerde kullanılmaya başlanan enerji kaynakları kömür ile sanayi arasındaki bağı koparamamıştır. Kömür, sanayiye olan katkısı yanında birçok özelliğinden dolayı diğer kaynaklardan daha üstün durumundadır (Anonim, 2001). Diğer fosil yakıtlarla kıyaslandığında kömür, coğrafi olarak 50'den fazla ülkede yayılmış, oldukça büyük rezerv miktarlarına sahiptir.

Kömür; sürdürülebilir ekonomik kalkınmanın gereği olan enerjinin sürekliliğini ve dolayısıyla enerji güvenliğini sağlamaya aday en önemli kaynaktır.

Kömürü önemli kılan başlıca unsurlar olarak ;

- Görünür kömür rezervlerinin şu an ki üretim seviyeleri baz alındığında yaklaşık 200 yıla yakın ömürleri ile diğer fosil yakıtların ömürlerinin yaklaşık 4 katı oluşu,

- Belirli bölgelerde toplanmış stratejik öneme sahip diğer fosil yakıtlara karşılık, coğrafi olarak çok sayıda ülkede düzenli bir dağılımı ile en geniş yayılım gösteren bir kaynak olması nedeniyle rekabetçi bir yakıt türü olarak tüketilebilmesi,

- Kömür fiyatlarında; diğer fosil kaynaklardan farklı olarak, siyasi dalgalanma ve çatışmaların yönlendirmediği bir ortamda oluşması nedeniyle ani iniş çıkışların olmaması,

- Üretim kapasitelerinin piyasaya göre ayarlanabilmesi,

- Ticari anlaşmalarda esnekliğe sahip olması,

- Kolay ve ucuz ulaştırılabilir olması,

- Kolay ve güvenli stoklanabilir olması,

- Kullanımının kolay ve güvenli olması,

- Diğer kaynaklara göre kullanıcıya arzının ucuz ve sürekli olması,

- Dünya elektrik ve çelik üretiminde vazgeçilmez bir kaynak olarak önemli ölçüde tüketilmesi,

- Üretim-ulaştırma- tüketim aşamalarında gerek kaza riskinin; gerekse kaza sonucu çevreye olumsuz etkilerin daha az olması,

- Gelişen temiz kömür teknolojileri ile çevresel etkilerinin en aza indirilerek diğer kaynaklarla bu açıdan rekabet edebilmesi, gibi özellikler sıralanabilir. Bu özelliklerin kömüre kazandırdığı avantajlar, kömürün vazgeçilmez bir enerji kaynağı olma özelliğini uzun bir süre daha koruyacaktır. Ayrıca uzun yıllar çevresel etkileri nedeniyle yer yer eleştirilen kömür, giderek artan teknolojik gelişmeler sayesinde, daha verimli ve çevre dostu bir kaynak olarak enerji üretiminde önemini devam ettirmektedir.

Sahip olduğu avantajlar ile dünya enerji kaynakları arasında vazgeçilmez bir enerji kaynağı olan kömür, Türkiye'nin sahip olduğu yerli enerji kaynakları arasında da önemli bir yere sahiptir. Özellikle petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynaklarca fakir olan Türkiye'de linyit rezervinin büyüklüğü ve geniş yayılım özelliği, linyit kömürüne yerli enerji kaynakları arasında üretim-tüketim açısından en avantajlı kaynak olma özelliğini kazandırmıştır.

3.5 Dünya Kömür Sektörü

3.5.1 Kömürün dünya ekonomisindeki yeri

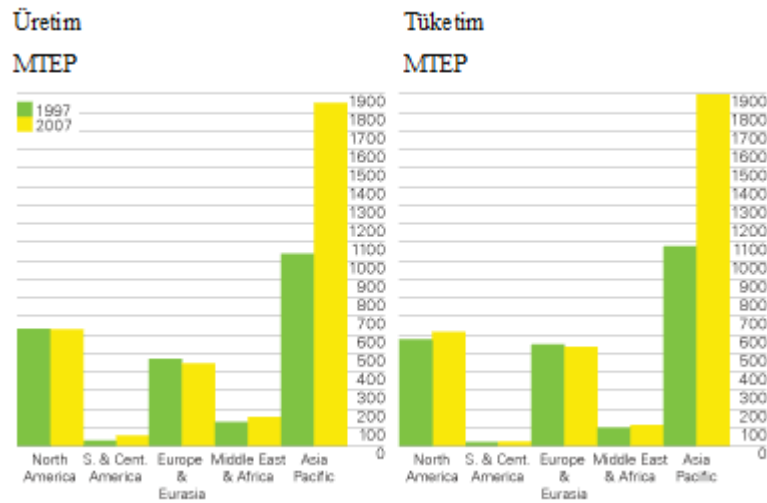
Kömür, termik santrallerde elektrik üretmek üzere enerji sektöründe, sanayi sektöründe ve ısıtma amaçlı olarak ısınma sektöründe, koklaşabilir nitelikli taşkömüründen elde edilen kok kömürleri ise demir-çelik sanayi sektöründe kullanılır.

20. yüzyıl başlarına kadar enerji üretiminde kömür başlıca hammadde iken, 20. yüzyıl başlarından itibaren petrol tüketiminin hızla artması sonucu, 1960'lı yıllardan itibaren dünya enerji tüketiminin büyük bölümü petrole dayalı hale gelmiştir. Ancak, 1973 ve

1979 yıllarında yaşanan dünya petrol krizleri nedeniyle petrol rezervleri açısından kısıtlı imkanlara sahip ülkeler petrole olan bağımlılıklarını azaltmak amacıyla bir seri önlemler almış, bu çerçevede bir yandan rezerv açısından yeterli ve yaygın olan kömürün üretimini artırırken, diğer yandan yeni enerji kaynaklarının araştırılıp geliştirilmesine büyük önem vermişlerdir.

3.5.2 Dünya kömür üretim ve tüketimleri

Kömür, 50'nin üzerinde ülkede üretilmekte ve 70'in üzerinde ülkede tüketilmektedir. Dünya kömür üretimi 2007 yılında 6488 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Şekil 3.3). Bu miktarın yaklaşık %85'i taşkömürü ve %15'i ise linyit üretimidir (Anonymous, 2007).



Şekil 3.3 Dünya kömür üretim ve tüketim miktarı

Dünya kömür üretiminde son yıllarda çarpıcı bir gelişme söz konusudur. Kömür üretiminde 1982 yılından bu yana yılda ortalama %2 oranında bir artış gözlenirken, son dört yıldaki ortalama artış oranı %6,3 olarak gerçekleşmiştir. Sadece 2007 yılındaki bir yıllık artış oranı %5,3 olmuştur. Kömür üretiminde 2000 yılından bu yana gerçekleşen artış oranı ise yaklaşık %35'dir.

Kömür üretimindeki artış, çok büyük kısmı Çin olmak üzere Asya kıtasındaki elektrik enerjisi talebinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak ısınma, taşıma ve sanayi sektörlerinin talebi durağan ya da düşmektedir. Kömür tüketiminin, gelişmekte olan ülkelerde gelişmiş ülkelere göre daha fazla artmakta oluşunun nedenleri arasında; yüksek ekonomik büyüme oranları, artan elektrik tüketimi ve başta Avrupa Birliği olmak üzere gelişmiş ülkelerin elektrik üretiminde doğalgazı tercih etmeleri gelmektedir.

Dünya kömür üretiminin %38,4'ünü tek başına Çin gerçekleştirmektedir. Küresel kömür üretiminin giderek daha büyük bölümünün daha az sayıda ülkenin elinde toplanmaya başladığı gözlenmektedir. 25 yıl önce 1986 yılında üretimin yaklaşık %80'i toplam 10 ülke tarafından yapılmaktayken, 2006 yılı itibariyle %80'i 6 ülke tarafından yapılmaktadır: Çin, ABD, Hindistan, Avustralya, Rusya ve Güney Afrika. Üretimin %56,7 ile en büyük kısmı Asya-Pasifik bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Avrupa-Avrasya bölgesinin payı %19,6 ve Kuzey Amerika'nın payı ise %18,2'dir.

Dünya linyit üretiminin ise %75'i 9 ülke tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu ülkeler: Almanya, Rusya, ABD, Yunanistan, Avustralya, Türkiye, Polonya, Çek Cumhuriyeti ve Kanada'dır.

Linyit üretiminin hemen hemen tamamı açık ocaklardan yapılmaktadır. Linyit büyük oranda elektrik üretiminde kullanılırken, bazı ülkelerde endüstride ve ev ısınmasında briketlenerek kullanılmaktadır. Bazı ülkelerde elektrik üretiminin yarısından fazlası linyit kömürü ile gerçekleştirilmektedir (Çek Cumhuriyeti, bazı Eski Yugoslavya Ülkeleri ve Yunanistan). Almanya, Avustralya, Macaristan ve Polonya gibi ülkelerde ise elektriğin önemli bir kısmı linyit kömüründen üretilmektedir.

Sonuç olarak kömür, elektrik üretimi amacıyla kullanılan yakıtlar arasında en yaygın olanıdır. Gelecekte, elektrik üretiminde kömürün payının azalacağı, doğal gaz payında ise önemli artışların olacağı tahmin edilmektedir. Buna karşın, kömürün, elektrik

üretiminde en yüksek oranda kullanılan yakıt olma niteliğinin 2030 yılına kadar değişmeyeceği öngörülmektedir.

3.5.3 Dünya kömür sektörü pazar durumu

Dünya kömür ticaret hacmi, 2006 yılında 815 milyon tona ulaşmıştır. En büyük ihracatçı 231 milyon ton ile Avustralya'dır. Dünya kömür ihracatının %80'i 6 ülke tarafından gerçekleştirilmektedir: Avustralya, Endonezya, Rusya, Güney Afrika, Çin ve Kolombiya. Kömür ithalatında ise, Asya-Pasifik bölgesindeki 3 ülke %40 ile en büyük payı almaktadır: Japonya, Güney Kore ve Tayvan. 2006 yılı itibariyle Japonya, küresel ticareti yapılan kömürün %21,8'ini satın almıştır. Elektrik ya da ısı üretimi amacıyla kömür ithal eden ülkeler arasında; Almanya, Belçika, Danimarka, Finlandiya, Fransa, İrlanda, İtalya, Japonya, Güney Kore, Hollanda ve Portekiz bulunmaktadır.

Dünya kömür ticaretinin yaklaşık tamamı taşkömürüne ilişkindir. Linyit kömürünün ülkeler arasında taşınması ya da ticareti günümüzde ekonomik olmamaktadır. Küresel ölçekte ticareti yapılan taşkömürünün iki ana kullanım amacı bulunmaktadır: elektrik üretimi (buhar kömürü) ve demir çelik endüstrisinin kullanımı için kok üretimi (koklaşabilir kömür). 2006 yılı rakamlarına göre dünya kömür ticaretinin %73'ünü buhar kömürü ve %27'sini ise kok kömürü oluşturmaktadır.

3.5.4 Elektrik üretiminde kömür

Yapılan araştırmalara göre, kömüre dayalı elektrik üretimi 2003 yılındaki 6681 TWh'den 2030 yılında 11590 TWh'ye yükselecek, buna karşın kömürün enerji kaynakları içerisindeki payı ise sadece %2 azalarak %37'ye inecektir. Gelişmekte olan ülkelerde ise, kömüre dayalı elektrik üretimi 3 katından fazla artacaktır (Anonim, 2009).

Petrol ve doğal gaz rezervlerinin belirli bölgelerde toplanmış olması ve fiyatlarındaki yüksek değişkenlik derecesi, nükleer kaynakların atık sorunu ve kamuoyu tepkisi, yeni-

yenilenebilir kaynakların yüksek maliyetleri, kömürü, günümüz dünyasında elektrik üretiminde en yaygın kullanılan yakıt konumuna getirmiştir.

Bir ülkede zengin kömür rezervlerinin bulunması, o ülke için enerji arz güvenliğinin sağlanması bakımından çok büyük bir avantaj anlamına gelmektedir. Dünya enerji üretim ve tüketiminin gelecekte de aynı eğilimi göstermesi durumunda, bugün bilinen rezervlerin kullanım süreleri göz önüne alındığında, elektrik üretiminde kömür kullanımının giderek daha da artacağı kolaylıkla öngörülebilir.

2006 yılı itibariyle dünya elektrik enerjisi üretiminde kömür %41 oranında kullanılmıştır. Kömür rezervleri bakımından en zengin 20 ülkenin elektrik üretimindeki kömür kullanımı ise ortalama %46'dır. Söz konusu 20 ülke içerisinde 10'u elektrik üretiminde kaynak kullanımının en az yarısından fazlasını kömür kaynaklarına dayandırmıştır. Bu ülkelerdeki elektrik üretiminde kömür kullanım payları, 2006 yılı itibariyle, Polonya'da %93, Güney Afrika Cumhuriyeti'nde %92,8, Çin ve Avustralya'da %79, Kazakistan'da %71, Hindistan'da %70, Çek Cumhuriyeti'nde %67, Yunanistan'da %64, Almanya ve ABD'de ise %51 şeklindedir.

3.6 Türkiye Kömür Sektörü

3.6.1 Türkiye kömür rezervleri

Ereğli-Zonguldak kömür havzasının önemi yanında linyit kömürüne olan talebin ve önemin artması zorunluluktan kaynaklanmıştır. I. Dünya Savaşı sırasında Karadeniz kömür havzasından kömür sevk edilememesi, kömür ihtiyacı için Manisa- Soma linyit yataklarından yararlanma yoluna gidilmesine sebep olmuştur. Bu şekilde 1914-1918 yılları arasında Manisa-Soma başta olmak üzere Anadolu'da birçok işletme açılmıştır. Kütahya-Emet yakınındaki Değirmisaz yatağından, Kütahya- Tavşanlı yakınındaki Tunçbilek yatağından ve Manisa-Soma yatağından üretilen az miktardaki kömür, I. Dünya savaşı ve Milli Mücadele döneminde deve sırtında çevre kasabalara ve istasyonlara taşınmaktaydı. Cumhuriyet'in kurulmasından sonra, bu linyit yataklarından

bölgesel ihtiyaçlar için ilkel araçlarla özel sektör tarafından linyit üretimine devam edilmiştir.

1935 yılında madenlerden en iyi şekilde yararlanarak, ülke ekonomisine kazandırmak ve rezerv-kalite tespiti yapmak amacıyla Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA), bu madenlerin işletilmesini sağlamak amacıyla da aynı yıl Eti Bank kurulmuştur. MTA'nın kurulmasıyla linyit arama faaliyetlerine önem verilmiş, 1939 yılına kadar az olan ve nasıl kullanılacağı pek bilinmeyen linyit üretimi, 1939 yılında Soma-Tunçbilek-Değirmisaz havzalarından oluşan Garp Linyitleri İşletmesi'nin (GLİ) faaliyete geçmesiyle artmıştır. Tüm bu gelişmelerle kömür üretiminde artış olmasına rağmen, ülke genelinde ihtiyaç hızının daha fazla olması nedeniyle kömürün ülke ekonomisindeki büyük rolü devletçe dikkat çekmeye başlamıştır. Bu durum Zonguldak kömür havzasının 1936 da millileştirilmesinde, 1940' tan itibaren ise havzadaki tüm ocak ve tesislere el koyularak havzanın devletleştirilmesinde etkili olmuştur.

Zonguldak kömür havzası, 1940 yılında kurulan Ereğli Kömür İşletmesi (EKİ) müessesesi tarafından 1957 yılına kadar işletilmiştir. 1957 yılında Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) kurumu oluşturulmuş ve o zamana kadar Eti Bank tarafından yürütülen taş kömür ve linyit üretim görevi TKİ'ye verilmiştir. 1963 yılında ise enerji ve madencilik ile ilgili politikaların oluşturulması, uygulanıp denetlenmesi amacıyla Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 1983 yılında ise Türkiye Taşkömürü Kurumu (TTK) kurulmuş ve taşkömürü üretimi TKİ'den TTK' na geçmiştir.

Türkiye'nin en büyük kömür yatağı olan Elbistan havzasının 1967 yılında ortaya çıkmasından sonra düşük kaliteli kömürlerin termik santrallerde kullanılması gündeme gelmiş, kömür arama çalışmaları aniden hızlanmıştır. 1973 ile 1979 yıllarında yaşanan petrol krizleri ve ambargolar nedeniyle, dünyada olduğu gibi Türkiye'de de ekonomi olumsuz şekilde etkilenmiş, enerji sektöründe sıkıntılar meydana gelmiştir. Söz konusu krizlerden sonra dünya kömür sektöründe önemli yatırımların yapılmasıyla birlikte dünya kömür üretiminde artışlar meydana gelmeye başlarken; Türkiye'de de yerli ve güvenilir bir enerji kaynağı olan linyit kömürü büyük önem kazanmaya başlamıştır.

Bununla ilgili olarak üçüncü beş yıllık kalkınma planının icra planları çerçevesinde 1976 ve 1978 yıllarında kamu ve özel sektör birlikte Muğla-Yatağan, Sivas-Kangal, Çanakkale-Çan ve Manisa-Soma projeleri hazırlanmıştır. 1978 yılında ülkenin enerji bağımlılığını azaltmak ve güvenilir yerli kaynaklara dayalı bir politika izlemek amacıyla özel kişi ve kuruluşlarca işletilen Çanakkale-Çan, Bingöl-Karlıova, Bursa-Keleş ve Orhaneli, Manisa-Soma-Deniş, Darkale ve Eynez, Muğla-Yatağan ve Milas, Bolu-Göynük gibi linyit sahaları devletleştirilmiş, ülkede havza madenciliğine (işletme sahalarının devlet elinde birleştirilmesi) geçilmiştir. 1978 yılı öncesinde özel kişi ve kuruluşlarca işletme, arama ruhsatı gibi haklarla parçalanmış durumda olan mevcut kömür havzalarında işletme sahalarının birleştirilmesi ile arama ve yatırımlarda, dolayısıyla üretimde gelişmeler meydana gelmiştir. Havza madenciliğine geçişle termik-ısınma-sanayi amaçlı; Orhaneli, Keles, Tunçbilek, Ömerler, Seyitömer, Işıklar, Eynez, Darkale, Tınaz, Çayırhan ve Elbistan projeleri hazırlanmış, 1984 ve 1985 yıllarında da bu projeler gerçekleştirilmiştir.

3.6.2 Türkiye kömür üretimi ve tüketimi

Türkiye’de 2008 yılında 84 milyon ton linyit ve 1,3 milyon ton taşkömürü üretilmiştir. Linyit sektörünün en büyük üreticisi konumunda bulunan TKİ dışında, kamuya ait Elektrik Üretim A.Ş.’ne (EÜAŞ) ait kömür ocakları bulunmaktadır. EÜAŞ’ın, Ankara-Beypazarı, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan sahalarında üretilen kömürler sadece termik santrallerde elektrik üretimi amacıyla kullanılmaktadır.

Taşkömürü sektöründe ise sadece kamuya ait Türkiye Taşkömürleri Kurumu (TTK) bulunmakta olup, bu kurum tarafından Zonguldak havzasında yılda yaklaşık 2 milyon ton civarında üretilen kömürler, elektrik üretimi ile ısınma ve sanayi sektöründe kullanılmaktadır. Bu kurumlar dışında özel sektöre ait, ülkenin her tarafına yayılmış halde küçük ve orta ölçekte linyit kömürü üreten çok sayıda işletme bulunmaktadır.

1970 yılında yaklaşık 5,8 milyon ton olan linyit üretimi 1998 yılında yaklaşık 65 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Ancak, bu tarihten itibaren, özellikle enerji yönetimleri

tarafından yapılan doğalgaz alım anlaşmaları nedeniyle, sürekli bir düşüş yaşayan linyit üretimi 2002 yılında 63,5 milyon tona kadar düşmüştür. Linyit üretimindeki bu azalma, yerli linyitlerimizin elektrik enerjisi amacıyla kullanım oranındaki azalışla paralel gitmektedir. 1990'lı yıllarda 40 milyon tonlara kadar dayanan Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) satılabilir linyit kömürü üretimi ise, 2008 yılında 36,4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

Ülkemizdeki nüfus artışına ve Gayri Safi Milli Hasıla artışına paralel olarak kömür kullanım miktarları da her yıl artmaktadır. Ülkemizin 2002 yılı kömür tüketim miktarı 63,5 milyon ton iken 2007 yılında 97,3 milyon ton üzerinde olmuştur. Bu tüketimin yaklaşık 13,3 milyon tonu ısınmada, 12,1 milyon tonu sanayide, 64,7 milyon tonu ise elektrik üretiminde kullanılmıştır. Yerli kömür üretiminin tüketim içindeki payı 2002 yılına göre artmakla birlikte, tüketim artış oranına göre yetersiz kalmıştır.

3.6.3 Türkiye kömür pazarı

Öncelikle, ülkemiz linyit kömürü bakımından dünyada zengin ülkeler arasında yer almakta olup rezervlerin daha da artması beklenmektedir. Ülkemizdeki linyit kömürünün üretim maliyetleri rakip kaynaklara göre daha düşük olup, enerji arz güvenliğine katkısı bakımından önem taşımaktadır.

3.6.4 İthalat ve ihracat

Türkiye'de kömür ithalatına ilişkin resmi rakamlar yıllar itibariyle ülkeye girmekte olan miktarının artış gösterdiğini işaret etmektedir. 2004 yılı ithalat rakamı 2149 milyon dolar iken, bu rakam 2005 yılında 2500 milyon dolara yükselmiştir. Yılların ilk çeyrekleri itibariyle durum incelendiğinde de 2005 yılının ilk çeyreğinde 2004 yılına göre %11,1'lik, 2006 yılının ilk çeyreğinde ise 2005 yılının aynı dönemine göre %26'lık bir artış görülmektedir. Bu tabloya göre, ülkemiz ekonomisinin genişlemesini

sürdürmesi, yani ülkede üretilmekte olan mal ve hizmetlerin miktarının artmaya devam etmesiyle beraber enerji ihtiyacının yıllar itibariyle artması doğal bir sonuçtur.

2005 yılında ülkemize çeşitli ülkelerden farklı özelliklere sahip kömür ithalatı gerçekleşmiştir. 6,8 milyon tonu ısınma sektörüne, 4,3 milyon tonu sanayi sektörüne, 4,6 milyon tonu demir-çelik fabrikalarına yönelik olarak toplam 15,7 milyon ton kömür, 1,7 milyon ton da petrokok olmak üzere toplam 17,4 milyon ton ithalat gerçekleşmiştir. Buna göre Türkiye'ye ithal edilen kömürün yaklaşık %10'u petrokok iken %26'sı demir-çelik fabrikaları, %25'i sanayi ve %39'u da ısınma amaçlıdır.

2006 yılının ilk altı ayı itibariyle de 4,1 milyon ton ısınma sektörüne, 2,6 milyon ton sanayi sektörüne, 2,2 milyon ton demir-çelik fabrikalarına, 1,1 milyon tonu da petrokok olmak üzere 9,9 milyon ton ithalat gerçekleşmiştir.

4. TÜRKİYEDE LİNYİT KÖMÜRÜ VARLIĞI

Jeolojik ve doğal yapıya bağlı biçimde hemen her çeşit enerji kaynağı bulunan Türkiye’de, linyit kömürü dışında fosil rezervleri çok kısıtlıdır. Dolayısıyla diğer fosil kaynakların, Türkiye toplam enerji üretimindeki miktarları ve payları da linyit kömüründen daha düşüktür.

Çizelge 4.1’de yıllar itibariyle Türkiye’de toplam birincil enerji üretiminde kaynak payları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çeşitli yıllar itibariyle Türkiye toplam birincil enerji üretiminde kaynak payları (Anonim, 2005)

Yıllar	Taşkömürü (%)	Linyit (%)	Petrol (%)	Doğalgaz (%)	Hidrolik (%)	Diğerleri (%)	Toplam (Bin TEP)
	Üretim	Üretim	Üretim	Üretim	Üretim	Üretim	Üretim
1970	19	12	25	-	2	42	14,516
1975	18	17	20	-	3	42	16,473
1980	13	22	14	0,1	6	45	17,358
1985	10	37	10	0,3	5	38	21,935
1990	8	37	15	0,8	8	32	25,478
1995	5	40	15	0,6	11	29	26,719
2000	4	44	11	2	10	29	26,047
2004	4	38	10	3	16	29	24,332
2005	5	44	10	4	14	23	25,185

Çizelgeden anlaşılacağı gibi, Türkiye toplam enerji üretiminde 1970 yılından 2000 yılına kadar genel bir artış gerçekleşirken, 1990’lı yılların ikinci yarısından itibaren özellikle de 2000 yılından sonra enerji üretiminde gerilemenin olduğu dikkat çekmektedir. 1970 yılından 2004’e kadar enerji kaynakları üretiminde linyit kömürü,

hidrolik ve doğalgaz payları artarken; petrolün, özellikle de taşkömürünün payı giderek azalmıştır.

Taşkömürü üretiminde yaşanan teknik ve ekonomik zorluklar nedeniyle düşen üretim, artan talebin yerli üretimle karşılanamamasına neden olmuştur. Yerli üretimin yetersiz kalması yanında bazı çevresel önlemlerin de etkisiyle 1970’li yıllardan itibaren taşkömürü ithal edilmeye başlanmıştır.

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi 1970’den 2004’e kadar olan dönemde enerji kaynakları üretiminde %38’lik oranla linyit kömürü en yüksek paya ulaşırken, doğalgaz %3’e, hidrolik %16’ya yükselmiş; taşkömürü ise gerileyerek %4’e düşmüştür. 2005 yılında ise taşkömürünün payı %5’e, linyit kömürünün payı ise %44’e ulaşmıştır.

Enerji kaynakları bakımından fazla zengin olmayan Türkiye’de petrol ve doğalgaz rezervleri çok sınırlıdır. Sınırlı petrol rezervlerine yenilerinin eklenememesi ve mevcut rezervlerin giderek azalması sonucu düşen petrol üretimi nedeniyle, 1970 yılında %25 olan petrolün toplam enerji üretimindeki payı, 2005 yılında %10’a gerilemiştir.

Taşkömürü, linyit kömürü, petrol ve hidrolik gibi önemli paylara sahip kaynaklara göre daha geç üretime katılan doğalgazın, kısıtlı rezervi nedeniyle üretim miktarı, dolayısıyla üretim oranı diğer fosil kaynaklara göre daha düşüktür. Bazı dönemlerde, yeni rezervlerin bulunması ile üretimde artışlar yanında, kullanılabilir rezervin azalmasına bağlı olarak üretimde düşüşler de meydana gelebilmiştir.

Sınırlı rezerve sahip petrol ve taşkömürünün üretim paylarının giderek azalmasında özellikle linyit kömürü, hidrolik, doğalgaz gibi kaynakların üretim miktarlarındaki önemli artışlar etkili olmuştur. Söz konusu kaynakların üretim miktarlarındaki artışlar yanında jeotermal, rüzgar ve güneş gibi kaynaklardan enerji üretimi ile ilgili uygulamalar da, toplam enerji üretiminde taşkömürü ve petrolün oransal olarak gerilemelerine neden olmuştur.

Linyit kömürü, hidrolik ve doğalgaz gibi kaynaklarda meydana gelen üretim miktarlarındaki artışlar yanında, ekonomik olmayan bir kullanım şekli olan hayvan ve bitki artıklarından enerji üretiminin giderek azalması, söz konusu kaynaklardan özellikle linyit kömürünün enerji üretiminde önemli bir pay almasını sağlamıştır. Linyit kömürünün üretimde önemli bir kaynak olmasında, sahip olduğu rezervin fazla ve ülke genelinde yayılmış olması önemli ölçüde etkili olmuştur. Özellikle 1970-1990 dönemindeki arama çalışmaları ile ortaya çıkarılan rezervlerin işletilmesiyle üretim hızla artmışsa da, son yıllarda ithal kaynak kullanımının artması ve arama-üretim yatırımlarının yetersizliği nedeniyle üretim miktarı, dolayısıyla da üretim oranı düşmüştür.

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi yerli üretimin büyük kısmı hidrolik kaynaklardan, ekonomik olmayan enerji kaynaklarından, diğer yenilenebilir kaynaklardan ve özellikle linyit kömüründen sağlanmıştır.

Gelişmekte olan Türkiye'nin artan enerji ihtiyacında yerli üretim, sınırlı kaynaklar nedeniyle tüketim kadar hızlı artış gösterememiştir. Dolayısıyla tüketim oranları, ithal kaynak kullanımının artmasıyla, üretim oranlarından bağımsız olarak artış göstermişlerdir. Çizelge 4.2'de yıllar itibariyle Türkiye'de toplam birincil enerji tüketiminde kaynak payları verilmiştir.

Türkiye enerji tüketiminde, artan ihtiyaca bağlı olarak taşkömürü, linyit kömürü, petrol, doğalgaz ve yenilenebilir kaynaklarda tüketim miktarlarında artış yaşanırken; odun, hayvan ve bitki artıkları tüketim miktarlarında son yıllarda azalma söz konusu olmuştur. Tüketim miktarlarında en fazla artış sırasıyla; hidrolik başta olmak üzere, linyit kömürü, petrol ve doğalgazda meydana gelmiştir.

Çizelge 4.2 Çeşitli yıllar itibariyle Türkiye toplam birincil enerji tüketiminde kaynak payları (Anonim, 2005)

Yıllar	Taşkömürü (%)	Linyit (%)	Petrol (%)	Doğalgaz (%)	Hidrolik (%)	Diğerleri (%)	Toplam (Bin TEP)
	Tüketim	Tüketim	Tüketim	Tüketim	Tüketim	Tüketim	Tüketim
1970	15	9	42	0	1	33	18,872
1975	11	9	51	0	1	28	27,437
1980	8	12	50	0	3	27	31,973
1985	9	20	46	0	2	23	39,399
1990	11	18	45	5	3	18	52,987
1995	9	16	46	9	4	16	63,679
2000	12	15	40	17	3	13	80,500
2004	14	10	37	23	4	12	87,818
2005	12	11	32	25	4	16	91,576

Yukarıdaki çizelgede belirtilen Türkiye enerji tüketiminde kaynak paylarında, 1970'den 2005'e kadar olan dönemde petrol ve özellikle taşkömürü tüketim oranı hemen hemen değişmemiştir. Yine birincil kaynaklardan hidroliğin tüketim payı artarken, özellikle doğalgaz tüketim payındaki hızlı artış dikkat çekicidir. Yıllar itibariyle ithal doğalgaz kullanımına bağlı olarak tüketiminde büyük artış yaşanan doğalgaz, özellikle 2000'li yıllarda petrolden sonra tüketimde en büyük paya sahip kaynak olma özelliğini arttırarak devam ettirmiştir. Tüketimin yerli üretimle karşılandığı linyit kömürü tüketim oranı 1970'den 1986 yılına kadar hızla artarken, bu yıldan sonra azalmaya başlamış, özellikle 2000 yılından sonra doğalgaz başta olmak üzere, petrol ve taşkömürü ithalatının artmasına bağlı olarak neredeyse 1970'deki tüketim payına düşmüştür. 2005 yılında ise enerji politikalarında yerli bir enerji kaynağı olan linyit kömürüne gereken önemin verilmeye başlanmasıyla birlikte linyit kömürünün gerek üretimi-tüketimi; gerekse enerji tüketimindeki payı artmaya başlamıştır.

4.1 Türkiye’de Linyit Kömürü Rezervi

Linyit kömürü rezervi bakımından zengin olan Türkiye’de, I. Dünya Savaşı sırasında ihtiyacı karşılamak amacıyla birçok işletmede üretim yapıldığı bilinmekteyse de, gerçek anlamda linyit kömürü arama ve üretim çalışmaları 1935 yılında MTA’nın kurulmasıyla başlamıştır. Kalitesiz linyit kömürlerinin termik santrallerde kullanım alanı bulmasıyla kömür arama çalışmaları 1960’lı yıllarda hızla artmıştır.

Çizelge 4.3 Türkiye’de yıllar itibariyle linyit rezervleri (Anonim, 2009)

Yıllar	Rezerv Miktarları (Milyon Ton)
1965	444
1970	3 700
1975	4 100
1978	6 000
1980	7 100
1985	8 200
1990	8 300
1993	8 400
2000	8 400
2003	8 300
2005	8 300

Çizelge 4.3’den de anlaşılacağı gibi, bugünkü linyit kömürü yataklarının büyük bölümü 1970-1990 dönemindeki arama faaliyetleri sonucunda bulunmuştur. Aynı dönemde linyit kömürüne dayalı projelerin gerçekleştirilmesine yönelik yatırım hamleleri en üst düzeye çıkartılarak havza madenciliğine geçilmiş ve rezerv 8,3 milyar tona çıkmıştır. 1965 ve 1984 yılları arasında MTA Genel Müdürlüğü’nce artarak devam ettirilen sondaj çalışmaları, 1985 yılında yayınlanan 3213 sayılı maden yasasının yürürlüğe girmesi ile 2005 yılına kadar hızla düşmüştür. 1990 yılına kadar 1 484 000 m sondajlı arama yapılmışken, 1990’dan günümüze kadar 130 000 m sondajlı arama yapılması, son yıllarda aramalara ne kadar az önem verildiğini göstermektedir. Bu nedenle linyit

kömürü rezervinde son yıllarda önemli bir artış kaydedilmemiştir. 1970-1990 döneminde yapılan yatırım hamleleriyle ortaya çıkarılan toplam rezervin 1,148 milyar tonu ise 2003 yılına kadar; termik santral, ısınma ve sanayi sektöründe tüketilmiştir.

2005 yılında başlatılan “Linyit Rezervlerinin Geliştirilmesi Projesi” ile ilgili olarak sondaj çalışmalarına tekrar ağırlık verilmeye başlanmıştır. Bu amaçla, Türkiye’nin en büyük linyit rezervine sahip Afşin-Elbistan havzasında yapılan yeniden değerlendirme çalışmaları sonucu 1 milyar ton linyit kömürü rezervi artışı sağlandığı ve Türkiye toplam linyit kömürü rezervinin 8,3 milyar tondan 9,3 milyar tona yükseldiği bilinmekteyse de, arama ve sondaj çalışmalarının devamı nedeniyle netlik kazanmamıştır.

Çizelge 4.4 Türkiye’de linyit varlığı (Anonim, 2005)

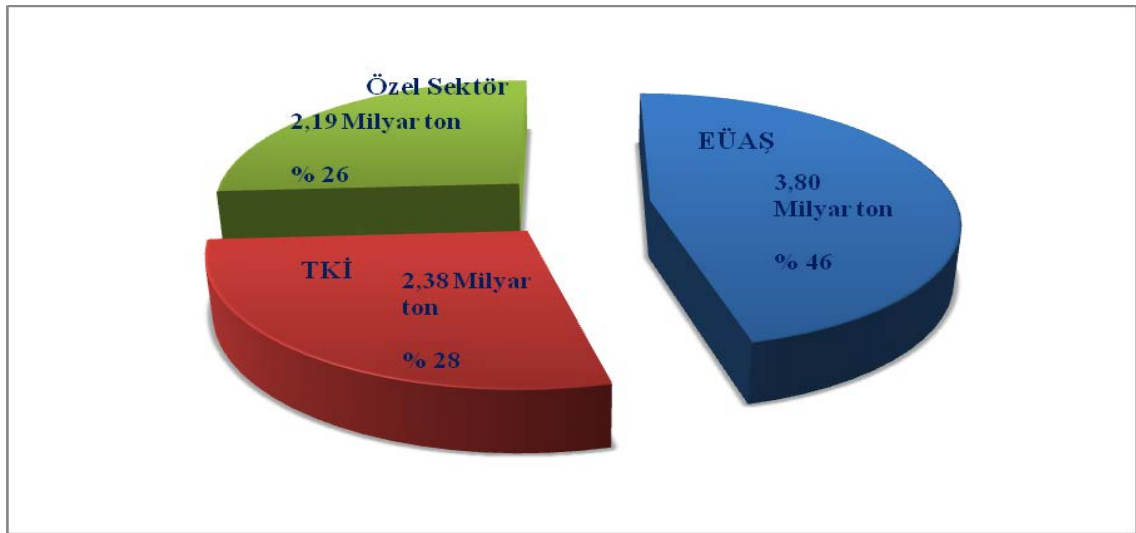
Rezerv	Bin Ton
Görünür	7 339 046
Muhtemel	625 936
Mümkün	110 014
TOPLAM	8 074 996
Potansiyel Kaynak	300 076
GENEL TOPLAM	8 375 072

Türkiye kömür rezervlerinin %88,5’ini oluşturan linyit kömürü rezervleri; 7 339 milyon tonu görünür olmak üzere (yaklaşık %88’i) toplam 8 375 milyon tondur. Mevcut rezervin yaklaşık %45’i ise Elbistan sahasında bulunmaktadır (Çizelge 4.4).

Türkiye sahip olduğu rezervlerle, dünya toplam linyit kömürü rezervinin yaklaşık %2’sini oluştururken; dünya linyit kömürü üretiminin ise yaklaşık %8’ini gerçekleştirmektedir. Rezerv kategorisindeki linyit kömürlerinin tamamı, jeolojik belirlilik derecesi ölçü alınarak görünür, muhtemel ve mümkün olmak üzere sınıflandırılarak gösterilmektedir. (**Görünür rezerv:** Jeolojik olarak üç boyutuyla belirlenmiş, güvenilirlik derecesi \pm %20 olan rezervlerdir. **Muhtemel rezerv:** Jeolojik

olarak iki boyutuyla belirlenmiş, güvenilirlik derecesi $\pm\%20 - \%40$ olan rezervlerdir. **Mümkün rezerv:** Jeolojik olarak boyutları henüz belirlenmemiş, güvenilirlik derecesi $\pm\%40- \%60$ olan rezervlerdir.)

2005 yılı itibariyle yaklaşık değerler olarak TKİ Kurumuna ait sahalarda 2,38 milyar ton, EÜAŞ'a ait sahalarda 3,80 milyar ton linyit kömürü rezervi bulunurken, toplam rezervin geri kalan kısmı ise özel sektörün elindedir. Türkiye linyit kömürü rezervinin kamu ve özel sektöre göre dağılımı ise aşağıdaki şekilde gösterildiği gibidir.



Şekil 4.1 Türkiye linyit kömürü rezervinde kamu ve özel sektör payları (Anonim, 2005)

Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı gibi linyit kömürü rezervinin yaklaşık %74'ü, devlet kurumları olan EÜAŞ'a (%46) ve TKİ'ye (%28) aittir. Bu durum, linyit kömürü sektöründe devletin rolünün ağırlıklı olarak devam ettiğinin bir göstergesidir.

Linyit rezervi bakımından zengin olan Türkiye'de hemen hemen tüm coğrafi bölgelerde ve 37 ilde linyit rezervlerine rastlanmaktadır.

Çizelge 4.5 Linyit rezervinin bölgelere göre dağılımı (Anonim, 2000)

Bölgeler	Toplam Rezerv (Milyon Ton)
Marmara Bölgesi	825
Karadeniz Bölgesi	215
İç Anadolu bölgesi	1 325
Güneydoğu Anadolu Bölgesi	53
Doğu Anadolu Bölgesi	3 580
Akdeniz Bölgesi	363
Ege Bölgesi	2 014
Toplam	8 375

Çizelge 4.5’den de anlaşılacağı gibi, Türkiye linyit kömürü rezervinin, neojen havzaların yaygın olduğu Doğu, İç ve Batı Anadolu’da kayda değer miktarda olduğu; bunun yanında Akdeniz, Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu’da da önemli linyit oluşumlarına rastlanmadığı dikkati çekmektedir. Doğu Anadolu’da yaklaşık 3,6 milyar tonluk linyit rezervinin 3,3 milyar tonluk bölümü, bu bölgedeki Afşin- Elbistan sahasında yer almaktadır ki, bu havza Türkiye’nin en büyük linyit kömürü havzasıdır. Türkiye genelinde ise linyit kömürü rezervinin yarıdan fazlası Batı Anadolu’da bulunmaktadır.

Türkiye’de; yerli bir kaynak olması ve hemen her bölgede bulunması nedeniyle enerji tüketiminde daha fazla değerlendirilmesi gereken linyit kömürü, gerek rezerv dağılımı, gerekse kimyasal özellikler bakımından bölgelere göre farklılıklar göstermektedir. Genel olarak Türkiye’deki linyit kömürü yatakları, Alp Orojenezinin etkisiyle oluşmuş dağ silsilelerinin arasında sıkışan çöküntü havzalarında, farklı çökelim yaşlarına sahip olarak gelişmişlerdir. Linyit kömürü rezervleri, çökelim yaşları yanında çökelim ortamlarına (yatak şartlarına) bağlı olarak bölgelere göre de farklı kimyasal özellikler sergilemiştir.

Türkiye'deki en büyük linyit kömürü rezervi Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alırken, Ege Bölgesi ikinci, İç Anadolu Bölgesi ise üçüncü sırada gelmektedir. Doğu Anadolu Bölgesi rezerv bakımından önde olmasına rağmen, sahip olduğu linyit kömürleri ısı değer bakımından Ege Bölgesi'nden daha fakirdir. Güney Doğu Anadolu Bölgesi gerek rezerv, gerekse ısı değer bakımından en fakir bölge olurken; yüksek nem ve kül içerikleri bakımından da istenmeyen özelliklere sahiptir. Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nden sonra Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri de rezerv bakımından fakir bölgeler olarak dikkati çekmektedir. Ülkemizde genel olarak kimyasal özellikler bakımından düşük kalitede olan linyit kömürleri %19'dan fazla nem ve kül oranına, %1'den fazla kükürt oranına sahiptir. Linyit kömürü rezervinin yaklaşık %68'ini, alt ısı değer olarak 2 000 kcal/kg gibi düşük bir ısı değerine sahip kömürler oluşturmaktadır.

Türkiye'de linyit rezervleri ülke genelinde geniş yayılım göstermesine rağmen rezerv miktarı, işletilebilir kalınlık, yataklanma tipi, kalite, üretim ve yatırım boyutları itibariyle işletmecilik yapılabilecek havza sayısı sınırlıdır. Türkiye'deki kömür içermesi olası alanların büyük kısmı aranmamıştır. Söz konusu alanlara ait linyit kömürü rezervlerinin henüz ayrıntılı olarak aranmamasında; rezervin, büyük bir kısmının düşük kalorili olması ve üretim-yatırım açısından ekonomik olmayan işletme şartlarına sahip olması önemli ölçüde etkili olmuştur. Ancak gelişmekte olan Türkiye'de artan enerji ihtiyacında kullanılan ithal enerjinin birçok riskleri beraberinde getirmesinden dolayı, yerli bir enerji kaynağı olan ve önemli rezerve sahip linyit kömüründen en iyi şekilde yararlanma, ülke ekonomisi açısından büyük önem arz etmektedir. Arama ve üretim faaliyetlerini olumsuz etkileyen linyit kömürü yataklarıyla ilgili olumsuzluklar, günümüz teknolojileriyle önemli ölçüde azaltılabilirken; düşük kalitedeki linyit kömürleri kimyasal işlemlerle zenginleştirilebilmekte, geliştirilen uygun yakma teknolojileriyle verimli bir şekilde değerlendirilebilmektedir.

4.2. Türkiye'de Linyit Kömürlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

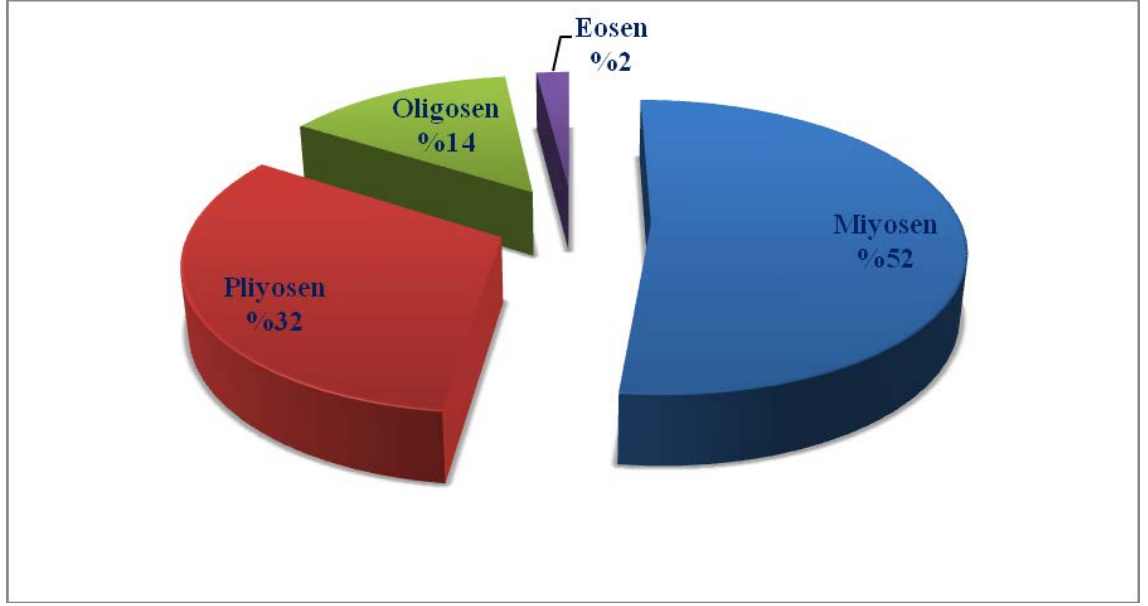
Linyit kömürleri jeoloji bakımından taş kömürlerine göre daha gençtirler. Linyit kömürlerine genelde 3. zaman arazisinde, bazen de 2. zaman arazisinde, genellikle

toprak sathına yakın yerlerde ve yatay veya az oynamış tabakalar halinde rastlanmaktadır. Linyit kömürü yatakları geniş ve kalın tabakalar halinde olabileceği gibi yüzeye yakın yerlerde arazi ile örtülü bir şekilde de bulunabilirler.

Turba ile asıl taş kömürü arasında orta değerlerde bir yakıt olan linyit kömürlerinde bir kısım elemanlar tensel ve odunsal dokularını korumakta, hatta yapısını olduğu gibi koruyabilen odun parçaları bile bulunabilmektedir. Rengi esmer ile siyah arasında değişen, kırılğan ve çabuk toz halinde ufalanma özelliğine sahip olan linyit kömürleri ilk çıkarıldığı anda ağırlığının %20- %40 oranına ulaşabilen bir nem barındırır. Linyit kömürlerinde karbon oranı %55 ile %75 arasında değişmektedir ve sahip olduğu ısı değerleri maden kömürlerinden daha düşüktür. Uluslararası kömür sınıflamasında kabul edilen sınıflama işlemine göre düşük karbon içeriğine sahip linyit kömürleri, 4610 kcal/kg'ın altında ısı değerine sahip bir kömür çeşididir.

Türkiye'deki linyit kömürü yatakları; genellikle Alpin dağ hareketlerinin etkisi sonucu oluşmuş, dağ silsileleri arasında sıkışan çöküntü havzalarında gelişmiştir. Anadolu'daki oluşumlar lagüner karakterdedir. Trakya'daki linyit yataklarının bazıları denizlerle irtibatlı özellik gösterirler. Türkiye'deki linyit kömürlerinin bulunduğu linyit yatakları genel olarak Paleozoik ve Mesozoik yaşlı kayaçların oluşturduğu temel üzerine çökelmiş Tersiyer yaşlı çökeltiler içinde yer alan genel olarak devamlı ve kalın damarlara sahiptir.

Türkiye'deki Tersiyer kömürlerin jeolojik yaş aralığına göre dağılımı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Tersiyer kömürlerinin jeolojik yaş aralığına göre dağılımı

Türkiye’de linyit kömürü yatakları genellikle 3. zaman (Tersiyer) içinde yer alan Eosen, Oligosen, Miyosen ve Pliosen yaşlı yataklardan oluşmaktadır. Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı gibi tersiyer kömürlerinin büyük kısmı, söz konusu zamanın ikinci yarısını oluşturan Miyosen ve Pliosen yaşlı rezervler meydana getirmektedir.

Türkiye’de geniş bir alana yayılmış olan linyit kömürü yataklarının yaşlarına göre dağılımı ise Çizelge 4.6’da verilmiştir. (MTA’dan elde edilen verilere göre hazırlanmıştır.)

Çizelge 4.6 Türkiyedeki linyit kömürü yataklarının yaşlarına göre dağılımı

Eosen Yaşlı Yataklar	Oligosen Yaşlı Yataklar	Miosen Yaşlı Yataklar	Pliosen Yaşlı Yataklar
•Amasya-Merzifon-Kelleci	•Ankara-Şereflikoçhisar	•Afyon-Sincanlı	•Ankara-Bala-Bahçe
•Bolu-Merkeşler	•Tekirdağ-Malkara	•Aydın-Söke	•Erzurum-Karahan-İspir
•Yozgat-Sorgun	•İstanbul-Ağaçlı	•Muğla-Milas	•Sivas-Kangal
•Adana-Bacaklı	•Tekirdağ-Saray	•Erzincan-Kemaliye-Başpınar	•Ankara-Bey pazarı-Hırka
•Ordu-Gölköy	•Erzurum-Oltu-İspir	•Erzurum-Oltu-Balkaya	•Konya-Beyşehir
•Çorum-İskilip-Sarıkaya	•İstanbul-Çatalca	•Kütahya-Gediz-Tunçbilek	•Maraş-Elbistan
•Bayburt	•Kayseri-Kırgeçit	•Manisa-Soma	•Afyon-Çayısali
•Karaman-Ermenek-Şahinler	•Kayseri-Kırpınar	•Balıkesir-Kavacık	•Malatya-Hatunsuyu
•Kastamonu-Tosya		•Bursa-Devecikonak	•Bursa-Keleş
		•Aydın-Nazilli-Şahinali	•Burdur-Sultandere
		•Çorum-Alpagut-Dodurga	•Bolu-Düzce-Saçmalıpınar
		•Edirne-Uzunköprü	•Van-Şahmanış
		•Ankara-Ayaş-Kayı-Bucu	•Konya-İlgin-Bulcuk
		•Erzurum-Aşkale-Kükürtlü	•Burdur-Göhlisarı
		•Muğla-Yatağan	•
		•Bursa-Orhaneli	•Erzincan-Alakilise
		•Kütahya-Seyitömer	•Erzincan-Refahiye
		•İsparta-Yalvaç-Yarıkkaya	•İstanbul-Şile
		•Çanakkale-Çan	•Burdur-Tefenni
		•Sivas-Gemerek	
		•Adana-Karaisalı	
		•Afyon-Dumlupınar	
		•Samsun-Beyviran	
		•Samsun-Havza	
		•İzmir-Tire	
		•Van-Erciş	

Yukarıdaki çizelgeden de anlaşılacağı gibi; Türkiye’de geniş bir alana yayılmış olan linyit kömürü yatakları, fiziksel ve kimyasal özellikler yanında jeolojik yaş bakımından da farklılıklar göstermektedir. Türkiye’de önemli linyit kömürü yatakları rezervlerine bakıldığında, Miyosen ve Pliosen yaşlı yatakların daha fazla olduğu, ancak; Eosen ve Oligosen’de de çökelmiş linyit kömürü yataklarının varlığı dikkat çekmektedir. Bunun yanında aynı dönemde (Tersiyer) fakat, daha yaşlı olan Eosen ve Oligosen’e ait linyit kömürü yatakları, rezerv ve ısı değer bakımından daha genç olan Pliosen ve Miyosen yaşlı yataklardan daha düşük özellikler sergileyebilmektedir. Örneğin, Miyosen yaşlı sahalardan Manisa-Soma linyit yatağı 2940 kcal/kg ısı değerine ve 99 milyon ton rezerve; Çanakkale-Çan linyit yatağı 3000 kcal/kg ısı değerine ve 90 milyon ton rezerve sahiptir. Buna karşılık, Eosen yaşlı sahalardan Yozgat-Sorgun linyit yatağı 2500 kcal/kg ısı değerine ve 13 milyon ton linyit kömürü rezervine; Oligosen yaşlı sahalardan Erzurum-İspir linyit yatağı 2420 kcal/kg ısı değerine ve 5,5 milyon ton linyit kömürü rezervine sahiptir. Bu durum, gerek kömürleşme olayında gerekse aynı çeşit kömürün farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesinde jeolojik yaşın, yani zamanın, tek başına etkili olmadığını göstermektedir. Jeolojik yaş yanında tabaka ağırlığı, kırılma ve kıvrılma gibi şiddetli hareketler de ısı ve basıncı artırarak, gaz ve su kaybına neden olmaktadır. Zaman yanında tüm bu etkenlerin biri yada birkaçı, farklı zamanlarda veya aynı anda etkili olarak kömürleşme sürecini ve yataklanma özelliklerini etkilemektedir. Bu şekilde linyit kömürleri; nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı ve mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler bakımından da diğer kömür çeşitleri gibi farklılık gösterebilmektedir.

Türkiye’de linyit kömürleri, sahip oldukları düşük kalori değerleri yanında, kömürün kalitesini düşüren istenmeyen özellikler açısından da elverişsiz özelliklere sahiptir.

4.2.1 Kömürün içeriğindeki istenmeyen özellikler

Kül: Bütün kömürler inorganik maddeler içermektedir. Yanma olayı sonucu açığa çıkan artık, kül olarak adlandırılır. Külün büyük kısmı kimyasal bileşim olarak silisyum, alüminyum ve demir oksitlerden oluşur. Kömürde kül, bünye ve harici kül olmak üzere

iki türlü bulunur. Bünye külü, kömürü oluşturan bitkilerdeki inorganik maddelerdir ve külün %2-3'ünü oluşturur. Bu kül yıkama yöntemiyle kömürden uzaklaştırılmaz. Harici kül ise kömürü oluşturan bitkiler dışında kömüre karışan kil, şist, kumtaşı, kireçtaşı ve benzer maddelerdir. Bu kül çeşidi yıkama yöntemiyle kömürden uzaklaştırılabilmektedir.

Kükürt: Tüm kömürlerde az da olsa kükürt vardır ve organik, inorganik ya da sülfat kükürdü şeklinde bulunabileceği gibi bazı kömürlerde elemental kükürde de rastlanmıştır. Organik kükürt, kömürün organik materyalinin bir parçası olduğundan fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılamamaktadır. Sülfat kükürdü, kömürde toplam kükürdün az bir kısmını oluşturmaktadır.

Nem: Kömür yerindeyken su ile doymun haldedir ve sahip olduğu nem varlığı yatak nemi olarak adlandırılır. Nem, kömürün yüzeyinde olduğu gibi, kömür içindeki çatlak ve gözeneklerde de bulunabilir. Linyitler kalitesine bağlı olarak %55'lere kadar ulaşan oranda nem içerebilirler.

Türkiye linyit kömürlerinin kül, kükürt, nem ve ısı değer açısından genel değerlendirmeleri aşağıda verilmiştir.

4.2.1.1 Türkiye linyit kömürlerinin kül içerikleri

Özel ve kamu sektörünün ürettiği tüvenan linyit kömürlerinin (ocaktan çıkarıldığı şekilde, zenginleştirme işlemine tabi tutulmadan piyasaya sunulan kömür) içerdikleri kül oranları %10,31 ile %54,00 arasında değişmektedir. Belirli aralıklar göz önüne alındığında Türkiye linyitlerinin kül içerikleri açısından değerlendirilmesi Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Türkiye linyit kömürlerinin kül içeriklerine göre dağılımı (Anonim, 2009)

Kül Aralığı, %	Rezervdeki Payı, %
Kül içeriği %10-15 arasında olanlar	1,54
Kül içeriği %15-20 arasında olanlar	2,19
Kül içeriği %20-25 arasında olanlar	52,37
Kül içeriği %25-30 arasında olanlar	19,03
Kül içeriği %30'dan fazla olanlar	24,87

Çizelgeden de görüldüğü gibi, %20'den az kül içeren linyitlerimiz, toplam rezervin ancak %3,73'ünü kapsamaktadır. Diğer bir deyişle, Türkiye linyitlerinin %96'sı, yüksek kül içermektedir.

4.2.1.2 Türkiye linyit kömürlerinin kükürt içerikleri

Türkiye'deki tüvenan linyit kömürlerinin toplam kükürt içerikleri %0,44 ile %9,30 arasında değişmektedir. Toplam kükürt içeriklerine göre linyit rezervlerinin sınıflandırılması Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 Türkiye linyit kömürlerinin kükürt içeriklerine göre dağılımı (Anonim, 2009)

Toplam Kükürt Aralığı, %	Rezervdeki Payı, %
Toplam kükürt içeriği %0-1 arasında olanlar	3,70
Toplam kükürt içeriği %1-2 arasında olanlar	68,29
Toplam kükürt içeriği %2-3 arasında olanlar	14,11
Toplam kükürt içeriği %3-4 arasında olanlar	5,86
Toplam kükürt içeriği %4'den fazla olanlar	8,04

Çizelgeden de görüldüğü gibi, toplam rezervin sadece %3,70'i, %1'den az toplam kükürt içermektedir. Rezervimizin %28'inde ise %2'den fazla kükürt bulunmaktadır. ABD'de kabul edilebilir toplam kükürt oranının %0,8 olduğu dikkate alınır ise Türkiye linyit kömürlerinin %97'si yüksek kükürlü kömürler sınıfına girmektedir.

4.2.1.3 Türkiye linyit kömürlerinin nem içerikleri

Tüvenan linyit kömürlerimizin içerdikleri nem oranları %9 ile %53,42 arasında değişmektedir. Türkiye kömür rezervlerinin nem içeriklerine göre sınıflandırılması Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Türkiye linyit kömürlerinin nem içeriklerine göre dağılımı (Anonim, 2009)

Nem Aralığı, %	Rezervdeki Payı, %
Nem içeriği %0-10 arasında olanlar	0,89
Nem içeriği %10-20 arasında olanlar	14,25
Nem içeriği %20-30 arasında olanlar	14,21
Nem içeriği %30-40 arasında olanlar	13,21
Nem içeriği %40'den fazla olanlar	57,44

Türkiye linyit kömürlerinin yarısından fazlası yüksek nem içermektedir. %20'den az nem içeren tüvenan linyit kömürleri ise rezervin %15,14'ünü kapsamaktadır. Bilindiği gibi nem, tüketim açısından giderilmesi gereken bir safsızlık olarak kabul edilmektedir.

4.2.2 Türkiye linyit kömürlerinin ısı değerleri

Tüvenan linyit kömürlerinin alt ısı değerleri 700 kcal/kg ile 5200 kcal/kg arasında değişmektedir. Çizelge 4.10'da Türkiye linyit kömürlerinin ısı değerlerine göre sınıflandırılmaları yapılmıştır.

Çizelge 4.10 Türkiye linyit kömürlerinin ısı değerlerine göre dağılımı (Anonim, 2009)

Isıl Değer, kcal/kg	Rezervdeki Pay, %
Isıl değeri 0-1000 kcal/kg arasında olanlar	1,70
Isıl değeri 1000-1500 kcal/g arasında olanlar	54,96
Isıl değeri 1500-2000 kcal/kg arasında olanlar	9,40
Isıl değeri 2000-2500 kcal/kg arasında olanlar	9,63
Isıl değeri 2500-3000 kcal/kg arasında olanlar	17,16
Isıl değeri 3000-3500 kcal/kg arasında olanlar	4,73
Isıl değeri 3500-4000 kcal/kg arasında olanlar	0,59
Isıl değeri 4000 kcal/kg'dan fazla olanlar	1,83

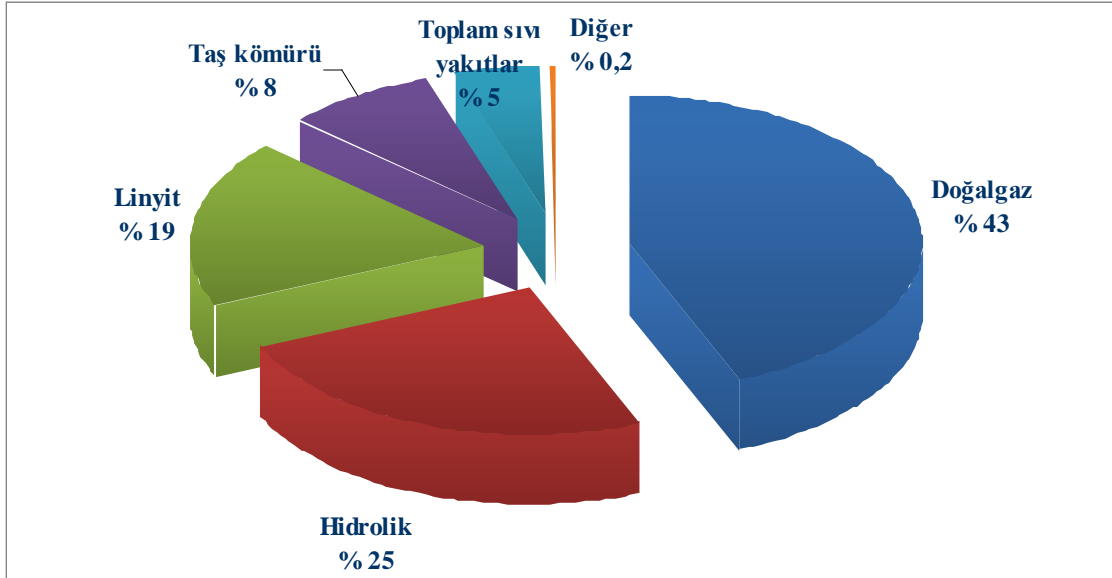
Çizelgeden de görüldüğü gibi Türkiye linyit kömürlerinin %56,66'sı 1500 kcal/kg'den az bir ısı değerine sahiptirler. 3000 kcal/kg'ın üstünde ısı değer verebilen linyitlerinin oranı ise toplam rezervin ancak %7,15'dir.

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi Türkiye'de yer alan linyit kömürü rezervinin ısı değerleri genel olarak 1000-5000 kcal/kg arasında değişmektedir. Linyit kömürü rezervinin yaklaşık %68'ini, alt ısı değer olarak 2000 kcal/kg ısı değerine sahip linyit kömürleri oluşturmaktadır. Rezervinin yaklaşık %7'i 3000 kcal/kg'ın üzerinde, %13'ü 2500-3000 kcal/kg arasında, %80'i ise 2500 kcal/kg altında ısı değerine sahiptir.

Sonuç olarak Türkiye linyit kömürü rezervinin ısı değeri oldukça düşüktür. Bu nedenle Türkiye'de üretilen linyit kömürleri ağırlıklı olarak termik santrallerde tüketilmektedir.

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'de de linyit kömürü üretiminin önemli bir kısmı elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Enerji Bakanlığı'ndan elde edilen verilere göre; Türkiye'de linyit kömürünün yaklaşık %75'i termik santrallerde, %12'si sanayi ve %9'u ısınma sektöründe tüketilmektedir. Termik santraller tüketimde önemli paya sahip olmasına karşılık 120 milyar kWh/yıl civarında olan linyit kömüründen elektrik enerjisi

üretim potansiyelinin %35'ini oluşturan 42 milyar kWh/yıllık kısmı değerlendirilmektedir.



Şekil 4.3 2005 Yılı Türkiye elektrik üretiminde kaynak payları (Geçici) (Anonim, 2005)

Şekil 4.3'den de anlaşılacağı gibi, Türkiye'de 2005 yılı elektrik üretimindeki kaynak payları; %43 doğal gaz, %25 hidrolik kaynaklar, %19 yerli linyit ve %8 taşkömürü ile % 0,2 diğer kaynaklar şeklindedir. Elektrik üretiminde ithal doğalgaz dahil edilmişken, kömürün payında sadece yerli üretimi yapılan taşkömürü ve linyit kömürü gösterilmiştir. Yerli kaynak açısından ise elektrik üretiminde en önemli kaynak hidrolik enerji başta olmak üzere kömürden sağlanmaktadır.

Türkiye'de fosil kaynaklar içinde en büyük rezerve sahip olan kömürün, sadece elektrik üretimindeki kömüre dayalı santrallere olan %20'lik katkısı bile tek başına büyük önem arz etmektedir. Bu derece ihtiyacı karşılayan linyit kömürü rezervinin özellikle yaklaşık % 45'ini oluşturan Elbistan linyit havzası, Türkiye elektrik üretiminde büyük öneme sahiptir.

Türkiye'de önemli potansiyele sahip olan linyit kömürleri, sahip oldukları kimyasal özellikleri nedeniyle daha çok termik santrallerde kullanılmaya uygundur. Uzun yıllar

önemli ölçüde termik santrallerde kullanılan linyit kömürünün, son yıllarda doğalgazın termik santrallerde kullanılmaya başlanmasıyla termik santrallerdeki payında azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 4.11'de 1970-2005 yılları arasında elektrik üretiminde yakıt payları gösterilmiştir.

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi, Türkiye elektrik üretiminde taşkömürü 1970 yılında %16 gibi önemli paya sahipken, yıllar itibarıyla bu oran genel olarak düşmüş ve son yıllarda artan taşkömürü ithalatına bağlı olarak yaklaşık %8'e inmiştir. Hidroliğin payı 1970 yılında %35 iken, 2005 yılında %24'e düşmüştür. 1970 yılında elektrik üretiminde doğalgazın payı %0 iken, artan ithalatıyla birlikte 2005 yılında %44'e ulaşmıştır. 1970 yılında linyit kömürü payı %17 iken, büyük linyit projelerinin uygulamaya geçirildiği 1980'li yılların ortalarında %47'ye ulaşmış, ancak; 2005 yılında %19'a düşmüştür.

Kömürün sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikler, yakılabilirlik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden, değişik özelliklere sahip linyit kömürlerine en uygun yakma sistemlerinin uygulanması önemli bir ihtiyaç olarak ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.11 Yıllar itibariyle Türkiye elektrik üretiminde kaynak payları

Yıllar	Taş kömürü (%)	Linyit (%)	Toplam Sıvı Yakıtlar (%)	Doğalgaz (%)	Hidrolik (%)	Jeotermal (%)	Rüzgar (%)	Toplam Elektrik Üretimi (GWh)
1970	16,0	16,7	30,2	-	35,2	-	-	8623
1975	9,1	17,2	34,5	-	37,8	-	-	15622,8
1980	3,9	21,7	25,1	-	48,8	-	-	23275,4
1985	2,1	41,8	20,7	0,2	35,2	0,0	-	34218,9
1986	1,9	47,0	17,6	3,4	29,9	0,1	-	39694,8
1987	1,4	38,4	12,4	5,7	42,0	0,1	-	44352,9
1988	0,7	25,3	6,8	6,7	60,3	0,1	-	48048,8
1989	0,6	38,3	8,2	18,3	34,5	0,1	-	52043,2
1990	1,1	34,0	6,9	17,7	40,2	0,1	-	57543
1991	1,7	34,1	5,5	20,9	37,7	0,1	-	60246,3
1992	2,7	33,8	7,8	16,1	39,5	0,1	-	67342,2
1993	2,4	29,8	7,0	14,6	46,0	0,1	-	73807,5
1994	2,5	33,5	7,1	17,6	39,1	0,1	-	78321,7
1995	2,6	29,9	6,7	19,2	41,2	0,1	-	86247,4
1996	2,7	29,3	6,9	18,1	42,7	0,1	-	94861,7
1997	3,2	29,6	6,9	21,4	38,5	0,1	-	103295,8
1998	2,7	29,5	0,1	22,4	38,0	0,1	0,0	111022,4
1999	2,7	29,1	6,9	31,2	29,8	0,1	0,0	116439,9
2000	3,1	27,5	7,5	37,0	24,7	0,1	0,0	124921,6
2001	3,3	28,0	8,4	40,4	19,6	0,1	0,1	122724,7
2002	3,2	21,7	8,3	40,6	26,0	0,1	0,0	129395,3
2003	6,2	16,8	6,5	45,2	25,2	0,1	0,0	140581
2004	7,7	15,0	6,1	40,3	30,7	0,1	0,0	149982
2005*	8,01	18,5	4,9	43,8	24,5	0,1	0,03	161983,3

*Geçici

Günümüz gelişmiş ülkeleri kömürü ürettikten sonra doğrudan kullanmamakta; kömürlerin sahip oldukları özellikler, kömür hazırlama teknolojileriyle fiziksel, kimyasal ve ısıl işlemlerle değiştirilmekte, zenginleştirilmektedir. İstenmeyen özelliklere sahip kömürler; kömür hazırlama ve zenginleştirme alanında gerçekleştirilen yıkama, briketleme, koklaştırma, gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi işlemlerle sanayi ve ısınma amaçlı kullanıma en uygun, havayı en az kirleten, külü, kükürdüy ve rutubeti azaltılmış ve kalorisi yükseltilmiş olarak kullanıma sunulmaktadır. Kömür hazırlama teknolojilerinde kömüre uygun teknolojinin seçilmesinde ve kurulmasında; kömürün fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından değeri, yıkanabilir özelliğı, kullanım alanları ve maliyetler önemli ölçüde etkili olmaktadır.

Türkiye’de kömürün daha verimli ve kalitesi arttırılmış olarak kullanımı amacıyla, linyit kömürlerinin katkılı ve katkısız briketlenmesi yönünde çeşitli araştırmalar yapılmışsa da, yatırım maliyetlerinin yüksekliğı nedeniyle önemli bir gelişme sağlanamamış; koklaşma özelliğı olmaması nedeniyle yapılan araştırmalardan da bir sonuç alınamamıştır. Türkiye’de taşkömürü ve linyitlerin gazlaştırılması ve sıvılaştırılmasına yönelik endüstriyel çapta bir tesis ise bulunmamakla birlikte; amonyak üretiminde kullanılacak olan linyitler, azot sanayinde kullanılan gazlaştırıcılarda gazlaştırılarak, sentez gazları elde edilebilme imkanına sahiptir. Bu alanda sürdürülen çalışmalarla linyit ve taşkömüründen elde edilecek yakıtların, gelecekte enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olabileceğı düşünülmektedir.

Linyit kömürü madenciliğinin 1980’li yıllardan sonra büyük gelişmeler göstermesi nedeniyle, linyit kömürüne sanayi ve ısınma sektörlerinde talep artmıştır. Ancak, 1987 yılından sonra çevresel faktörlerle ilgili olarak yoğun kömür kullanımı ile birlikte gündeme gelen hava kirliliğı, ısınma ve sanayi amaçlı kömür satışında önemli düşüşlere neden olurken, ithal kömür ve doğalgaz kullanımında da büyük artışlar meydana gelmiştir. Giderek artan ithal kaynaklarla kalite, maliyet ve satış fiyatları bakımından rekabet edebilmek için, yerli linyit kömürü kalitesinin yükseltilmesi ihtiyacı doğmuştur. Söz konusu ihtiyaçlarla ilgili olarak, Türkiye’de 1990’lı yıllara kadar üzerinde fazla durulmayan ve kamu tarafından gerçekleştirilen kömür hazırlama ile ilgili çalışmalar, özellikle 1990’lı yıllardan itibaren özel sektörün yeni yıkama yöntemlerine olan

ilgisiyle artmış ve çeşitli işletmeler, piyasaya kömürü yıkanmış olarak sunmaya başlamışlardır.

1990'lı yılların başından itibaren daha kaliteli ve çevreyi daha az olumsuz etkileyecek kömür tüketiminin sağlanabilmesi gündeme gelmiştir. Bu amaçla, rezerv büyüklükleri ve işletmede olmaları da dikkate alınarak, kamu ve özel sektöre ait sahalardan derlenen 113 örnekte yıkama çalışmaları yapılmıştır. Yapılan uygulamalar sonucunda 113 sahadan 68'inin yıkanabilir, 45'inin ise yıkanamaz özellikte olduğu ortaya çıkarılmıştır. Fakat yapılan çalışmalar rezerv açısından değerlendirildiğinde, linyit rezervin %72'sinin %18'i yıkanabilir, %54'ü yıkanamaz özellikte olduğu ortaya çıkmaktadır. (Tuncalı, 2002)

Çizelge 4.12'de linyit kömürlerine ait istenmeyen özelliklerin uygulanan çeşitli zenginleştirme işlemleriyle hazırlanarak, nasıl daha verimli hale geldiği belirtilmektedir. (Güven, 1991)

Çizelge 4.12 Türkiye'de üretilen linyit kömürlerinin orijinal ve fiziksel yöntemler ile zenginleştirilmiş esaslarına göre ortalama standart analiz sonuçları

İçerik	Orijinal esasa göre (%)	Zenginleştirilmiş esasa göre (%)
Nem	41	17
Kül	22	14
Uçucu madde	26	32
Sabit karbon	20	36
Toplam kükürt	1,8	1,2
Isıl değer (kcal/kg)	1810	4300

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi, Türkiye linyit kömürlerinin genel olarak ısıl değerleri düşük; kükürt, kül ve nem oranları ise fazladır. Linyit kömüründe istenmeyen söz konusu özellikler, linyit kömürünün kullanımını sınırlarken verimini de düşürmektedir.

Kömürlerin yakılması sırasında açığa çıkan gazlardan özellikle kükürt, çevre açısından önemli bir risk oluşturmaktadır. Çizelgeden de görüldüğü gibi, hiçbir işlem uygulanmayan linyit kömüründe %1,8 olan kükürt içeriği, zenginleştirilme işleminden sonra %1,2'ye düşmektedir. Ayrıca linyit kömürlerinin, kurutulduktan sonra kireç katkılı olarak briketlenmesiyle nem içeriği büyük ölçüde düşürülürken, kükürt emisyonlarının çıkışı da engellenmiş olmaktadır. Yapılan bu işlemler aynı zamanda toz halindeki linyit kömürlerinin değerlendirilmesine de imkan tanımaktadır.

Zenginleştirme işlemi uygulanan linyit kömürlerinin ısı değerleri tüvenan kömüre göre daha yüksek; kül ve kükürt içerikleri ise daha düşük olmaktadır. Bu şekilde kül ve kükürt içerikleri düşürülüp, ısı değerleri artırılan linyit kömürleri daha verimli bir şekilde kullanılmakta, dolayısıyla çevre kirliliği de azaltılmış olmaktadır.

Yıkama üniteleri; Türkiye'de yeterli kaliteye sahip olmayan linyit kömürlerinin zenginleştirilmesine önemli ölçüde imkan tanımıştır. Örneğin, Tunçbilek havzasından çıkarılan 2605 kcal/kg ısı değerine sahip kömür yıkama sonucunda 4747 kcal/kg ısı değerine; 1710 kcal/kg ısı değerine sahip Seyitömer bölgesi kömürü de yıkandığında 2690 kcal/kg ısı değerine ulaşabilmektedir (Anonim, 2001).

Türkiye'de devlet tarafından linyit kömürlerinin yıkanarak zenginleştirilmesi amacıyla 1952 yılında Soma, 1958 yılında Tunçbilek, 1992 yılında Ömerler lavvarları tesis edilmiştir. Bu lavvarlardan bazıları zamanla, artan ve çeşitlenen talepler doğrultusunda teknolojik ilavelerle zenginleştirilmiş; bazıları ise devre dışı bırakılmıştır.

Türkiye'de linyit kömürlerinin yıkanarak zenginleştirilmesine yönelik uygulamalar büyük ölçüde kamu tarafından gerçekleştirilmektedir. Kamu dışında kömür hazırlama uygulamalarında basit birkaç tesis dışında yıllarca özel sektör fazla faaliyet gösterememiştir. Çizelge 4.13'de Türkiye'de linyit kömürü zenginleştirmede faaliyet gösteren önemli tesisler ve yıllık kapasiteleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.13 Türkiye’de linyit kömürü zenginleştirme işlemi yapan başlıca tesisler (Anonim, 2009)

Tesisler	Kapasite (ton/yıl)
Soma	10 350 000
Tunçbilek	420 000
Ömerler	3 600 000
Seyitömer	1 800 000
Orhaneli	900 000
Toplam	20 850 000

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi yılda yaklaşık 21 milyon ton linyit kömürü yıkama işlemine tabi tutularak zenginleştirilmektedir. TKİ’den elde edilen verilere göre çizelgede belirtilen tesislerde maliyet yaklaşık olarak 1-1,5 \$/ton, yılda ise yaklaşık 31 milyon dolardır. 2004 yılı itibariyle ülkemizde yaklaşık 44 milyon ton linyit kömürünün üretildiği göz önünde bulundurulduğunda, söz konusu tesislerin gerek sayı, gerekse kapasite bakımından üretilen linyit kömürlerini zenginleştirilebilmesinde yetersiz kaldığı dikkat çekmektedir.

Üretilen kömürlerden en rasyonel şekilde yararlanma amacıyla uygulanan kömürün yıkanması ile ilgili işlemler yanında, santrallerdeki yakma sistemleri de verimi etkileyen önemli bir unsurdur. Türkiye’de genelde Batı kömürleri için geliştirilmiş sistemler kullanılarak linyit kömürleri yakılmak istendiği için, verim düşüklüğü ve çevre kirliliği sorunları ortaya çıkmaktadır. Çevre kirliliği yanında özellikle ithal kaynak kullanımında meydana gelen artışlar, yerli linyit kömürlerinin kullanımına yönelik daha temiz ve verimli yakma teknolojileri ile ilgili çalışmaları zorunlu kılmış; yapılan çalışmalarda ise Türkiye linyit kömürleri için en elverişli yakma teknolojisinin, akışkan yatakta yakma teknolojisi olduğunu ortaya çıkarılmıştır.

Akışkan yatak teknolojilerinin kullanılması ile; kül ve kükürt oranı yüksek, düşük kaliteli linyit kömürlerinin yanma verimi yükselirken; kükürt dioksit ve azot oksit emisyonları da en aza indirgenebilmektedir. Yüksek kükürt içerikli linyit kömürünün

yanmasıyla oluşan kükürt emisyonları, akışkan yataklı kazana kireçtaşı beslenerek yanma odasında tutulmaları ile azaltılmakta; dolayısıyla pahalı ve karmaşık baca gazı ünitelerine olan gereksinim ortadan kalkmaktadır. Söz konusu teknoloji kullanıldığında gerek kükürt dioksit ve gerekse azot oksit emisyonları uluslararası geçerlilikte olan sınır değerlerin altında kalmaktadır. (Anonim, 2003)

Son yıllarda ülkemizde linyit kömürü madenciliğinde gelişmiş teknolojilere önem vermeye başlanmıştır. Türkiye’de elektrik enerji üretiminde kullanılan ileri temiz kömür yakma teknolojilerinden akışkan yatakta yakma teknolojisi ilk olarak, 2003 yılında devreye giren 2x160 MW’lık Çan Termik Santrali’nde uygulanmıştır. Bu teknolojiye, santralin üretilen elektrik enerjisi başına CO₂ emisyonu diğer konvansiyonel linyite dayalı santrallerin emisyonlarına göre daha düşük olmaktadır. Çan Termik Santrali’nin CO₂ emisyonlarının 0,84 kg/kWh civarında olduğu hesaplanmıştır. Türkiye’de mevcut linyit yakıtlı konvansiyonel santrallerin emisyon değerleri bunun biraz üzerindedir (1,0 kg/kWh).

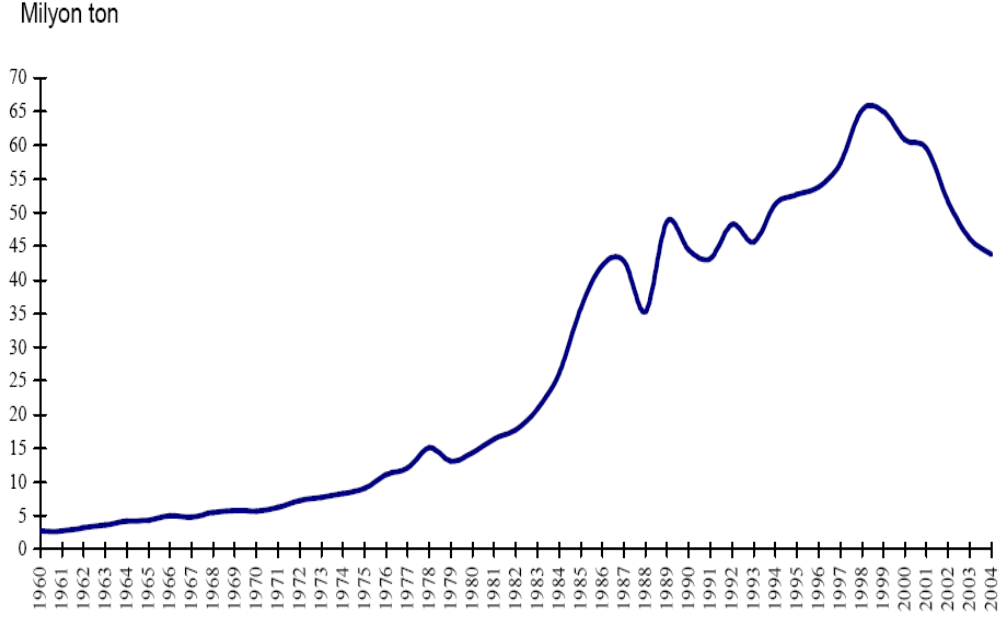
Pazar payında ithal kömür ve doğalgazın baskısı altında olan linyit kömürleri; ileri teknoloji içeren kömür hazırlama ve yakma tesislerinin yaygın olarak kullanımı yanında var olan termik santrallerin geliştirilen çevresel kontrol teknolojilerle rehabilite edilmesi ile yerli bir kaynak olarak daha da önem kazanabilecektir.

Söz konusu çalışmaların yaygın olarak uygulanmasıyla, yerli kömürlerin iyileştirilerek kullanım oranlarının artması, çevreye daha az zarar vermesi ve daha verimli kullanılabilmesi sağlanabilir. Dolayısıyla, ithal kömürlerle rekabet koşulları oluşturularak, ithal kömür kalitesinde linyit kömürü tüketimi gerçekleştirilebilir.

4.3 Türkiye’de Linyit Kömürü Üretimi

Linyit kömürünün Türkiye’de ilk bulunuşuna ilişkin kesin bilgi bulunmamakla birlikte, 1914-1918 yılları arasında savaş ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla başta Soma olmak üzere Anadolu’da birçok işletmenin açılmış olduğu bilinmektedir. Bu küçük ölçekli

üretimler dışında ilk linyit üretimi 1927 yılında Amasya-Çeltek ve Manisa-Soma'da başlayarak birer ikişer yıl ara ile Tavşanlı ve Yerköy'de ilkel araçlarla özel sektör tarafından yapılmıştır.



Şekil 4.4 Yıllar itibariyle Türkiye’de linyit kömürü üretimi

Türkiye’de asıl arama faaliyetleri, 1935 yılında MTA’nın kurulmasıyla başlamıştır. 1960 yılına kadar yapılan aramalarda ise daha çok yüksek ısıl değerli linyit alanları üzerinde durulmuştur. 1960’lı yıllarda ise düşük ısıl değerli linyitlerin termik santral yakıtı olarak değerlendirilmesi gündeme gelmiş ve kömür arama çalışmaları önemli ölçüde hızlanmıştır. 1960 yılında yaklaşık 2,7 milyon ton olan linyit kömürü üretimi, 1962 yılında 3,2 milyon tona, 1964 yılında 4,2 milyon tona ve 1966 yılında 5 milyon tona ulaşmıştır. 1967 yılında da Türkiye’nin en büyük kömür yatağı olan Afşin-Elbistan linyit kömürü havzasının ortaya çıkarılmasıyla birlikte linyit kömürü üretimi 1968 yılında 5,5 milyon tona, 1969 yılında ise 5,8 milyon tona çıkmıştır.

1970 (1973-1977)’li yıllarda yaşanan petrol krizleri sonrası yerli kaynaklara ilgi ve talebin artması sonucu, linyit kömürü arama çalışmalarına ve linyit kömürüne dayalı

termik santral yatırımlarına ağırlık verilmiştir. Günümüz linyit kömürü rezervlerinin büyük bir bölümü 1970 yılında, özellikle de 1975 yılında başlayan ve 1990'a kadar devam eden arama çalışmaları sonucunda bulunmuştur.

Kömür madenciliğinde en büyük yatırımların yapıldığı 1977-1978 yıllarında özellikle termik santralleri beslemeye yönelik üretim çalışmalarına ağırlık verilmiş; bu amaçla kamu ve özel sektör birlikte Muğla-Yatağan, Sivas-Kangal ve Manisa-Soma projelerini hazırlamıştır. 1978 yılında havza madenciliğine geçişle birlikte TKİ, başta elektrik sektörü olmak üzere ısınma ve sanayinin kömür ihtiyacını karşılamak üzere hızlı bir şekilde projelerini gerçekleştirerek yatırımlarını artırmış, bunun sonucunda linyit kömürü üretimi aynı yıl önemli ölçüde artarak 15 milyon tona ulaşmıştır. Fakat bu uygulamanın tutarlı biçimde gerçekleştirilememesi, 1979 yılında linyit üretiminin 13 milyon tona düşmesine ve 1980 yılında 14,4 milyon tonda kalmasına neden olmuştur. 1980'li yıllarda termik santrallerin kurularak peş peşe devreye girmesi ile kömür talebi hızla artmış, modern açık işletme ve mekanize yer altı işletmeleri yatırımlarına ağırlık verilmiş; dolayısıyla üretim 1986 yılına kadar sürekli artmıştır. 1970'li yılların ikinci yarısında yapılan önemli yatırımlar 1986 yılına kadar genel olarak artarken, aynı dönemde linyit kömür üretimi de sürekli artmıştır. 1980 yılında linyit kömürü üretimi 14 milyon ton, yatırım ise 139 milyon \$ dolayındayken; 1986 yılında linyit kömürü üretimi 42 milyon ton, yapılan yatırımlar ise yaklaşık 353 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.14).

1985 yılından itibaren petrol fiyatlarında ve tedarikinde yaşanan olumlu gelişmelerin ithal kaynak kullanımının artmasına imkan tanınması ve özellikle 1987 yılında uygulamaya konulan özelleştirme kanunlarıyla projelerin özel sektör tarafından sürdürülmesi politikaları nedeniyle kamu sektörü yatırımları azalmaya başlamıştır. Bu nedenle linyit kömürü üretimi 1986 yılından 1987 yılına kadar fazla artış göstermemiş, 1988 yılında ise 35,3 milyon tona gerilemiştir. 1986 yılında yapılan yatırım miktarı 1988 yılında yaklaşık %40 azalmış ve 66 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir. 1970-80 yılları arasında TKİ tarafından üretilen kömürler özellikle ısınma ve sanayi sektöründe tüketilirken, özellikle 1980 yılından sonra termik santrallerdeki artışa paralel olarak üretilen kömürlerin büyük kısmı, elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde

kullanılmaya başlanmıştır. Üretilen linyit kömürlerinin büyük kısmının herhangi bir işleme sokulmadan termik santrallerde tüketilmeye başlanmasıyla, satılabilir kömür miktarı 1980 yılından, 1988 yılı hariç 1989 yılına kadar hızla artmaya başlamıştır. Böylece 1980 yılında 14,4 milyon ton olan linyit üretimi, o zamana kadar en büyük artışın yaşandığı 1989 yılında, 3,3 kat artarak 48,7 milyon tona çıkmıştır.

Çizelge 4.14 Seçilmiş yıllara göre linyit kömürü madenciliğinde yapılan yatırımlar

Yıllar	Yatırımlar (milyon \$)
1980	139
1986	353
1988	66
1992	42
1993	22
1994	4
1997	23
1998	15
2003	10
2005	11

1987 yılında yukarıda yaşanan gelişmeler yanında, çevresel faktörlerin etkisiyle ithal kömür ve doğalgaz kullanımında meydana gelen artışlar, ısınma ve sanayi amaçlı kömür satışlarında düşüşlerin yaşanmasına neden olmuş; dolayısıyla 1988 yılındaki linyit kömürü üretimi, bir önceki yıla göre %21 oranında düşmüştür.

1989 yılından elektrik üretiminin diğer kaynaklardan sağlanmaya başlanması ile linyit kömürü üretim kapasitesinin önemli bir kısmı yeterince kullanılamamış, buna bağlı olarak da linyit kömürü üretimi 1992 yılına kadar düşmüştür. 1992 yılında 48,3 milyon tonla dikkat çeken linyit kömürü üretimi, linyite dayalı termik santrallerde kapasite kullanım oranındaki artışa paralel olarak gerçekleşmiştir. 1992 yılında 42 milyon \$ olan

yatırım 1993 yılında 22 milyon \$ olarak gerçekleşmiş, dolayısıyla linyit kömürü üretimi de yaklaşık 3 milyon ton düşmüştür.

1992 yılından itibaren artış hızında fazla değişiklik olmayan linyit kömürü üretimi 1998 yılına kadar genel itibariyle artmıştır. 1994 yılında 4 milyon \$ olan yatırımlar, 1997 yılında 23 milyon \$ olarak gerçekleştirilmiş, linyit kömürü üretimi de %80 artmıştır. 1997 yılında 57,3 milyon ton olarak gerçekleşen linyit kömürü üretimi, Cumhuriyet tarihinin en büyük linyit kömürü üretiminin yaşandığı 1998 yılında, yaklaşık %14 artışla 65,2 milyon tona ulaşmıştır. Söz konusu artışta ise, özellikle termik santraldeki enerji üretimine bağlı olarak Afşin-Elbistan Linyit İşletmesindeki üretim artışı önemli ölçüde etkili olmuştur.

1998 yılında en yüksek seviyeye ulaşan linyit kömürü üretimi, bu yıldan itibaren santrallerde kullanılan linyit tüketiminin azalmasına bağlı olarak hızla düşmeye başlamış ve 2004 yılında 43,7 milyon tona kadar düşmüştür. 1998 yılında linyit kömürü üretiminde meydana gelen gerilemede yatırımlardaki azalmanın da etkisi olmuştur. 1998 yılında 15 milyon \$ olan yatırımlar, 2003 yılında 10 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir.

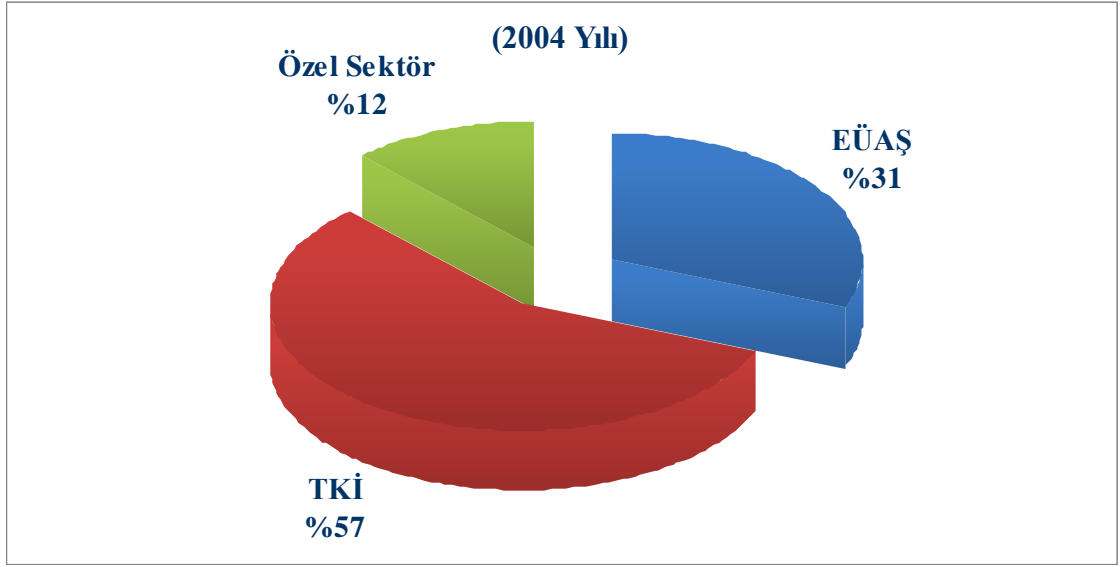
Türkiye’de uzun yıllar linyit kömürüne olan talep, linyit kömürünün en büyük tüketim alanı olan termik santrallerde elektrik enerjisi üretimi başta olmak üzere, sektörlerin büyüme hızı ve nüfus artışı gibi unsurlarla paralel olarak gelişmiştir. Ancak; yıllar itibariyle enerji tüketiminin hızlı artışı karşısında üretimin istenilen düzeyin altında kalması nedeniyle talep, üretimden bağımsız olarak gelişmeye başlamış, dolayısıyla enerji ithalatı önemli bir ihtiyaç olarak ortaya çıkmıştır. Ancak; linyit kömürü tüketiminin, çevreye olan olumsuz etkileri ile eleştirilmeye başlanması, yerli kömürün sıfır gümrükle ülkeye giren ithal kömürle rekabet edememesi, ısınma ve sanayi sektöründe ithal kaynak kullanımının giderek artması gibi nedenlerden dolayı, gerekli yatırımlar gerçekleştirilememiş, hedeflenen termik santraller devreye sokulamamış, dolayısıyla linyit kömürü madenciliği uzun yıllar ihmal edilerek bu sektöre gereken

önem verilememiştir. Bu nedenle linyit kömürü madenciliğinde 1999-2005 dönemi, üretim yönünden en olumsuz gelişmelerin yaşandığı bir dönem olmuştur.

1985 ve 1995 yılları arasında gerçekleştirilen yatırımlarla meydana getirilen linyit üretim kapasitesi, özellikle elektrik üretim sektörünün yakıt olarak doğal gaza yönelmesi ve linyit kömürüne olan talebinin azalması sonucu olarak yeterince değerlendirilememiştir. Bu sebeplerden dolayı, düşük kapasite kullanım düzeylerinde çalışmak zorunda kalan işletmelerin kapasite kullanım oranları genel olarak son yıllara kadar sürekli gerilemiş ve 70 milyon ton/yıl düzeylerinde olan linyit madenciliğinde kapasite kullanım oranı 2004 yılı itibariyle %63 seviyelerine kadar gerilmiştir. Ancak son yıllarda, ithal doğal gaza aşırı bağımlılığın yarattığı sorunların görülmeye başlaması nedeniyle, elektrik üretiminde linyit kömürüne olan ilginin yeniden artmaya başladığı dikkat çekmektedir.

Günümüzde linyit kömürü madenciliğinde ağırlığı halen devam eden kamu sektörü toplam üretimin yaklaşık %90'ını gerçekleştirmekte, geri kalanını ise küçük çapta birçok özel firma gerçekleştirmektedir. Kamu sektörü üretimi ise TKİ ve EÜAŞ tarafından gerçekleştirilmektedir. TKİ toplam rezervin yaklaşık %28'ine sahip olmasına rağmen üretimin yaklaşık %57'sini gerçekleştirmektedir.

Türkiye'de linyit kömürü üretiminde faaliyet gösteren kamu ve özel kuruluşların üretimdeki payları aşağıda belirtildiği gibidir.



Şekil 4.5 Linyit kömürü üretiminde kamu ve özel sektör payları

İşletme sahalarının 1957 yılında Etibank tarafından TKİ'ne devredilmesi ile üretimde etkin olmaya başlayan TKİ, günümüzde madencilik alanında kömür üretim kapasitesi bakımından Türkiye'nin en büyük kuruluşudur. Enerji sektöründe önemli bir yere sahip olan TKİ'nin ürettiği linyit kömürlerin önemli bir kısmı termik santraller olmak üzere, ısınma ve sanayide kullanılmaktadır.

TKİ'ne ait sahalardan Sivas- Kangal, Afşin- Elbistan ve Çayırhan Linyit İşletmelerinin birkaç yıl arayla EÜAŞ'ne devredilmesiyle, linyit kömürü sektöründe faaliyet gösteren kamu kuruluşları ikiye yükselmiştir. EÜAŞ bugün, özellikle Afşin- Elbistan başta olmak üzere sahip olduğu işletmelerde gerçekleştirdiği üretim miktarlarıyla, TKİ'den sonra sektörde en büyük üretici durumunda olan bir kuruluştur.

Çizelge 4.15 EÜAŞ'ne ait kömür üretimi ve tüketimi

Yıllar	Toplam Üretim (ton)	Toplam Tüketim (ton)
2000	19 595 000	52 318 919
2001	22 637 000	51 603 046
2002	16 531 000	38 656 974
2003	15 645 000	31 527 484
2004	13 806 000	21 974 718

Çizelge 4.15'den de anlaşılacağı gibi 2000 yılından itibaren, 2001yılı hariç, üretim değerleri hızla düşerken; tüketim değerleri de önemli ölçüde düşmüştür. EÜAŞ'ne ait kömür üretim ve tüketim miktarlarında yaşanan azalma, elektrik üretiminde ithal doğalgazın önemli ölçüde kullanımının artmasıyla ilgilidir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nca başlatılan yerli enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik çalışmalar kapsamında özellikle linyit kömürü sektöründe aramaların hızlandırılması, üretimin daha ekonomik koşullarda ve daha kaliteli olarak yapılmasının sağlanması, kömürü zenginleştirme gibi teknik çalışmaların hızlandırılmasıyla, enerji ihtiyacının mümkün olduğunca yerli kaynaklar tarafından daha güvenilir bir şekilde karşılanması imkanları artabilecektir.

Dokuzuncu kalkınma planı (2007-2013) çerçevesinde artan enerji ihtiyacının karşılanmasında yerli kaynakların payının artırılması ve özel sektörün bu alanda daha aktif olmasını sağlamak amacıyla, TKİ ruhsatlı alanlarını santral yapılması koşuluyla özel sektöre devretmeye hazırlanırken; EÜAŞ da benzer yatırım programları yanında üretim projeleriyle kapasitesini arttırmayı planlamaktadır.

2007 yılında yapılan Türkiye'de kuruluşlara ait linyit kömürü üretim projeksiyonu Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.

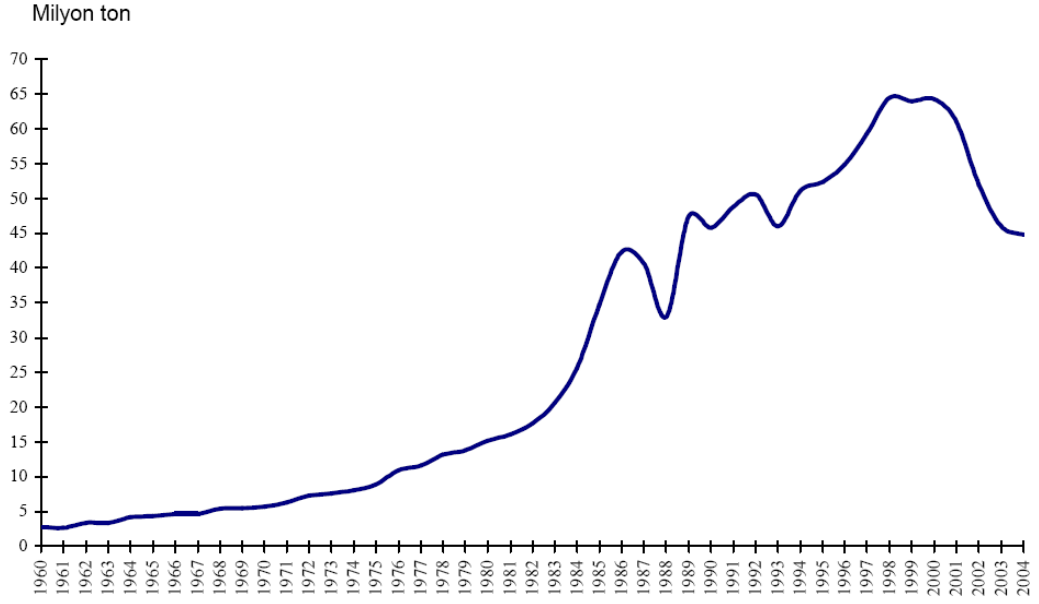
Çizelge 4.16 Linyit kömürü üretim projeksiyonu (Anonim, 2005)

Üretim (Milyon ton)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
TKİ	31,6	33,4	34,0	35,0	36,5	36,5	36,5
EÜAŞ	23,5	23,5	23,5	23,5	40,0	40,0	40,0
ÖZEL	4,7	4,8	4,8	5,1	5,1	5,1	5,1
TOPLAM	59,8	61,7	61,7	63,6	81,6	81,6	81,6

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi Türkiye’de linyit kömürü üretiminin genel itibariyle artacağı, üretimde yine ağırlıklı olarak kamunun etkin olacağı ve özel sektörün 2010 yılından itibaren üretim miktarını aynen koruyacağı görülmektedir.

4.4 Türkiye’de Linyit Kömürü Tüketimi

Türkiye linyit kömürlerinin sahip olduğu kimyasal özellikler, bu kömürlerin daha çok termik santral amaçlı değerlendirilmesine imkan tanımıştır. 1980’li yılların ortalarına kadar bugünkü kömür yakıtlı elektrik santrallerin yaklaşık %70’i bu tesislere yakıt sağlayan kömür rezervleri devlet eliyle projelendirmiş ve işletmeye alınmıştır. Türkiye’de yıllar itibariyle, linyit kömürü tüketim miktarları ise aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.6 Yıllar itibariyle Türkiye’de linyit kömürü tüketimi

1960 yılında yaklaşık 2,8 milyon ton olan linyit kömürü tüketimi, 1962 yılında 3,4 milyon tona, 1964 yılında ise 4,2 milyon tona ulaşmıştır. 1966 yılında 4,7 milyon ton olan linyit kömürü tüketimi, aynı yıl Tunçbilek Termik Santrali 3. ünitesinin devreye girmesinin de etkisiyle, 1968 ve 1969 yıllarında 5,5 milyon tona ulaşmıştır.

Şekilden de anlaşılacağı gibi 1970 yılından 1980’li yıllara doğru linyit kömürü tüketiminde önemli artışlar meydana gelmeye başlamıştır. Bu artışta; özellikle aynı dönemde meydana gelen dünya petrol krizlerinin enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli sıkıntılar yaratması ve talebin karşılanmasında yerli bir kaynak olan linyit kömürüne olan ilginin artması önemli ölçüde etkili olmuştur. Bu dönemde linyit kömürü tüketiminde meydana gelen artışlarda, termik santrallere ilave edilen yeni ünitelerin de katkısı olmuştur. Linyit kömürünün en büyük tüketim alanı olan termik santrallerde yapılan ilaveler, 1970 yılında 5,7 milyon ton olan linyit kömürü tüketiminin, 1980 yılında 15 milyona ulaşmasında önemli ölçüde etkili olmuştur.

Türkiye’de kömür üretimi, 1980’li yılların başında yapılan planlamalar sayesinde 15 yıllık bir dönemde yaklaşık dört kat artmıştır. 1980’li yılların başında yaklaşık 15

milyon ton olan linyit tüketimi; 1986 yılında, o zamana kadar en yüksek tüketim seviyesi olan 42 milyon tona çıkmış, 1999 yılında ise 65 milyon tonla Cumhuriyet tarihinde en yüksek miktara ulaşmıştır.

Yukarıdaki şekilden de görüleceği gibi linyit kömürü tüketimi, 1990'lı yılların sonuna doğru o zamana kadarki en yüksek tüketim seviyesine ulaşmış fakat; teknik ve ekonomik zorluklar yanında devam eden ithal kaynak kullanımının, özellikle doğal gazın, daha da artmasına bağlı olarak, 2000 yılından itibaren günümüze kadar yaklaşık 20 milyon ton azalmıştır.

4.4.1 Türkiye’de sektörel linyit kömürü tüketimi

Türkiye’de linyit kömürü tüketiminde, önemli bir paya sahip termik santraller %75 ile birinci sırada yer alırken, ikinci sırada sanayi sektörü, üçüncü sırada konut sektörü yer almaktadır. Ulaştırma, briket fabrikaları ve iç tüketimi oluşturan diğer sektör grubu ise tüketimde dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye’de yıllar itibariyle linyit kömürü tüketiminde genel olarak; termik santral tüketimlerinde artış, sanayi sektöründe yavaşlama ve zaman zaman gerileme, konut sektöründe ise sürekli bir düşüş dikkati çekmektedir. Türkiye’de linyit kömürü tüketiminde sektör payları Çizelge 4.17’de gösterilmiştir.

1970-1975 döneminde Türkiye’de linyit kömürü tüketiminde, konut sektörü birinci sırada, sanayi sektörü ise ikinci sırada yer almıştır. 1975-1978 döneminde konut sektörü yine en fazla tüketim payına sahipken; tüketim payında ikinci sırada yer alan sanayi sektörü ise yerini termik santrallere bırakmıştır. Özellikle 1978 yılında havza madenciliğine geçişle birlikte TKİ, ısınma ve sanayi amaçlı kömür tüketimini karşılamak amacıyla yatırımlarını artırmış, dolayısıyla linyit kömürü üretimi de artmıştır. Bununla ilgili olarak, 1978 yılından itibaren konut sektörü, tüketim payındaki önceliğini termik santrallere bırakarak ikinci sıraya gerilemiştir. 1979 yılından itibaren linyit kömürü tüketiminde birinci sıraya yükselen termik santraller, tüketimde en büyük sektör olma özelliğini 1982 yılı hariç, son yıllara kadar devam ettirmiştir.

Çizelge 4.17 Türkiye’de linyit tüketiminde sektörlerin payları (% olarak)

Yıllar	Konut	Sanayi	Santral	*Diğer	Toplam (Bin Ton)
1970	41,7	35,6	19,5	2,9	5 772
1971	42,8	36,3	18,5	3,1	6 376
1972	47,4	34,3	15,8	2,3	7 355
1973	45,5	33,1	19,0	2,2	7 642
1974	41,0	32,2	24,5	9,3	8 188
1975	40,1	31,1	27,4	1,2	8 973
1976	40,0	27,6	30,8	1,3	10 998
1977	38,2	27,6	32,8	1,2	11 675
1978	36,9	24,9	36,2	1,9	13 235
1979	28,8	26,4	42,8	1,8	13 882
1980	36,6	22,8	39,5	0,9	15 243
1981	34,9	22,8	41,5	0,8	16 179
1982	39,7	19,9	39,4	0,8	17 716
1983	36,9	17,9	43,7	1,3	20 663
1984	32,1	21,1	45,7	0,9	25 632
1985	26,0	15,8	57,0	0,7	34 767
1986	21,5	11,6	66,2	0,6	42 354
1987	25,3	15,7	58,1	0,6	40 653
1988	27,6	23,0	48,5	0,7	33 080
1989	20,4	17,2	61,7	0,5	47 557
1990	15,7	18,4	64,9	0,6	45 891
1991	15,3	18,0	66,1	0,5	48 851
1992	15,2	14,5	69,7	0,5	50 659
1993	15,5	15,0	69,8	0,4	45 687
1994	12,2	9,8	77,5	0,3	51 178
1995	12,2	11,4	76,1	0,0	52 287
1996	11,5	10,8	78,1	0,0	54 962
1997	11,3	11,5	76,8	0,2	59 474
1998	8,8	10,0	80,7	0,2	64 504
1999	7,6	8,1	83,9	0,2	64 049
2000	7,6	10,8	81,5	0,0	64 384
2001	4,2	9,0	86,5	0,1	61 010
2002	6,3	11,9	81,5	0,2	51 446
2003	9,0	15,2	75,4	0,2	46 117

*Diğer = Ulaştırma + Briket Fabrikaları + İç Tüketim

1979 yılından itibaren linyit kömürü tüketiminde birinci sırada yer alan termik santralleri takip eden konut sektörü, uzun yıllar tüketimde ikinci sırada yer almıştır. Konut sektörünün tüketim payı 1988 yılından sonra genel olarak azalmaya başlamaya başlamamış, 1997 yılından itibaren de ikinciliği sanayi sektörüne bırakarak üçüncü sıraya gerilemiştir.

1980-1985 yılları arasında ise linyit kömürü üretiminde ve termik santrallerde önemli artışlar meydana gelmiştir. Bu yıllar arasında, 1982 yılı hariç, üretilen linyit kömürlerinin büyük kısmı elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde kullanılmaya başlanmıştır. Türkiye linyit kömürü tüketiminde termik santrallerin payı 1980 yılında %39,5 seviyesindeyken, 1983 yılında %43,7'ye ve 1985 yılında %57'e ulaşmıştır. 1982 yılında konut sektörü tüketimde tekrar birinci sıraya yükselmiş, termik santrallerin tüketim payı ikinci sıraya gerilemiştir. 1983 yılından itibaren linyit kömürü tüketiminde en büyük paya yine termik santraller sahipken, konut sektörü tüketim payı bakımından ikinci sırada yer almıştır ve bu durum 1990-1991 yılları hariç, 1996 yılına kadar devam etmiştir. 1990-1991 yıllarında ise linyit kömürü tüketim payında, konut sektörü yerini sanayi sektörüne bırakmıştır.

1985-1990 yılları arasında taşkömürü ve petrol ithalatı yanında özellikle ithalatına yeni başlanan doğalgaz, hızla ısınma ve özellikle elektrik sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Bu dönemden itibaren Türkiye'de doğal gaz yakıtlı santrallerin elektrik üretimdeki payları da artmaya başlamıştır.

1990 yılından sonra ithalatı hızla artan doğalgaz, 1995-2000 yılları arasında yerli kaynakların tüketimi karşılayamaması nedeni ile ithalatta önemli paya ulaşmıştır. 1990'lı yılların sonundan itibaren azalmaya başlayan kamu yatırımları nedeniyle 2000 yılından itibaren ise birkaç santral dışında yeni linyit kömürü sahası ve santral projesi işletmeye alınamamıştır. Artan ithalatla birlikte ısınma ve özellikle elektrik sektöründe de tüketimi artan doğalgaz, söz konusu sektörlerde linyit kömürü tüketiminin hızla azalmasına neden olmuştur.

2000 yılında Türkiye toplam enerji tüketiminde %15 paya sahip olan linyit kömürü, 2004 yılında %10'a gerilemiş; 2000 yılında Türkiye toplam enerji tüketiminde %17 paya sahip olan doğalgaz ise, artan ithalatla birlikte 2004 yılında %23'e yükselmiştir. 2000 yılında Türkiye elektrik üretiminde %27,5 olan linyit kömürünün payı, 2005 yılında yaklaşık %18,5'e gerilerken; 2000 yılında Türkiye elektrik üretiminde %37 olan doğalgazın payı 2005 yılında yaklaşık %43,8'e yükselmiştir.

2000'li yıllarda özellikle ithal doğalgazın önemli ölçüde kullanılmasına bağlı olarak linyit kömürü tüketimi azalmaya başlamışsa da, tüketiminde en büyük pay yine santrallere ait olmuştur.

Son yıllarda linyit kömürü madenciliğinde uygulamaya geçen söz konusu çalışmalarla birlikte üretimi artmaya başlayan linyit kömürünün, özellikle en büyük tüketim alanı olan termik santrallerde gelecekte tüketiminin daha da artması beklenmektedir. Bunun yanında üretilen linyit kömürlerinin, termik santrallerde teknik donanımının sağlanarak, uygun yakma sistemlerinde en verimli ve en temiz bir şekilde kullanımının yaygınlaştırılmasına da önem verilmeye başlanmıştır. Söz konusu gelişmeler, linyit kömürü kullanımının tüm sektörlerde genel olarak artacağı şeklinde beklentilerin artmasına ve talep projeksiyonlarının söz konusu gelişmeleri göz önünde bulundurularak hazırlanmasına neden olmuştur.

2007 yılında yapılan Türkiye'de sektörler bazında linyit kömürü tüketimine yönelik talep projeksiyonu Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 Sektörler bazında linyit kömürü talebi projeksiyonu (Milyon Ton)
(Anonim, 2005)

Sektör	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Enerji	46,8	48,3	48,3	48,3	64,8	64,8	64,8
Çimento	2,5	2,7	3,0	3,5	3,5	4,0	4,5
Şeker	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1
Toprak	2,5	2,6	3,0	3,1	3,9	3,9	3,9
Isınma	4,8	4,9	5,0	5,2	5,4	5,4	5,4
Diğer	2,3	2,3	2,4	2,5	3,0	3,0	3,0
Toplam	59,8	61,7	62,6	63,6	81,6	82,2	82,7

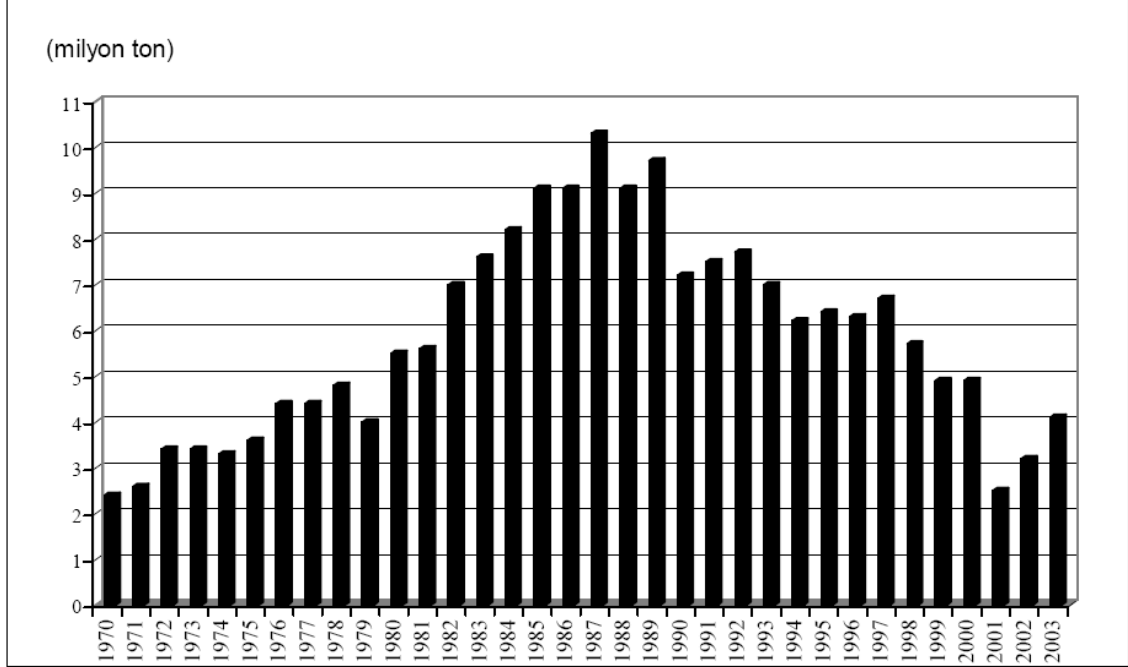
Çizelgeden de anlaşılacağı gibi; sektörler bazında en büyük talebin enerji sektörü başta olmak üzere, çimento ve toprak sektöründe yaşanması beklenmektedir.

4.4.2 Konut sektöründe linyit kömürü tüketimi

Türkiye’de 1970 yılından 1978 yılına kadar linyit kömürü tüketiminde en büyük paya sahip olan konut sektörü, 1978 ile 1996 yılları arasında yerini termik santrallere bırakmış, 1997 yılından itibaren ise termik santrallerin ve sanayi sektörün gerisine düşmüştür. Tüketim miktarları açısından genel itibariyle 1989 yılına kadar artış gösteren konut sektörü, bu yıldan itibaren gerilemeye başlamıştır. Konut sektöründe yıllar itibariyle linyit kömürü tüketimi Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Şekilden de anlaşılacağı gibi, Türkiye’de konut sektöründe ısınma amaçlı linyit kömürü tüketimi 1970-1978 döneminde genel olarak artarken; 1979 yılında linyit kömürü üretiminin düşmesine bağlı olarak söz konusu sektörde tüketim de azalmıştır. 1980 yılından itibaren linyit kömürü madenciliğinde yaşanan olumlu gelişmelerle birlikte, ısınma sektöründe linyit kömürüne talep artmış; dolayısıyla linyit kömürü tüketimi önceki dönemden hızlı gerçekleşmeye başlamıştır. 1979 yılında 4 milyon ton olan ısınma sektöründe linyit kömürü tüketimi, artan linyit kömürü üretimine bağlı olarak, 1980 yılında 5,5 milyon tona ulaşmıştır. 1980 yılından itibaren ısınma sektöründe linyit

kömürü tüketimi artarak devam etmiş ve 1987 yılında 10,3 milyon tonla en yüksek seviyeye ulaşmıştır.



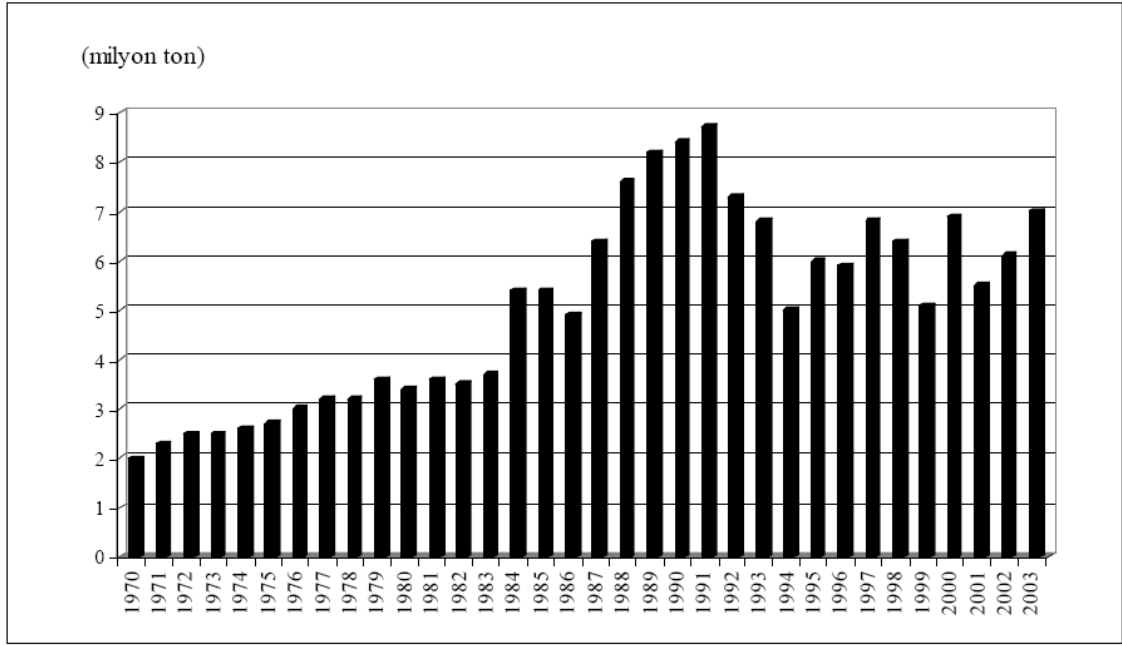
Şekil 4.7 Yıllar itibariyle konut sektöründe linyit kömürü tüketimi

1987 yılından sonra ve özellikle 1989 yılından sonra ısınma sektöründe linyit kömürü tüketimi, çevresel etkiler yanında ithal kömür ve doğalgaz kullanımının artmasına bağlı olarak son yıllara kadar genel olarak azalmıştır. Isınma sektöründe linyit kömürü, 1987 yılında 10,3 milyon tonla en yüksek tüketim miktarına ulaşmışken, 2003 yılına kadar %60 oranında azalarak 4 milyon tona düşmüştür.

4.4.3 Sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimi

Sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimin büyük kısmı gübre sanayinde, çimento ve şeker fabrikalarında gerçekleşmektedir. Çimento ve tuğla sanayinde linyit kömürü tüketimi, yıllara göre inşaat sektöründe yaşanan gelişmelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Özellikle çimento sanayinin ana yakıtı olan linyit kömürünün, gelecek yıllarda inşaat sektöründe beklenen gelişmelere bağlı olarak tüketiminin artacağı tahmin

edilmektedir. Şeker sanayinde linyit kömürü, pancardan şeker elde edilmesi sırasında gerekli buharın üretiminde kullanılmaktadır. Tüm bu sektörler yanında linyit kömürü, uzun yıllar kimya sanayinin en önemli hammaddesi olma özelliğini petrole kaptırmıştır. Yıllar itibariyle sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimi Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Yıllar itibariyle sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimi

1970 yılından 1975 yılına kadar linyit kömürü tüketimi miktarında ve payında konut sektöründen sonra ikinci sırada yer alan sanayi sektörü, 1976 yılından itibaren tüketim payı açısından yerini ısınma ve termik santrallere bırakmıştır. 1980’li yılların ikinci yarısından itibaren linyit kömürü madenciliğinde yaşanan gelişmelerle ilgili olarak, sanayi sektöründe linyit kömürüne olan talepte artışlar meydana gelmiştir. Böylece 1970 yılında 2 milyon ton olan sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimi, en büyük artışın sağlandığı 1991 yılında 3,5 kat artarak 8,7 milyon tona ulaşmıştır.

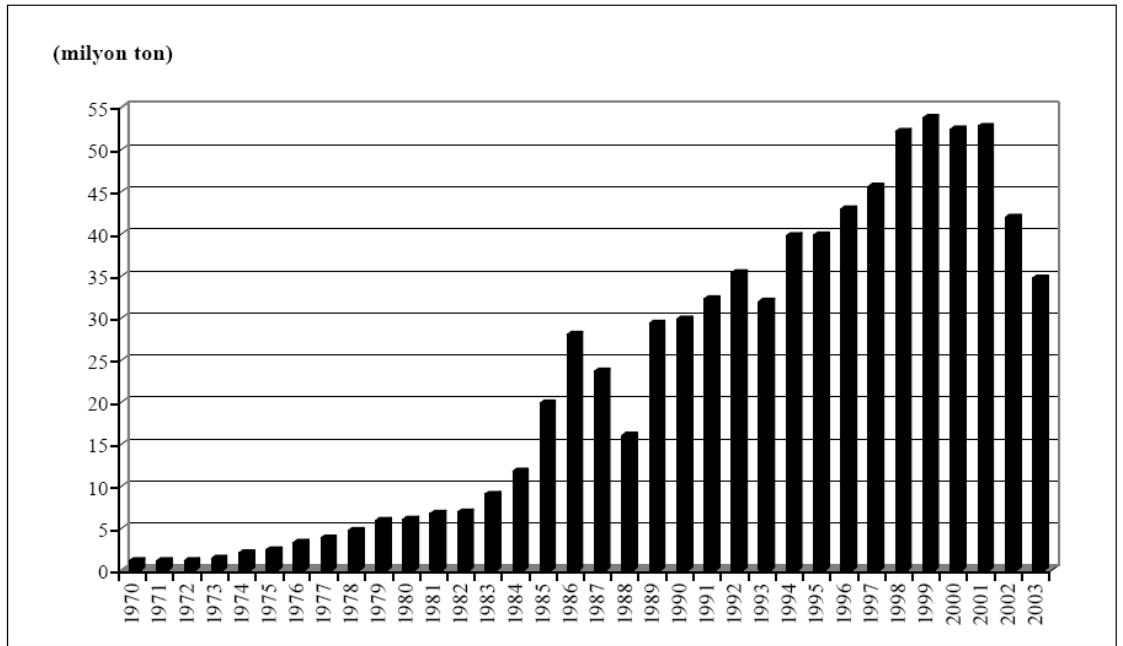
1991 yılına kadar genel olarak artan sanayi sektöründe linyit kömürü tüketimi, bu yıldan sonra hızla düşerek 1994 yılında 5 milyon tona gerilemiştir. Söz konusu sektörde 1994 yılından itibaren artmaya başlayan linyit kömürü tüketimi, 1997 yılında 6,8 milyon tona çıkmış; 1997 yılından sonra tekrar azalmaya başlayarak 1999 yılında 5 milyon tona

gerilemiştir. 1999 yılından itibaren sanayi sektöründe linyit tüketimi artmaya başlamış ve 2003 yılında 7 milyon tona çıkmıştır.

4.4.4 Termik santrallerde linyit kömürü tüketimi

Türkiye’de linyit kömürü, sahip olduğu kimyasal özelliklerinden dolayı daha çok termik santrallerde elektrik üretimi amacıyla tüketilmeye uygundur. Bu nedenle Türkiye’de linyit kömürü tüketiminin büyük kısmı uzun yıllardan beri termik santraller tarafından gerçekleştirilmektedir.

Termik santrallerde tüketilen linyit kömürü miktarları 1999 yılına kadar genel itibariyle artarken, 2001 yılından sonra hızla azalmaya başlamıştır. Yıllar itibariyle termik santrallerde linyit kömürü tüketimi Şekil 4.9’da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.9 Yıllar itibariyle termik santrallerde linyit kömürü tüketimi

1977 ve 1978 yıllarında özellikle termik santrallerde elektrik üretimi amacıyla tüketilecek linyit kömürü üretimine ağırlık verilmiş; bu yıllardan itibaren termik santrallerde tüketilen linyit kömürü miktarları da artmaya başlamıştır. Söz konusu sektörde 1978 yılında yaklaşık 5 milyon ton olan linyit kömürü tüketimi, 1983 yılında yaklaşık iki kat artarak 9 milyon tona ulaşmıştır.

1980'li yıllardan itibaren üretilen linyit kömürlerinin doğrudan tüketilmesine imkan tanıyan termik santrallerin artmaya başlamasıyla birlikte, söz konusu sektörde linyit kömürü tüketimi hızla artmaya başlamıştır. Söz konusu sektörde linyit kömürü tüketimi, termik santrallerdeki artışla birlikte, 1990'lı yılların sonuna kadar artarak devam etmiş ve 1999 yılında 53,7 milyon tonla en yüksek seviyesine ulaşmıştır.

Linyit kömürü 1998 yılında Türkiye elektrik üretiminde %29,5 ile en büyük orana sahipken, 1999 yılından itibaren en büyük tüketim alanını doğalgaza bırakmıştır. Özellikle 2000'li yılların ilk yarısında ithalatı hızla artan doğalgazın termik santrallerde elektrik üretiminde kullanılmaya başlanması, linyit kömürünün elektrik üretimindeki payının hızla düşmesine neden olmuştur. Türkiye elektrik üretiminde doğalgaz, 1999 yılı itibariyle %31,2 paya sahipken, 2005 yılında %43,8'e yükselmiştir.

1970 yılında elektrik üretiminde %17 paya sahip olan linyit kömürü, büyük linyit projelerinin uygulamaya geçirildiği 1980'li yılların ortalarında payı %47'ye yükseltilmiş, artan doğalgazın önemli ölçüde elektrik üretiminde kullanılmasına bağlı olarak da 2005 yılında %19'a gerilemiştir.

Türkiye elektrik üretiminde önemli yere sahip olan linyit kömürüne dayalı termik santrallerin çevreye olan etkisi, tüketilen kömürün sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler ile yakından ilgilidir. Düşük kalitesine rağmen, ülke genelinde termik santrallerin kurulmasına imkan tanıyan linyit kömürleri; yapılan birçok çalışmalarla çevreye olan olumsuz etkileri açısından da sürekli sorgulanmıştır.

5. ATIK LASTİK

Polimerik malzemeler, günlük hayatımızda çok önemli bir yer almaktadır. Günden güne artan polimer tüketimi, bu malzeme atıklarının miktarının da hızla artmasını beraberinde getirmektedir. Bu tür atıkların doğada kendiliğinden yok olmaları çok uzun zaman gerektirdiğinden üreticiler, kullanıcılar ve devlet söz konusu atıkların bertarafı için uygun çözümler bulmak zorundadır.

Polimerik atıkların arasında, kullanım ömrü tamamlanmış lastikler ve bunların üretimi esnasında oluşan vulkanize olmuş veya olmamış yarı mamul hurdaları gibi kauçuk kökenli atıklar da önemli bir payı oluşturmaktadır.

Geri kazanım tesislerinde, her tür vulkanize olmuş atık ve lastik karışımı hurdaları çeşitli amaçlarla değerlendirilmektedir. Tekstil kumaş hurdalarının da uygun yöntemlerle takviye edici polimer bileşenlerinin çözeltilmeye geçirildiği ve çözeltilinin uzaklaştırılmasıyla rejenere lastik üretildiği bilinmektedir. Vulkanize olmadan önce çok yapışkan bir halde olan lastik karışımının, normal şartlarda çelik kordan ayrılması mümkün olmadığından, metalik kumaş ve karkas hurdaları yasal olmayan şekilde yakılarak, sadece içerdiği çelik geri kazanılmaktadır. Literatürde, bu tür hurdaların geri kazanılması hakkında herhangi bir çalışma mevcut değildir. Pratikte ise bu konuda bazı uygulamalara rastlanmaktadır.

Ayrıca lastik karışımları içinde, yanma sonucu çevreye önemli zararlar verecek emisyonlar oluşturan katkı maddeleri yer almaktadır. Zararlı emisyonlara örnek olarak kükürten kaynaklanan kükürt dioksitler, hızlandırıcılardan gelen azot oksitler ve poliaromatik hidrokarbonlar verilebilir.

5.1 Lastik Bileşimi ve Genel Özellikleri

Araç lastikleri karmaşık yapıda ve kauçuk esaslı malzemelerdir. Kauçuk; araç lastiği, teknikte kullanılan lastik malzemeler, hortum, conta, eldiven, çizme ve ayakkabı tabanı gibi ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Bu ürünler içinde araç lastiğinin %65'lik bir payı vardır. Ancak, tabii kauçuktan günümüzde pek az ürün imal edilmektedir. Petrolden elde edilen suni kauçuk kullanılmaktadır. Üründen istenilen özelliklere göre (materyalin özellikleri, dayanma, fiyat, vb.) tabii ve suni kauçuk çeşitli oranlarda ek ve dolgu maddesiyle karışım olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2001).

Avrupa'da kauçuk ilk defa 18. yüzyılda ortaya çıkmış ve silgi, yapışkan ve hortum yapımında kullanılmıştır. Materyalin ekonomik olması geçtiğimiz yüzyıl ortalarında Charles Goodyear tarafından "vulkanizasyon"un keşfi ile olmuştur. Kükürtle ısıtılınca yapışkan ve gevşek malzeme, sert ve elastik hale gelmektedir. Böylece araç tekerleklerini kaplayan ve birçok avantajı beraberinde getiren lastik üretimi mümkün olmuştur. Araç lastikleri önceleri dolgu, sonra da basınçlı hava içeren şekilde yapılmıştır. Lastikler genelde kauçuk yanında çelik tel, tekstil elyafı ve az miktarda karbon siyahı, yağ, reçine ve çinko oksit içermektedir.

5.1.1 Lastiğin kimyasal bileşimi

Yaklaşık olarak araba lastiklerinin %80'i ve kamyon lastiklerinin %75'i kauçuk bileşimidir. Kullanım esnasında yol ile lastik arasındaki sürtünme kuvvetleri nedeniyle lastikler aşınır, bu aşınmanın sonucu lastik kütlesi %10-20 azalır. Bu miktar oto lastikleri için yaklaşık 1 kg, kamyon lastikleri için yaklaşık 8-10 kg civarındadır.

Araç lastiklerinin bileşimi Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Araç lastikleri bileşimi

Malzeme	Otomobil Lastiği	Kamyon / Otobüs Lastiği
Kauçuk / Elastomer	% 47	% 45
Karbon siyahı / Silika	% 21,5	% 22
Metal	% 16,5	% 25
Tekstil	% 5,5	-
Çinko oksit	% 1	% 2
Kükürt	% 1	% 1
Katkı maddeleri	% 7,5	% 5

Lastikler kütlece %1,5 düzeyinde Çizelge 5.2’de listelenen bileşik ya da elementleri içerirler.

Çizelge 5.2 Lastik içindeki tehlikeli maddeler

Kimyasal Adı	Notlar	Miktar (kütlece %)
Bakır bileşikleri	Çelik takviye malzemeler (çelikkord) içinde alaşım şeklinde	~ % 0,02
Çinko bileşikleri	Çinko oksit, lastik ortamında	~ % 1
Kadmiyum	Çinko oksitte safsızlık olarak	~ % 0,001
Kurşun ve bileşikleri	Çinko oksitte safsızlık olarak	~ % 0,005
Katı asit veya asidik çözelti	Stearik asit (katı)	% 0,3
Organik halojen bileşikleri	Halobütil kauçuklar	Halojen miktarı % 0,10

5.1.2 Termal (Isısal) özellikleri

Araç lastiklerinin ısı değeri bileşenlerinden ötürü yüksektir. Bir lastiğin net ısı değeri 32-34 MJ/kg’dır. 1 ton lastik yaklaşık 1 ton iyi kalite kömüre veya 0,7 ton fuel oile

eşdeğerdir. Bu özelliği nedeniyle ülkemizde açık havada ve kireç ocaklarında kontrolsüz olarak yakılmaktadır. Bu durum önemli bir çevresel etki yaratmaktadır. Çizelge 5.3’de lastiklerden elde edilen yakıtın ve diğer yakıtların enerji içerikleri arasında kıyaslama yapılmıştır.

Çizelge 5.3 Yakıtların enerji içeriklerinin kıyaslanması

Yakıt	Cinsi	Isı içeriği (MJ / kg)
Gaz	Doğalgaz	46
LEY*	Lastikten elde edilen yakıt	32
Kömür	Kok kömürü	29
Kömür	Taş kömürü	24

*LEY lastikten elde edilen yakıt anlamında kullanılmıştır.

Lastiğin yanma ürünleri herhangi bir hidrokarbonun yanmasında olduğu gibi karbondioksit, su ve inert kalıntılardır. Lastikteki kükürt miktarı (yaklaşık %1), düşük kükürt içerikli kömür veya fuel oildeki kadardır. Bu nedenle yanma esnasında ancak diğer yakıtların yanması esnasında çıkan kadar kükürt dioksit çıkar.

Lastiğin tutuşması çok zordur, kendiliğinden tutuşma olasılığı yoktur. Harici herhangi bir tutuşma 330-350°C sıcaklıkta sürdürülebilir. Herhangi bir nedenle tutuşan lastik 650°C’de tamamen yanar ve kül ile cüruf bırakır. Lastiğin kendiliğinden tutuşma olasılığı çok düşük olmasına rağmen, herhangi bir nedenle başlayan lastik yangınlarının söndürülmesi çok zordur.

5.2 Lastiklerin Potansiyel Riskleri

5.2.1 Açık havada yakılmasından kaynaklanan risk

Atık lastikler, kimyasal olarak kararlı olmaları nedeniyle toksik etki göstermemelerine rağmen açık alanlarda kontrolsüz olarak yakılmaları sonucu hava, su ve toprak kirliliğine yol açarak çevre için önemli bir sorun teşkil ederler. Çünkü yanma esnasında siyah duman, uçucu organik bileşenler, dioksinler ve karbon monoksit, mono ve poliaromatik hidrokarbon (PAH) açığa çıkar. Fenoller, poliaromatik hidrokarbonlar, çinko ve demir içeren metaller yeraltı sularına ve nehirlere sızabilirler. Yangını kontrol etmede kullanılan su ya da yağmur suyu bu kirleticilerin toprağa geçmesine ya da civarındaki su kütlelerine akmasına neden olabilir. Ayrıca yanma kalıntıları flora ve fauna için zararlıdır.

5.2.2 Stok yığınlarından kaynaklanan risk

Atık lastik yığınları ve depoları, lastik boşluklarında yağmur suyunu tutarak, belirli iklim koşullarında hastalıkları insanlara taşıma riski olan sivrisinekler ve benzer böcekler için uygun ortam oluştururlar. Ayrıca stok yığınlarının potansiyel yangın tehlikesi vardır. Harici herhangi bir tutuşmayla büyük yangınlar çıkabilir.

5.3 Atık Lastiklerin Sınıflandırılması

Atık lastikleri üç ana başlık altında toplamak mümkündür:

- kullanılmış lastikler
- vulkanize olmuş atıklar
- vulkanize olmamış atıklar

5.3.1 Kullanılmış lastikler

Her yıl yaklaşık olarak Türkiye’de 100 000 ton, Avrupa’da 2 500 000 ton, dünyada ise toplam 16 000 000 ton lastik kullanım ömrünü tamamlamaktadır. Bu miktar, dünya yıllık katı atık miktarının %2’sini oluşturmaktadır. Bu lastiklerin ancak %25-30’u kaplanarak tekrar kullanılmaktadır. Geri kalan %65-70’i malzeme olarak geri kazanılmakta, yakılarak enerjilerinden yararlanılmakta ve yasal veya yasal olmayan yollarla depolanmaktadır. Kaplama işleminde ortaya çıkan sıyrılmış taban kısımları ise, vulkanize olmuş diğer atıklar sınıfında değerlendirilmektedir.

Şekil 5.1’de hurdaya ayrılan tüm lastikler, sıyrılmış taban kısmı atıkları ve taban kısmı sıyrılmış atık lastikler görülmektedir.



Şekil 5.1 Kullanılmış lastikler a. hurda lastik, b. sıyrılmış taban kısmı atığı, c. taban kısmı sıyrılmış atık

5.3.2 Vulkanize olmuş atıklar

Bu grupta, lastik fabrikalarının kalite kontrol bölümlerinden ve araştırma laboratuvarlarından çıkan atıklar, atık iç lastikler ve lastik pişirme torba hurdaları yer alır.

Yeni üretilen lastiklerin yüzeyinde, pişirme kalıplarındaki hatalardan kaynaklanan küçük çıkıntılar bulunabilir. Son ürün kalite kontrolü sırasında bu çıkıntılar, keskin bıçaklar yardımıyla sıyrılarak lastik yüzeyi temizlenir. Kırıntılar ise vulkanize olmuş atıklar sınıfında toplanır. Şekil 5.2’de son ürün kalite kontrol atıkları, pişirme torbası ve iç lastik hurdaları görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.2 Vulkanize olmuş atıklar: a. son ürün kalite kontrol atığı, b. iç lastik hurdası

Lastik fabrikalarının laboratuvarlarında hazırlanan karışımın vulkanizasyon sonrası özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan testler sırasında ortaya çıkan vulkanize olmuş atıklar da son ürün kalite kontrol atıkları ile birlikte depolanır.

5.3.3 Vulkanize olmamış atıklar

Hatalı karışım hurdaları:

Lastik üretiminde, lastiğin her bir katmanı için kullanılacak karışım, bu katmandan beklenen performansa ve pişme (vulkanizasyon) özelliğine bağlı olarak farklı formülasyonlarda hazırlanır. Karışımın hazırlanması esnasında, formülasyondaki veya karıştırıcı cihazlarda oluşan sıcaklık ve hız gibi süreç parametrelerindeki hatalardan dolayı, karışım tekrar kullanılmayacak hale gelebilir. Bu tür karışımlar, vulkanize olmuş

hurdalardan ayrı bir bölümde depolanır ve yarı vulkanize hurdalar sınıfında değerlendirilir.

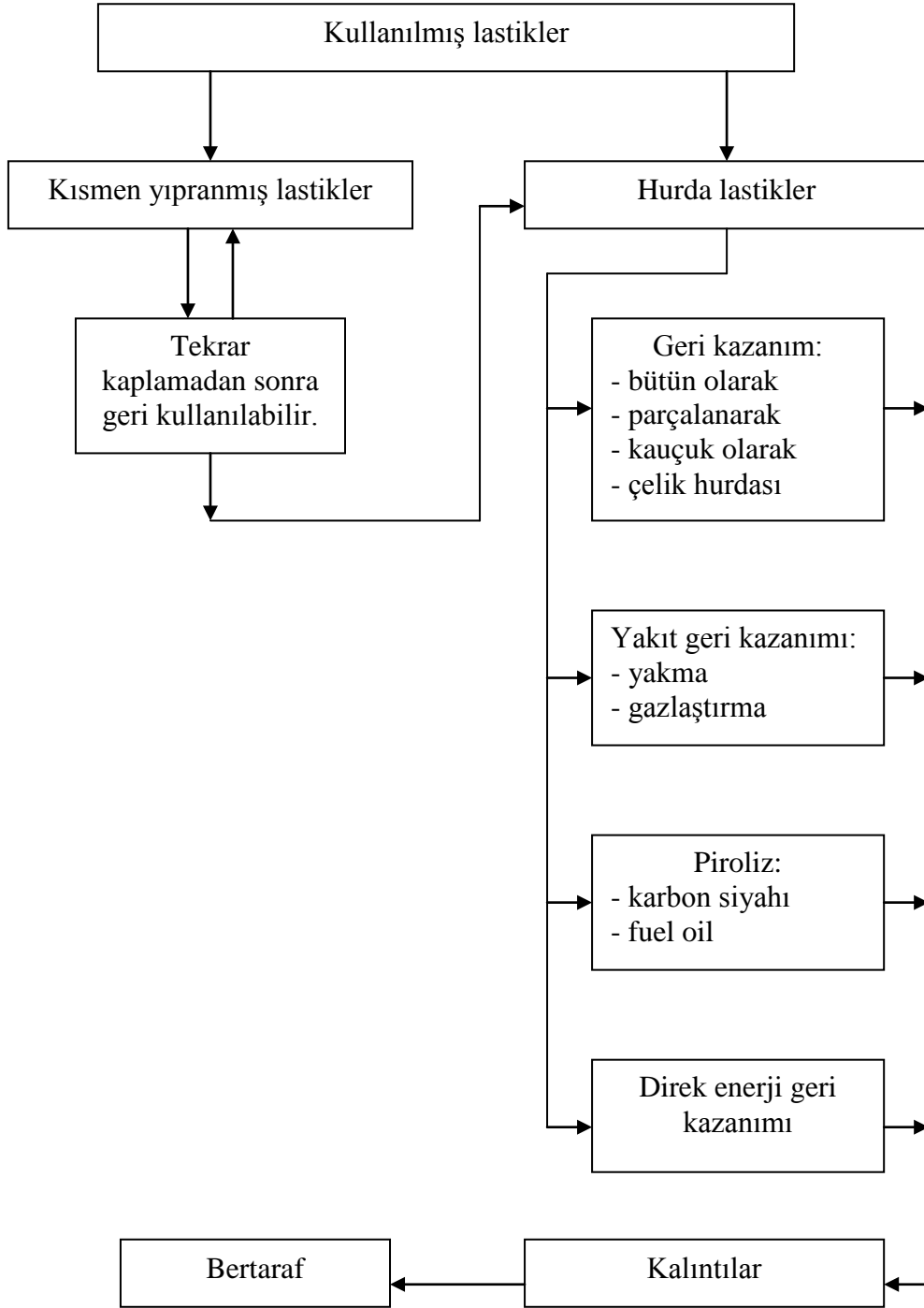
Takviye malzemeleri hurdaları:

Lastiğin gövde bölümünde, dayanımı artırmak amacıyla takviye malzemesi olarak kullanılan naylon, rayon, poliester ve çelik gibi mekanik dayanımı yüksek malzemelerin lastik karışımı ile kaplanması ile oluşturulan kat bezleri yer almaktadır. Oto lastiklerinde çoğunlukla naylon, rayon ve poliester ipliklerin kaplanması ile elde edilen ve tekstil kumaş adı verilen kat bezleri kullanılmaktadır. Kamyon ve otobüs lastikleri gibi yüksek yük dayanımı gerektiren lastiklerde ise naylon, rayon ve poliester yerine çelik tercih edilmektedir. Çelik kordların lastik karışımı ile kaplanması yoluyla elde edilen kat bezlerine metalik kumaş adı verilir.

Takviye malzemeleri, lastik konfeksiyon işleminde kullanılmadan önce, bir dizi kalite kontrol işlemine tabi tutulur. Uygun özelliklerde olmayan takviye malzemeleri, tekstil kumaşlar ve metalik kumaşlar ayrı ayrı olmak üzere hurdaya atılırlar.

5.4 Atık Lastiklerin Değerlendirilmesi

Bütün atıkların olduğu gibi, lastik sanayi atıklarının da öncelikle kaynağında azaltılması arzu edilir. Bu atık grubunun en büyük bölümünü kullanılmış lastikler oluşturmaktadır. Eğer belirli koşulları sağlıyorsa, kullanılmış lastiklerin kaplanarak tekrar kullanılması en etkin azaltma yöntemidir. Bununla birlikte, kaplanabilmesi için gerekli koşulları sağlamıyorsa, başka geri kazanım tekniklerinin uygulanması yoluna gidilmelidir. Şekil 5.3'de kullanılmış lastiğin geçirdiği evreler görülmektedir.



Şekil 5.3 Kullanılmış lastiğin geçirdiği evreler

5.4.1 Kaplama

Kullanılmış lastiklerin yeniden kullanımı için en verimli yöntem kaplamadır. Kaplama, özelliklerini kaybetmeyen lastikler üzerine taban desenlerinin yeniden işlenmesi demektir. Kaplama lastik kullanımını artırır ve lastik ömrünü pratik olarak uzatır.

Lastiğin aşınma derecesini belirtmek üzere taban diş derinliği (TWI, Tread Wear Index) kavramı tanımlanmıştır. TWI, lastik taban bölgesinde bulunan bir dişin en dış noktasının diş tabanına olan uzaklığı olarak tanımlanır. Kullanılmış bir otomobil lastiğinin TWI değeri 1,6 mm'den büyükse ve gövde bölümünde herhangi bir hasar yoksa, lastik kaplanarak tekrar kullanılabilir. Eğer lastiğin kullanıldığı araç 3,5 ton'dan ağır ise TWI limiti 1 mm'dir. Bu durumda, kısmen aşınmış olan taban bölümü lastik gövdesinden keskin bıçaklar yardımıyla sıyrıldıktan sonra, bir kereye mahsus olmak üzere, gövde kısmı yeni bir taban ile kaplanabilir.

Kaplama yapılabilmesi için lastiğin sadece sırt ve yanak tabakasının aşınmış olmaması gerekir. Yanakta ya da sırtta yarık, çatlak gibi özürleri bulunan lastikler kaplanmaz. Kaplanacak lastiğin kaplama işleminden önce temizlenmesi gerekir. Sırt bölgesi, kord bezine birkaç mm kalıncaya kadar tornalanarak sırtta kalan kauçuk tabakası alınır. Sırtın pürüzsüz olmasını sağlamak amacıyla da spiral türü tezgahlarda düzleştirilir.

Yeni taban gövdeye sıcak yöntem ve soğuk yöntem olmak üzere iki şekilde birleştirilebilir. Sıcak yöntemde, yeni lastik yapımında kullanılan teknik uygulanır. Eski gövde ve hazırlanan yeni taban karışımı, aralarına sürülen ve hızla vulkanize olabilen bir bağlayıcı vasıtasıyla birbirlerine yapıştırıldıktan sonra birlikte tekrar vulkanize edilirler.

Lastik kaplama sanayinin başlangıcından bu yana uygulanmakta olan sıcak kaplama tekniğinin bazı sakıncaları ortaya çıkmıştır. Bunlar;

- yenilenen kauçuk tabakasının kalıplarda pişirilmesi sırasında, lastiğin yenilenmeyen kısmına yani karkasına da yüksek ısı verilmekte, bu ısı da karkası zayıflatıcı ve tahrip edici bir etki yapmaktadır.
- kalıpta yapılan pişirme işlemi sırasında her ayrı lastik ebadı ve deseni için ayrı kalıp kullanılmakta, bu ise büyük ölçüde kalıp yatırımı gerektirmektedir.
- lastik sanayinde belli standardizasyon olması nedeniyle aynı ebat lastiklerde bile markalara göre boyut farklılıkları ortaya çıkmaktadır.

Bunun sonucu olarak özellikle her bir ebat ve desen ile profil ve her marka lastik için kalıp bulundurulması ekonomik olmadığından aynı ebattaki değişik marka lastikler tek bir kalıpta pişirilmektedir. Bu işlem sırasında yapı olarak kalıba göre küçük olan karkaslar genişletilerek, büyük lastikler ise sıkıştırılarak deforme edilmektedir. Bu deformasyon karkasın yapısını oluşturan kord bezi katlarının zayıflamasına neden olur.

Sıcak kaplama tekniğinin bu sakıncaları soğuk kaplama tekniğinin doğmasına neden olmuştur. Bu yöntemde göre, taban bölümü karışıma çekme (ekstrüzyon) yolu ile istenilen şekil verilerek hazırlanır ve bir ön vulkanizasyon işlemine tabi tutulur. Daha sonra gövdeye, sıcak yöntemde göre daha düşük sıcaklık ve basınç uygulanarak yapıştırılır.

Yeni bir lastiğin üretiminde ortalama 4,8 kg lastik karışımı kullanılırken, kaplama işleminde sadece 2-3 kg yeni karışım ilavesi ile, aynı performansı sağlayabilecek bir lastik elde etmek mümkündür. Böylece %35-60 oranında malzeme tasarrufu yapılmış olur.

Kaplama işleminin en yaygın olarak kullanıldığı alanlar çok sık aralıklarla değiştirilen uçak lastikleri ve genellikle zor şartlarda kullanılmayan kamu araçları lastikleridir.

5.4.2 Geri kazanım

Kullanılmış lastiklerin değerlendirilmesi için ekonomik ve endüstriyel koşullara bağlı olarak dört yöntem kullanılır.

- yeniden kullanım
- malzeme geri kazanımı
- enerji kazanımı
- depolama

5.4.2.1 Yeniden kullanım

Birçok lastik üzerindeki tırtıkları aşınmadan atılmaktadır. Bunlar bir lastik deposunda toplanıp kullanılmış lastik piyasasında tekrar satışa sunulabilir. Kullanılmış ve tekrar satılabilecek lastiklerin ayrılması, depolama sahasına giden lastik oranını %5-10 arasında azaltmaktadır. Kullanımı sona ermiş lastikler kesilmiş ya da bütün olarak çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler. Örneğin; bütün lastikler sıkça sahil koruma projelerinde kullanılırlar. Bütün lastikler ile yapay kayalıkların, erozyon bariyerlerinin, deniz duvarlarının ve dalga kıranların yaratılmasında büyük başarılar elde edilmiştir. Hem deniz hem de tatlı su limanlarında lastikler bot siperleri gibi kullanılmaktadır. Kullanılmış lastiklerin bu şekilde yeniden kullanımı ekonomik bir yoldur.



Şekil 5.4 Atık lastiklerin yeniden kullanımı

Kullanılmış lastiklerin bütün, kesilmiş ya da kalıba sokulmuş olarak bazı kullanım alanları şu şekilde sıralanır:

- İnşaat mühendisliği uygulamalarında (otoyollarda emniyet bariyeri, ses tutucu bariyer vb.)
- Limanlarda bariyer ve dalgakıran yapımında
- İnşaat temellerinde yalıtım malzemesi ve yol dolgularında
- Eğimli arazilerde teras yapımında
- Depolama alanlarının yapımında kaplama malzemesi olarak
- Spor alanlarında, tartan pist, tenis kortu vb.
- Termoplastik ve lastik karışımlarında

5.4.2.2 Malzeme geri kazanımı

Uygulanan bütün fiziksel geri kazanım yöntemlerinin ortak noktası, atığa dışarıdan herhangi bir fiziksel etki yapılmasıyla boyutunun küçültülmesi ve içerdiği çapraz bağlara zarar verilmesidir. Bütün geri kazanım yöntemlerinde sadece çapraz bağlara değil, ana zincirdeki C-C bağlarına da bir miktar zarar verileceğinden, geri kazanım ürününün özelliklerinin, başlangıçtaki malzemenin özelliklerine kıyasla daha kötü olması sonucu da kaçınılmazdır. Yöntemin uygulanabilir olup olmadığına, üründen beklenen özellikler ve geri kazanım işleminin maliyeti analiz edilerek karar verilir.

5.4.2.2.1 Parçalama

Kullanılmış lastiklerin en çevresel kullanım yolu tekrar kaplama olsa da, lastikler hurda haline geldiğinde atılmaları gerekir. Sonuçta, lastiklerin uygun bir yönetim sistemi ile bertaraf edilmesi zorunludur. Bir alternatif, diğer prosesler için lastiklerin parçalanarak kauçuk kırıntısı haline getirilmesidir.

Lastikler bir parçalayıcıdan geçirilir ve çoğu durumda çelik ve tekstil çıkarılmaz, ama malzeme ayırımını içeren ek bir proses gerekebilir. Hurda lastiklerin düzenli depolama

sahalarında depolanmasına izin veren ülkeler çoğunlukla, boşluk alan ihtiyaçlarını en aza indirmek ve depo sahasının üstünün kapatılmasıyla lastiklerin yüzeye doğru yükselme potansiyellerini azaltmak için lastiklerin parçalanmış olmasını istemektedirler. Lastik parçası bazı uygulamalarda yakma için ikincil bir yakıt olarak kullanılır. Parçalama aynı zamanda tüm lastiğin öğütme ve granüle etme işlemleri için ilk adım olabilir.

5.4.2.2 Granüle etme (mekanik yöntem)

Bu yöntem, bütün haldeki atık lastiklerin 20 µm çapında granüllere kadar öğütülmesi işlemlerinin tümünü kapsar. Avrupa Standardizasyon Merkezi (CEN) iş anlaşmasına göre, atık lastiklerin öğütülmesi sonucu elde edilen ürünler, boylarına göre sınıflandırılmıştır. Buna göre 300 mm'den büyük ürünlere parçalanmış ürün, 300-400 mm boyutuna kadar olanlara dilimlenmiş ürün, 50-10 mm boyutundakilere kırıntı ürün, 40-0 mm boyutundakilere ise lastik tozu adı verilir.

Bu yöntemde ilk önce atık lastiklerin jantları bir hidrolik pres yardımıyla sökülür. Jantları ayrılmış olan lastikler, dilimleyiciye alınarak kaba parçalara dilimlenir. Bu hali ile atıklar, enerji elde etmek üzere yakma işlemleri için uygun boyuttadırlar. Dilimlenen lastikler, daha küçük parçalara ayırmak için ilk önce kaba bir öğütücüye alınır. Bu öğütücü, zıt yönde ve silindirleri üzerinde bıçaklar bulunan iki silindirli bir öğütücüdür. Öğütülen ürün içindeki tekstil safsızlıklarının büyük bir kısmı hava üflenmesi yolu ile, çelik safsızlıklarının büyük bir kısmı ise mıknaştırma yolu ile giderilir. Üflenmiş hava içerisinde kalan tekstil ve beraberinde bir miktar lastik kalıntıları çamur halinde depo sahalarının nötralizasyonunda kullanılır. Çelik ve beraberinde taşıdığı bir miktar lastik kalıntıları ise ilk önce yakılarak lastiğin enerjisi geri kazanılır, geriye kalan çelik ise ayrıca değerlendirilir.

Kaba öğütme adımında elde edilen ürün daha sonra 0-40 mm boyutundaki ince ürünlere öğütülmek üzere ayrı bir öğütme sistemine alınır. Burada elde edilen ürünlerin tane boyutları bir elek sistemi vasıtasıyla kontrol edilir. Bu aşamada ayrıca kalan tekstil,

çelik, cam ve küçük taş safsızlıkları da eleme yolu ile giderilir. Öğütme sisteminin her aşamasından çıkan ince toz emisyonları, bir hava filtresi ile kontrol edilir.

Bu yöntemle geri kazanım en yaygın olarak uygulanan tekniktir. Farklı boyutlardaki lastik granüllerinden imal edilen ürünlerin kullanıldığı alanlar: kauçuk endüstrisindeki çeşitli uygulamalar için karışım malzemesi, kapalı ve açık spor sahaları için yüzey ve yer döşemesinde dolgu malzemesi, çatı malzemeleri, yapay spor çimi altı, sürtünme malzemesinde bileşen, çocuk oyun alanları ve cadde bariyerleridir.

5.4.2.2.3 Termomekanik yöntem

Bu yöntemle geri kazanımda lastik kırıntıları, iki silindirli bir karıştırıcı içinde ezilir. Ezilme sırasında sürtünme nedeniyle ısınma meydana gelir. Mekanik etkinin ve ısınmanın yardımıyla malzeme yumuşar ve kısmen devulkanize olur. Yumuşayan kısım dar bir silindir aralığından geçer, henüz yumuşamamış ve bağ yapısı bozulmamış olan kısım ise geçemez. Bu işleme devam edilerek kısmen devulkanize olmuş malzeme, rejenere lastik olarak geri kazanılır. Bu işlem ayrıca karışıma bazı devulkanizasyon yağları da ilave edilerek yapılabilir. Bu durumda verim daha yüksektir.

Başlangıçtaki malzemenin özelliklerine daha yakın bir ürün elde etmek için ise vulkanize olmuş atık, bir çözücü içerisinde ısıtılarak şişirilir ve daha sonra silindirden geçirilir.

5.4.2.2.4 Mikrodalga tekniği

Mikrodalga tekniğinde, vulkanize olmuş atıktaki C-S ve S-S bağlarını parçalamak üzere, belirli frekansta ve belirli enerji düzeyinde mikrodalga uygulanır. Bu dalgaların enerjisi, C-C ana zincirine zarar vermeyecek düzeydedir.

Mikrodalga tekniğinin uygulanabilmesi için atığın polar yapıdaki kauçuk türlerinden oluşması gerekmektedir. Bu nedenle etilen-propilen dien terpolimeri (EPDM) hortumlar, butil hortumlar ve ağırlıklı olarak doğal kauçuktan (NR) oluşan lastik taban bölümü atıkları mikrodalga tekniği ile verimli bir şekilde geri kazanılabilmektedir. Geri kazanım ürünleri, yeni hazırlanan karışımlara belirli oranlarda karıştırılarak birlikte tekrar vulkanize edilebilir. Bu yolla daha ucuza elde edilen vulkanize edilmiş ürünler, başlangıçtaki ürüne oldukça yakın özellikler göstermektedir.

Uygun yapıdaki vulkanize olmuş atıkların devulkanizasyonu için gereken mikrodalgalar, 260°C'nin üzerinde bir ısı enerjisi oluşumuna neden olmaktadır. Isıtılan ürün, çekme makinesi (ekstruder) yardımıyla işlenebilmektedir.

5.4.2.2.5 Ultrasonik yöntem

Ultrasonik yöntemde de mikrodalga tekniğinde olduğu gibi vulkanize lastik atıkların C-S ve S-S bağlarını kırarak, başlangıçtaki lastik karışımına yakın özelliklere sahip bir ürün elde etmek üzere dışarıdan bir enerji verilmesi esastır. Ultrasonik yöntemin mikrodalga tekniğine göre en önemli üstünlüğü polar olmayan kauçuk türlerinden oluşan atıklara da uygulanabilmesidir.

Ultrasonik enerji yolu ile oluşturulan ultrasonik alan, çeşitli genliklerde ve yüksek frekanslarda titreşimler yaratarak, molekül yapısında parçalanmaya neden olur. Bu özellikten yararlanılarak atık yapısındaki çapraz bağlar parçalanabilir.

Ultrasonik devulkanizasyon, devulkanize edilecek atığın türüne bağlı olarak farklı şekillerde tasarlanmış plastik çekme makinelerinde (ekstruder) gerçekleştirilir. 120°C'de sabit vida sıcaklığında yumuşatılan atık, ultrasonik enerjinin uygulandığı odadan geçirilerek devulkanize edilir.

5.4.2.2.6 Kriyojenik öğütme

Kriyojenik yöntemde, mümkün olduğu kadar küçük parçalara ayrılmış atık ilk önce sıvı azot içerisinde camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa (-60°C ve -90°C aralığına) kadar soğutulur ve kırılған hale getirilir. Daha sonra yine sıvı azot ile soğutulan bir silindir sisteminde öğütülerek toz halde geri kazanılır. Bu yöntemle, tanecik boyutu 388-20 µm aralığında olan ürünler elde etmek mümkündür. Tanecik boyutu, sıvı azota daldırma süresi ile kontrol edilir. Ürün, silindir çıkışındaki bir elek sistemi yardımıyla tanecik boyutlarına göre ayrılır.

Kriyojenik yöntemde 1 kg lastiği öğütmek için yaklaşık 0,9 kg sıvı azot gereklidir ve diğer öğütme ile geri kazanım yöntemlerine kıyasla çok pahalı bir yöntemdir. Fakat, toz halde ürün kalitesi açısından oldukça üstündür. Kriyojenik yöntem ile elde edilen taneciklerin yüzey düzgünlüğü nedeniyle, maliyet düşürücü olarak içinde kullanıldığı yeni karışımların işlenmesi sırasında, vulkanize olmamış lastik içinde hava kabarcığı oluşumu gibi önemli bir problemi önlemesi nedeniyle de oldukça faydalıdır. Ayrıca son ürünün mekanik özelliklerine olumsuz yönde etkisi, diğer öğütülmüş atıklara kıyasla çok daha azdır. Yüzeyi aktive edilerek, takviye edici dolgu maddesi olarak kullanılan rejenere lastiğin üretiminde de kriyojenik işlem ürünleri tercih edilmektedir.

Kriyojenik yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en önemli üstünlüğü, atığın beraberinde taşıdığı çelik gibi safsızlıklarında öğütme sonrasında çok ince halde iken, mıknatıslandırma gibi işlemlerle, oldukça verimli bir şekilde ayrılabilmesidir.

Kriyojenik öğütme ile geri kazanım ürünlerinin %70-75'lik ilk hali ile, devulkanize edildikten sonra veya çeşitli değişikliklere uğratıldıktan sonra lastik karışımlarına katılmakta, geri kalan kısmı ise asfalt uygulamaları başta olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

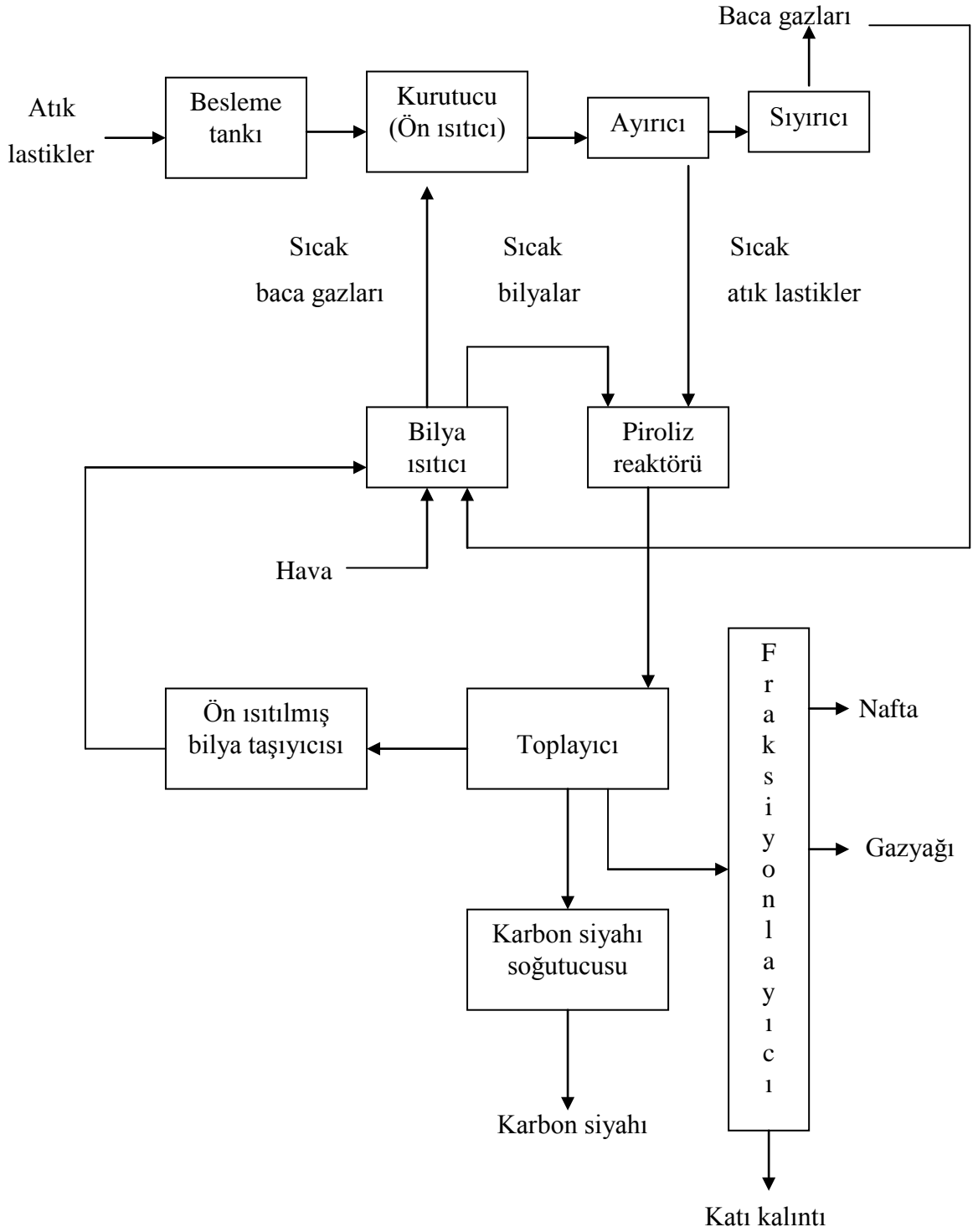
5.4.2.2.7 Piroliz

Piroliz organik bileşiklerin oksijensiz ortamda ısıtılması ile ısıl bozunmaya uğratılması işlemidir. Isı ile lastiklerin organik kimyasal bağları kırılır, böylece inert atmosferde lastikler düşük moleküllü ürünlere bozunur. Kullanılmış lastiklerin pirolizi ile oluşan ürünler karbon siyahı, gaz, çelik ve yağdır. Piroliz sonucu oluşan yağ yakıt olarak, karbon ise güçlendirici dolgu malzemesi ya da aktif karbon olarak kullanılabilir.

Piroliz işlemi, piroliz reaktöründe ard arda meydana gelen tepkimeler yoluyla gerçekleşir. Piroliz reaktörü, içinde çok sayıda seramik bilyalar bulunan ve dönen bir tamburdan oluşur. Başlangıçta organik malzeme ısıl parçalanmaya uğratılmak üzere piroliz reaktörüne beslenir. Parçalanma sonucunda, uçucu faz ve katı kalıntı fazı olmak üzere iki faza ayrılır. Uçucu faz, istenirse kısmen yoğunlaştırılarak sıvı ve gaz olarak iki fraksiyona ayrılır. Temel piroliz ürünleri şunlardır:

- çoğunluğu hidrojen, metan ve karbon oksitlerden oluşan gaz fraksiyon,
- su ve katrandan oluşan sıvı fraksiyon,
- artık kok ve küllerden (metaller, oksitler ve inert maddeler) oluşan katı fraksiyon.

Piroliz verimi ve oluşan üç fraksiyonun miktar ve bileşimleri sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, alıkonma süresi ve beslemenin tane boyutu gibi süreç parametrelerine bağlıdır. Örneğin, çalışma sıcaklığı yükseldikçe ürün gaz fraksiyonunun miktarı artarken katı kalıntı miktarı azalır. Bunun yanı sıra gaz ve yağın bileşimi de değişiklik gösterir. Piroliz uygulamaları, çoğunlukla yüksek miktarda karbon siyahı elde etmek amacıyla yapılır. Bunun en bilinen örneği Tosco-II yöntemidir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Tosco-II yöntemi akım şeması

Tosco-II yönteminde atık lastikler, 480-549°C'lerde piroliz edilmektedir. Elde edilen yağ buharı bir fraksiyonlayıcıda yoğunlaştırılarak kazanılmakta ve sıvı yakıt (fuel oil) olarak kullanılmaktadır. Gaz, seramik bilyaları ısıtmak üzere direk olarak yakılmaktadır. Karbon siyahı ise çelik ve diğer kirleticilerden ayrıldıktan sonra, pellet haline getirilerek kullanıma hazırlanmaktadır. Elde edilen karbon siyahının takviye edici özelliği düşük olduğundan sadece dolgu maddesi olarak kullanılması uygundur.

Piroliz esnasında üretilen yağ, ayrıca benzen, toluen, ksilen ve limonen gibi değerli kimyasal bileşikler de içerir. Bunlar özellikle lastik ve tarım ilacı endüstrilerinde kullanılan kimyasallardır.

Tosco-II yöntemi ile çalışan bir pilot tesiste günde 13,5 ton atık lastik piroliz edilerek, 0,5-0,6 m³ yağ, 1270-1540 kg karbon siyahı ve 190-220 kg çelik elde edilmektedir.

5.4.2.3 Enerji geri kazanımı

Kullanılmış lastikler, alternatif fosil olmayan ek yakıtın yerine geçerler. Kullanılmış lastikler kömürden elde edilen aynı ısı enerjisini temin ederler. Lastiğin yaklaşık %80'i karbondur ve ısı değeri 32-34 MJ/kg'dır. Bu veriler, atık lastiklerin kömürden 1,5 kat daha iyi bir yakıt olduğunu göstermektedir. Bu nedenlerle, aynı enerjiyi elde etmek için kömürden %20 daha az lastik yakılması yeterlidir. Ayrıca, kömüre kıyasla daha ucuz bir enerji kaynağı kullanılmış olacaktır.

Çizelge 5.4'de alışılmış yöntemlerle (kömür, sıvı yakıt ve doğalgaz yakarak) enerji üreten tesislerin emisyon değerleri yer almaktadır. Bu değerler, 1 GJ enerji elde etmek için belirtilen yakıtın yakılması sonucu oluşan emisyon değerleridir.

Çizelge 5.4 Farklı yakıtlar yakılarak elde edilen emisyon değerleri

Kirletici	Lastik (g/GJ)	Doğalgaz (g/GJ)	Sıvı yakıt (fuel oil) (g/GJ)	Kömür (g/GJ)
Kükürt dioksit	350	0	590	940
Azot oksitleri	150	65	140	270

Çizelgeden de görüldüğü gibi, sabit miktarda enerji elde etmek üzere atık lastik yakıldığında oluşan azot oksitleri emisyon değeri, sıvı yakıt (fuel oil) yakıldığında oluşan değerler ile yaklaşık olarak aynı, kükürt dioksit emisyon değeri ise çok daha azdır. Böylece, atık lastik yakılarak hava kirliliğine olumsuz etkilerin azaltılmasının mümkün olduğu söylenebilir.

Atık lastikler, çimento fırınlarında kömür ve sıvı yakıtlara ilave veya alternatif bir yakıt olarak kullanılabilir. Fırındaki yüksek işletme sıcaklığı lastiklerin tam yanmasına ve fırın çalışmasını kötü bir şekilde etkilemeden çelik kordlarının oksidasyonuna olanak verir. Bu yüzden çelik takviyesinin çıkarılmasına gerek duyulmaz.

Otomobil lastikleri %15, kamyon lastikleri ise %25 civarında çelik içermektedir. Çimento fırınında, yüksek sıcaklık ve oksijen etkisi ile bütün organik bileşikler tamamen yanar ve mevcut çelik de yükseltgenir. Yükseltgenen çelik, çimentonun hammadde reçetesinde yer alan demirin yerini alabilir.

Çimento fırınlarında atık lastik yakmanın bir diğer üstünlüğü, çoğu kömür türünden çok daha az miktarda kükürt içermesi ve çimento hammaddelerinden biri olan demiri, çelik formunda beraberinde taşımasıdır. Çimento üretiminde kullanılan kömürler minimum %1,5 kükürt içermektedir. Atık lastiklerde ise %1-1,5 aralığında kükürt bulunmaktadır. Bu, yakma sonucu oluşacak kükürt dioksit emisyonunu azaltıcı bir etken olduğundan önemli bir üstünlüktür.

Çimento üretiminde maliyetin %30-40'ını enerji giderleri oluşturmaktadır. Bu durum, çimento endüstrisini atık lastikler, atık kağıtlar, kullanılmış yağ ve çözücüler gibi alternatif enerji kaynaklarını araştırmaya zorlamıştır. Çimento fırınlarında halen kullanılmakta olan temel yakıt kömürdür.

Atık lastiklerin yakılarak enerjilerinin geri kazanılmasında diğer bir uygulama; yakma tesislerinde yakılarak elektrik enerjisi elde edilmesidir. Yakıt maliyetlerini en aza indirmek için bazı elektrik gücü tesisleri kullanılmış lastikleri yakmaya göre dizayn edilmiştir. Yakma sırasında, lastikler hareketli bir ızgara üzerinde yanarak ilerler. Bu durum lastiklerin aşağısından ve yukarisından hava akışını sağlar bu da ızgarayı soğuk tutarak yanmaya yardım eder. Izgara cüruf ve külün, saha dışına çıkması için hunilerden taşıyıcı sisteme geçmesine olanak verir. Her yakıcının kendi kazanı vardır. Kazan, buhar türbün jeneratörünü çalıştırmak için buhar üretir.

5.4.2.4 Depolama

Bilinen en eski ve en ilkel bertaraf yöntemidir. Fakat uygun şartlarda depolama alanlarının daralması, atığın depolama alanına taşınma maliyetinin yüksek olması, önemli bir ekonomik kaynağın değerlendirilmeksizin bekletiliyor olması ve depolanan atıkların gelecekte çevre kirliliğine olumsuz etkilerinin olması gibi nedenlerle depolama, günümüzde terk edilmek eğiliminde olan bir yöntemdir.

Düzenli depolama, diğer yöntemlerin uygulanmadığı durumlarda en son başvurulması gereken yöntemdir. Depolama sahasına kullanılmış lastiklerin boşatılması sadece, malzeme ve enerji geri kazanım için diğer çözümlerin uygulanamayacağı durumlarda tavsiye edilir. Bazı ülkelerde kullanılmış lastiklerin sahada depolanması yasaklanmıştır.

Avrupa Birliği ülkelerinde, atık lastiklerin %35'i halen depolanmaktadır. Depolama, ancak Avrupa Çevre Komisyonu tarafından verilen lisansa sahip kuruluşlar tarafından yapılabilmektedir. 1999 yılında komisyon tarafından alınan karara göre, 2003 yılı itibariyle atık lastiklerin bütün halde depolanması yasaklanmıştır. 2006 yılı itibariyle ise

dilimlenerek dahi atık lastik depolanamamaktadır. 2006 yılından sonra atık lastiklerin depolanması kesinlikle yasaklandığından son yıllarda geri kazanımla ilgili çalışmalar artmıştır.

Lastik üretiminin karışım hazırlama aşamasında lastik karışımına hızlandırıcılar, stabilizatörler, plastikleştiriciler gibi çok sayıda katkı maddesi karıştırılmaktadır. Atık lastiklerin depo sahalarında beklemesi sırasında bu çok küçük moleküllerden oluşan katkı maddeleri zamanla atık yüzeyine oradan da ortama difüze olmaktadır. Bu durum hem hava ve su kirliliğine yol açmakta hem de topraktaki yararlı bakterileri öldürmektedir. Ayrıca depolama alanları büyük bir yangın riski taşımakta ve atık lastiklerin iç kısımlarında yağmur sularının birikmesine izin vermesi ve böylece sivrisineklerin üremesine uygun bir ortam oluşturması nedeni ile çevreye zararlı olmaktadır.

Dağlık bölgelerde toprak kaymasını önlemek amacıyla, atık lastiklerin uygun şekillerde depolandığı bilinmektedir. Ayrıca, dilimlendikten sonra yığın yüzeyi düzgünleştirilerek tabaka haline getirilen atıklar, yollarda gürültü önleyici olarak da kullanılmaktadır.

Depolama sahası olarak insan yaşamının olmadığı adalar, deniz ve okyanus dipleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, bu tür bir depolama işleminin su altı yaşamını kötü yönde etkilemediği yapılan geniş araştırmalar sonucu kanıtlanmış olmasına rağmen, gelecekte ne gibi etkilerinin olabileceği bugünden kesin olarak söylenememektedir.



Şekil 5.6 Atık lastiklerin depolama şekli

Hurda lastiklerin stoklanması taşıma, yerleştirme ve yangın önlenmesi gibi yatırımlar gerektirir. Doğru yapılan bir kontrol ile hurda lastikleri stoklama sadece kullanılmış lastikler bir geri kazanım işlemine götürülmeden önce geçici olarak uygulanabilir.

5.4.2.5 Atık lastiklerin değerlendirilmesi için yeni yöntemler

Biyolojik yöntemle devulkanizasyon:

Vulkanize olmuş atıkların biyolojik yöntemle devulkanizasyonu, son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu yöntemle C-S ve S-S bağlarının mikroorganizmalar tarafından seçimli olarak parçalanması hedeflenir. Bulunan bütün organizmalar çapraz bağları parçalamada çok daha etkin olmasına rağmen, henüz C-C ana zincirine zarar vermeksizin devulkanizasyonu gerçekleştiren bir mikroorganizma türü keşfedilememiştir.

Romine vd. tarafından 1998 yılında yapılan bir çalışmada, ilk önce kükürdü parçalamada kullanılabilecek en etkili mikroorganizma türü araştırılmış ve sonuçta bu amaçla “sulfobus asidokaldaryus” adında bir mikroorganizmanın kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür. Kükürt kaynağı olarak 74 µm tanecik çapında öğütülmüş atık lastik kullanılmıştır. Atık, 0-10 gün boyunca mikroorganizma etkisine maruz bırakılmış ve spektroskopik incelemeler sonucunda, optimum devulkanizasyonun 2-3

gün içerisinde gerçekteştiği gözlenmiştir. İşlem esnasında, vulkanize lastikteki bağlı kükürdün büyük bir bölümünün parçalanıp yükseltgendikten sonra SO_4^{-2} iyonları haline dönüştüğü görülmüştür.

Başlangıçtaki öğütölmüş atık ve devulkanizasyon ürünü ayrı ayrı yeni hazırlanan lastik karışımına karıştırılmıştır. Hazırlanan örnek karışımların ve bu karışımlardan elde edilen vulkanize olmuş ürünlerin reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, biyolojik yöntemle devulkanize edilen atıktan elde edilen ürünün özelliklerinin, ham atıkla elde edilene göre çok daha iyi olduğunu göstermiştir.

Gazlaştırma:

Atık lastikler, yaklaşık %85 karbon ve çok az oksijen içermeleri nedeniyle, su gazı tepkimesi ile gaz yakıtlara dönüştürülebilir. Ayrıca bu yolla, polietilen teraftalat (PET) atıkları da atık lastiklerle beraber işlendikten sonra yakılarak elektrik üretiminde kullanılabilir.

Matsunami vd. (1999), PET ve lastik atıklarını birlikte gazlaştırarak H/C oranı yüksek, daha temiz yakıtlara dönüştürebilmek üzere bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta (1100°C) ZnO katalizörü kullanılarak infrared fırınında atık numunelerin gazlaştırılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Akışkan yatakta yakma:

Sharma vd. (2000)'nin yaptığı çalışmalarda öğütölmüş atıklar, atığın sürekli olarak hava içinde süspansiyon halinde bulunduğu akışkan yataklı bir fırında yakılmıştır. Bu sistemde baca gazları, fırın çıkışında bir toz tutucusuna alınır. Burada ince toz haldeki tanecikler tutularak, atmosfere çıkışları engellenir. Yanma sonucu oluşan kül ise sistemin alt bölümünden alınır. Üretilen kızgın buhar gaz tribünlerine alınır ve elektrik üretiminde kullanılır.

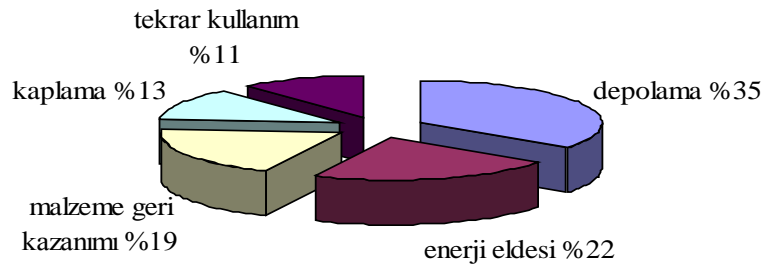
Akışkan yatakta yakmanın en önemli üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

- sistem, elastomerik atıklarla birlikte endüstriyel çamurların da yakılmasına olanak sağlar.
- yanma odasında düzgün sıcaklık dağılımı sayesinde NO_x gibi zararlı emüsyonların çok düşük seviyelerde tutulmasına olanak sağlar.
- yüksek yanma verimi elde edilebilir.

Yukarıdaki değerlendirmelerin ışığında atık lastiklerin akışkan yatakta yakılmasının oldukça üstün olduğu görülmektedir. Buna rağmen, yüksek işletme maliyeti ve atığın ön işleme tabi tutulması gerekliliği gibi nedenlerle henüz ticari boyutta uygulanmamaktadır.

5.5 Mevcut Durum

Avrupa Birliği üye ülkelerinde son yıllara ait verilere göre, atık lastiklerin mevcut bertaraf ve değerlendirme yöntemleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, Avrupa’da mevcut durum depolamayı azaltma, kaplamayı, malzeme olarak geri kazanımı ve enerji eldesini artırma eğilimindedir.

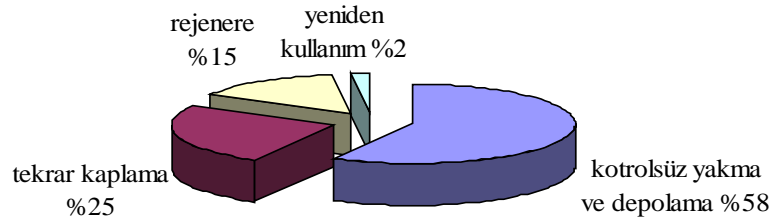


Şekil 5.7 Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri

Ülkemizde kullanılmış lastikler çeşitli yollarla değerlendirilmektedir:

- iskele siperleri, cadde bariyerleri, koltuk ve sandalye alt malzemesi, ayakkabı tabanı ve taşıma kabı gibi alanlarda yeniden kullanılmaktadır.
- az yıpranmış olanları tekrar kaplanmaktadır.
- rejenere kauçuk imalatıyla malzeme geri kazanılmaktadır.
- birçok bölgede kontrolsüz bir şekilde yakıt olarak kullanılmakta ve düzensiz depolamaya gidilmektedir.

Bu değerlendirme yöntemlerinin son yıllara ait dağılım yüzdeleri Şekil 5.8’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, diğer yöntemlere kıyasla daha az tercih edilen depolama yöntemi en fazla yüzdeye sahiptir.



Şekil 5.8 Türkiye’de atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri

5.6 Geri Kazanılmış Lastiklerin Kullanım Alanları

Kullanılmış lastiklerin ufak bir kısmı liman ve iskelelerde, deniz taşıtlarının yanışması esnasındaki çarpmalardan kaynaklanan sarsıntıları azaltmak amacıyla kullanılır. Dağlık bölgelerde toprağı düzgünleştirmek ve takviyelendirmek yolu ile toprak kaymalarını önlemek amacıyla da yine atık lastikler, bütün veya dilimlenmiş olarak kullanılırlar.

Atık lastikler, bütün ve dilimlenmiş hallerinden daha çok öğütülmüş haldeyken değerlendirilebilir. Lastiğin suya karşı dayanıklılığı ve ses yalıtımı özelliklerinden faydalanmak üzere, öğütülmüş atık lastikler golf sahaları, oyun bahçeleri, gösteri merkezleri ve havuz zeminleri gibi birçok alanda zemin kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. Yüksek sıcaklıkta dahi yüksek dayanım göstermesi, hava ve su geçirgenliğinin düşük oluşu ve kırılma olmaması gibi üstünlükleri ile de çatı kaplama ve yalıtım malzemesi olarak da tercih edilmektedir.

Öğütülmüş atık lastiklerin en yaygın kullanım alanlarından biri de asfalt uygulamalarıdır. Çok ince öğütülmüş atığın, asfalta %5-10 oranında yüksek sıcaklıklarda karıştırılması ile lastik takviyeli asfalt üretilir. Lastik takviyenin en önemli üstünlükleri asfaltın sağlamlığını artırması, su ve basınç etkisi altında çatlamasını ve kayganlığını azaltmasıdır.

Yapı sanayinde de betonun sağlamlığını ve yaşlanmaya karşı dayanımını artırmak için, öğütülmüş lastik atıkları kullanılır.

Atık lastiklerin öğütülmesi ile elde edilen toz lastik, hava kalitesinin iyileştirilmesi uygulamalarında aktif karbon yerine kullanılabilir. Doğalgazdan özellikle cıva olmak üzere yabancı organik ve inorganik maddelerin giderilmesinde kullanılır. Cıva tutma kapasitesi, kömürden elde edilen aktif karbona göre daha yüksektir, fakat cıva dışındaki kirleticilerin tutulmasında diğer tutucular kadar etkili değildir.

Atık lastik tozlarının en güncel ve en ilginç kullanım alanlarından biri de termoplastik elastomerlerin (termoelastomer) üretimidir. Bu teknolojiye lastiğin iyi dinamik ve mekanik özellikleri, plastiklerin kolay kazanılabilirliği ile birleştirilerek çevre dostu alternatif bir malzeme üretilmektedir.

6. PİROLİZ VE SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON İŞLEMİ

6.1 Piroliz İşlemi

Piroliz, organik materyallerin yapısının inert atmosfer ya da vakum ortamında ısı ile bozundurulması olayıdır. Pirolizin hammaddesi (girdisi) odun, kömür, biyokütle atıkları ve yerel atıklar, ürünleri ise; gazlar, sıvılar (yoğunlaştırılmış buharlar), yağlar, katılar (char) ve küldür.

Piroliz çok farklı kaynaklardan gelen ve çok değişken miktarlarda, özelliklerde olan atıklar ve katı atıklar için uygulanabilecek, katı atık değerlendirme teknolojilerinden biridir. Yakma gibi çok yaygın bir uygulama alanı yoktur, ama yakma sırasında da kuruma aşamasından sonra artan sıcaklıklarla gaz, sıvı ve katı şeklinde üç ayrı faz oluşmakta ve her bir yanabilir ara ürün anında hava (oksijen) ortamında termik olarak parçalanmaktadır.

Piroliz ve yakma olayının karşılaştırması Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Piroliz ve yakma olayının karşılaştırması

Yakma	Piroliz
O ₂ li reaksiyonla termik parçalanma	O ₂ siz reaksiyonla termik parçalanma
Sıcaklık 800°C-1200°C	Piroliz sıcaklığı 500°C – 1000°C
Ekzotermik reaksiyon	Endotermik reaksiyon
Ürünler	
Katı: oksitlenmiş maddeler kalıntıları (kül + cüruf)	Katı: indirgenmiş katı (kok)
Sıvı: Su	Sıvı: Su,sıvı hidrokarbonlar
Gaz: CO ₂ ,SO _x , NO _x v.s	Gaz: H ₂ ,CO ₂ ,CO,CH ₄ ,Etan,Propan,NH ₃

Piroliz ve gazlaştırma geleneksel yakma işlemine göre daha çok avantajları olan işlemlerdir. Bunlar :

- Daha az oksijen kullanılır, daha az hava emisyonları üretilir.
- Kapasite değişimine kolay adapte olabilecek üniter sistemler şeklinde kurulabilir.
- Proses süresince elektrik üretimi ve/veya ısıtma amaçlı olarak kullanılacak yakıt üretilir.
- Standart yakma prosesleri ile karşılaştırıldığında daha yararlı ürünler üretilir. Petrokimyasallar ve diğer uygulamalar için besleme veya yakıt olarak kullanılacak gaz, yağ ve kok gibi ürünler elde edilir.

Piroliz ürünlerinin miktarı ve kalitesi, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve süresine ve hammaddenin fiziksel haline, yapısına bağlıdır. Piroliz işleminde kullanılan hammadde türüne bağlı olarak farklı fraksiyonlara sahip sıvı ürün elde edilebilir. Sıvı ürün su ve katran fazından oluşmuştur. Su fazı suda çözünür alifatik ve aromatik bileşiklerin kompleks karışımları halinde bulunur. Katran fazı ise reçineler, orta molekül kütledeki hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, aromatik bileşikler, aldehytler ve bu bileşiklerin kondensasyon ürünleri olan yüksek molekül kütleli bileşiklerden oluşur. Elde edilen sıvı ürünler, yoğunluk, su içeriği, kül ve kükürt içeriği, karbon bakiye içeriği, viskozite, parlama noktası, ısıl değeri, toplam asit değeri gibi özellikleri tespit edilerek değerlendirilir.

Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren ani (flash) piroliz olarak ikiye ayrılabilir. Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz, akışkan yatak reaktörlerinde gazlaştırmada da ilk adımdır. Ürünlerin dağılımı ısıtma hızı, kalma zamanı, gaz fazın özellikleri ve sıcaklığa bağlıdır. Piroliz koşulları katı ürün verimi ve reaktivitesini de etkilemektedir.

Piroliz ürünlerinin bileşimini ve miktarlarını, kullanılan bileşiğin özellikleri ve proses değişkenleri belirler. Başlıca değişkenleri aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

Bileşen özellikleri

- organik yapı
- inorganik yapı
- tanecik boyutu
- gözeneklilik

Proses değişkenleri

- sıcaklık
- ısıtma hızı
- gaz ortamının özellikleri
- inert gaz
- reaktif gaz
- basınç
- reaktörde kalma süresi
- reaktör geometrisi
- katalizör

Piroliz olayındaki ısı madde parçalanması şu şekilde olmaktadır:

$100^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$:Mutlak kuruma

$120^{\circ}\text{C}-250^{\circ}\text{C}$: Deoksidasyon ,desülfürleşme ,bünye sularının ayrışması, CO_2 çıkışı

250°C : depolimerizasyon ,hidrojen sülfürün parçalanması başlangıcı

340°C :alifatik bileşiklerin bağlarının bozunması, metan ve hidrokarbonların oluşması

380°C : karbonlaşma ve zenginleşme aşaması

400°C : C-O ve C-N bileşiklerin bağlarının parçalanması

$400^{\circ}\text{C}-420^{\circ}\text{C}$:bütün maddelerin piroliz yağına ve katrana dönüşmesi

600°C : bütün maddelerin ısıya dayanımlı maddelere kırılması

$>600^{\circ}\text{C}$: Aromatik yapıların ve etilenlerin oluşması

6.1.1 Piroliz teknolojisi

Piroliz teknolojisi, gaz, sıvı, sulu organik bileşikler ve katı ürün (char) üretimi için eski zamanlardan beri bilinmektedir. Genelde, piroliz teknolojilerinin asıl amacı, öncelikle, sıvı ürünlerin verimlerini artırmak ve niteliklerini iyileştirmek olmuştur.

Günümüzde ise, piroliz teknolojilerinin ticari olarak yapılabilirliklerinin sıvı ürünlerin yanı sıra, satılabilir nitelikte katı ürün eldesini de gerektirdiği görüşü yaygındır. Bu çerçevede, çevreyi kirletmeyecek nitelikte, dumansız katı yakıt, aktif kömür ve izotropik karbon fiber üretimine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Pirolizdeki ikincil tepkimelerin denetlenmesi istenilen nitelikte katı, sıvı ve gaz ürün eldesi için şarttır.

Piroliz teknolojileri; düşük (<1 MPa), orta (1- 10 MPa) ve yüksek basınç (>10 MPa) prosesleri olmak üzere üç grupta toplanabilir. Gerek ticari olarak uygulanan, gerekse gelişimini tamamlama aşamasında olan proseslerin hemen hemen tümü, düşük basınç yöntemleridir.

6.1.2 Kömürün pirolizi

Petrol ve doğal gazın gün geçtikçe azalması ve pahalı olması; birçok ülkeyi kömürden daha çok yararlanma yollarını aramaya yöneltmiştir. Linyit ve taş kömürünün gazlaştırılmasında elde edilen yakıtlar, gelecek yıllarda petrol ve doğal gazın yerini alacak en güçlü adaylar olarak gözükmektedir. Geçen yüzyılın ortalarında, öncelikle taş kömürünün koklaşmasında yan ürün olarak elde edilen benzen ve asfalt; boya ve ilaç sanayilerinde hammadde olarak kullanılmışlardır (Ekinci vd. 1991).

Sıvılaştırma; kömürün gerek sıvı yakıt, gerekse kimyasal hammadde gereksinimlerini karşılamak üzere yüksek enerji yoğunluğu olan, kolayca depolanıp taşınabilecek ve çevre kirliliği yaratmayacak sıvılara dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Bu konuda, özellikle 1973'deki petrol krizinden sonra yoğunlaşan ve yaygınlaşan araştırmalar

sonucunda; bugün kömürden ağır yakıt yağı, orta destilatlar, hafif fraksiyonlar ve önemli kimya sanayi girdileri gibi hemen hemen tüm petrol ürünlerinin elde edilebileceği bilinmektedir (Şenatalar, 1991). Piroliz ısı etkisiyle oksijensiz ortamda fosil yakıtların gaz, sıvı ve katı fazlara dönüşmesi işlemlerine verilen genel addır. Bu işlemlerin başka bir adı karbonizasyondur (Altun vd. 2003). Kömür dönüşüm teknolojileri arasında piroliz, sıvı yakıt elde edilmesi için önemli bir sıvılaştırma yöntemi olarak kabul edilmektedir (Özdoğan vd. 1998). Kömürde karbonizasyon sırasında, sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişimler genel olarak Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Piroliz ürünleri sıvı, gaz ve genellikle katı içerir. Piroliz ürünleri dağılımı değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar kömürün yapısı, ısıtma hızı, sıcaklık ve basınçtır. Kömürün karbonizasyonunda ulaşılan son sıcaklık, ürün yapısını etkilemektedir. Sıvı ve katran çıkışı, 300°C civarında başlamakta ve 500-600°C’de sona ermektedir. Buna karşın, gaz çıkışı 900-1000°C’e kadar sürmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 600°C’e kadar olan işlemlere düşük sıcaklık karbonizasyonu, 900°C’e kadar olan işlemlere orta sıcaklık karbonizasyonu, 900°C’den yükek sıcaklıklarda olan işlemlere ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu denilmektedir. Karbonizasyon işlemi, sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse piroliz olarak adlandırılır (Özdoğan vd. 1998).

Çizelge 6.2 Kömürün karbonizasyonunda oluşan değişimler

Sıcaklık (°C)	Değişimler
100 – 150	Kömür nemini kaybederek kurur ve ısı etkisiyle genişlemeye başlar.
150 – 300	Yapıya hapis olmuş gaz (CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ S) çıkışı olur.
270- 300	İnce pirit oluşumları organik yapıyla tepkimeye girerek H ₂ S oluştururlar.
300 – 350	Maseral gruplar parçalanmaya başlar, yarı kok ve proto-bitümen oluşturarak kömür taneciği dışına doğru hareketlenirler.
350	Isınan kömürde yumuşama başlar ve yüzeyde bir ergime bölgesi görülür. Bitümlü kömürler ısıtıldıklarında, kömürleşme derecesi, petrografik bileşim, partikül büyüklüğü, ısıtma hızı, sıcaklık ve piroliz atmosferinin etkisinden dolayı kimyasal ve fiziksel değişimlere uğramaktadırlar.
340 - 400	Bitümlü kömürler yumuşamaya ve erimeye başlamakta, buna karşılık linyitler, yarı bitümlü kömürler ve antrasitler ısıtıldıklarında yumuşamamaktadırlar.
350 - 450	Ergime bölgesinde bozunmaya başlayan kömür, katran ve uçucularını vermeye başlar. Yavaş gelişen endotermik proses sonucu uçucu bunar çıkışı H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ ve diğer hidrokarbonlarla birlikte gelişir.
450 - 600	Proto-bitümen parçalanarak gaz, hafif hidrokarbonlar, ağır katran ve bir karbon atık oluşturur. Kalan yarı koktan çoğunluğu hidrojen olmak üzere gaz açığa çıkar. Olaylar dengeli bir iskelet kalana kadar sürer.
600	Koktan CH ₄ , H ₂ , CO ayrılması devam ederek reaksiyon yeteneği düşük olan yüksek oranda grafitleşmiş kok meydana gelir.
800	Grafitleşme başlar.
900	Çatlaklı bir kok elde edilir.
900 - 1200	Koklaşmanın son aşamasıdır. İçeriden dışarıya doğru olmak üzere kuru kömür, ergime, yarı kok ve kok bölgeleri içeren kok malzemesi elde edilmiş olur.

6.1.2.1 Piroliz ürünleri

Kömürün pirolizinde gaz, sıvı ve katı ürünler oluşur.

Gaz ürün: Piroliz gazı, karbon oksitler, hafif alifatik hidrokarbonlar, hidrojen ve su buharı karışımıdır. Gazdaki su buharı, kömür neminin buharlaşmasının yanısıra, çeşitli kimyasal tepkime ve bozunmalar sonucunda da oluşmaktadır. Piroliz gazı, kömürün yapısındaki bağların kırılmasıyla oluşur ve H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ gibi alifatik hidrokarbonlar, CO₂ ve CO gibi düşük molekül kütleli maddeleri içerir. Piroliz gazı, kömürdeki inorganik ve organik kükürtlü yapıların bozunması sonucu, çevreyi kirletici nitelikteki, kükürtlü bileşikleri de içerebilmektedir. H₂S ve NH₃, piroliz gazında istenmeyen bileşiklerdir. Değişik kömürler ve piroliz şartı uygulanarak yapılan çalışmalar sonucunda, gaz ürünlerin hacimce bileşiminin; %8-55 CH₄, %1-43 C₂ ve C₃ hidrokarbonları, %14-67 H₂, %5-38 CO, %1-24 CO₂ şeklinde değiştiği ve gaz ürünün, kömürün kütlece %2-26'sını oluşturduğu saptanmıştır.

Sıvı ürün: Sıvı ürün, katran veya pirolitik yağ olarak adlandırılmaktadır. Sıvı ürün şeffaf, reçinemsiz bir yapıdadır; başlangıçta sarımsı-turuncu renkte olup ışık etkisiyle hızla siyaha döner. Sıvı ürünün nitelik ve niceliği, kömürün karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına ve piroliz sürecinde oluşan yapı taşlarının hidrojen ile birleşebilirliklerine bağlıdır. Kömürde, rank yükselip, oksijen içeriği azaldıkça sıvı ürün miktarı artmakta, kimyasal su oluşumu azalmaktadır. Bu artış, kömürün karbon içeriği %85-86'a ulaştığında, yerini düşüğe bırakmaktadır. Piroliz sonucunda, kuru temele göre, kömürün %2-33'nün sıvı ürüne dönüştüğü gözlenmiştir. Sıvı üründe; alkil benzenler, mono ve dihidrik fenoller, piridin türevleri, n-parafinler, olefinler, parafin vaksları ve naftenler bulunmaktadır.

Sıvı ürün üç önemli fraksiyona sahiptir:

- *Hafif yağ (k.n. < 220 °C):* %45-70 benzen, %11-19 toluen, %3-8 ksilen, %1-1,5 strien ve bazen çok az miktarda etilbenzen içermektedir.

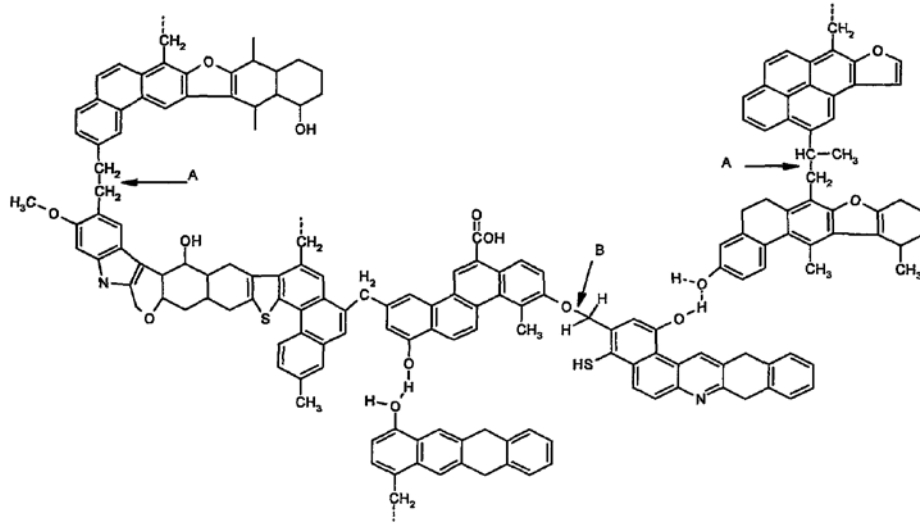
- *Orta yağ (k.n. 220-375 °C):* Yüksek kaynama noktalı fenoller, kresoller, ksinoller gibi asidik; piridinler, kinolinler, pikolinler, lutidinler ve anilinler gibi bazik ve naftalin gibi nötr karakterdeki bileşikler içermektedir.

- *Ağır yağ (k.n. 375-450 °C):* Antrasen, fenantren, asenaften, fluoren, kreysen gibi 3-4 halkalı aromatik bileşikler ve indol, karbazol, benzokarbazol gibi n-heterosiklik bileşikler içermektedir.

Katı ürün: Karbonca zengin katı ürün, char olarak adlandırılmaktadır. Katı piroliz ürünlerine yönelik ilgi, dumansız katı yakıt üretimine bağlı olarak gelişmiştir. Genelde, katı üründe elde edildiği kömüre göre, kükürt içeriğinin azaldığı, azot içeriğinin ise arttığı gözlenmiştir.

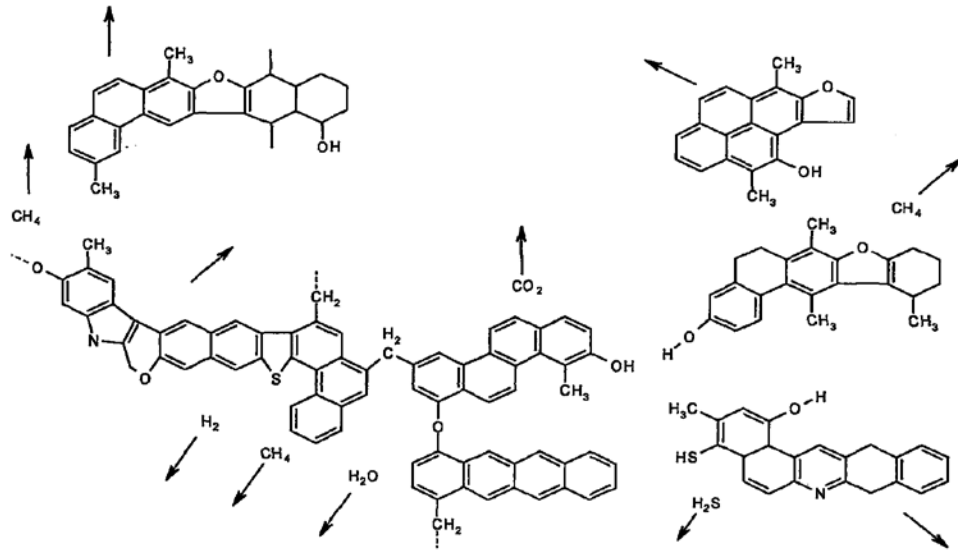
6.1.2.2 Piroliz mekanizması

Kömürlerin ısıl bozunması sırasında ortaya çıkan temel kimyasal tepkimeleri açıklayabilmek için kömürün moleküler yapısı hakkında bilgi edinilmesi gerekir. Kömürlerin kimyasal yapısının ayrıntılı olarak araştırılması oldukça zor ve üzerinde uzun yıllardan beri çalışılan bir konudur. Bazı araştırmacılar tarafından kömürün yapısını temsil eden bir çok model önerilmiştir (Güldoğan, 2000). Piroliz olayının gelişmesi, genelleştirilmiş bir kömür modeli üzerinde değerlendirilerek açıklanabilir. Üç boyutlu polimerik bir yapı olduğu düşünülen kömür molekülü Şekil 6.1'de görülmektedir.



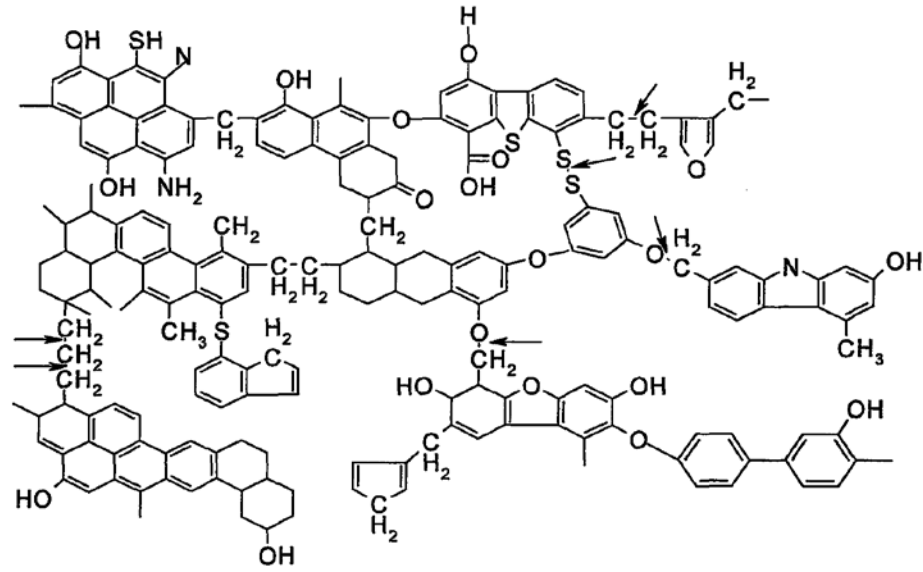
Şekil 6.1 Hipotetik kömür molekülü

Şekilde de görüldüğü üzere, kömür yapısında yoğunlaşmış ve sıkışık olarak bağlanmış aromatik halka birimleri ve birimleri birbirine bağlayan alifatik bağlar (A), heteroatom bağları (B) ve fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Isıl etkiyle öncelikle zayıf bağlar kırıldığı için alifatik bağlar ve heteroatom köprüleri parçalanarak piroliz ürünleri oluşmaktadır. Piroliz esnasında ortaya çıkan aromatik halka birimleri ve H_2S , CH_4 , H_2O , CO_2 oluşumları Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



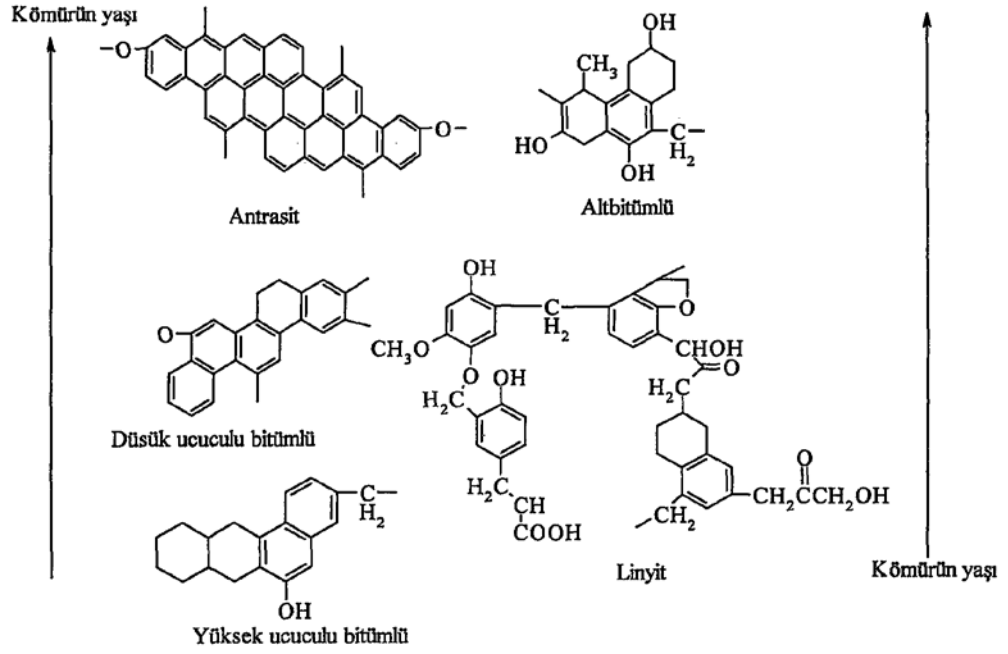
Şekil 6.2 Kömür pirolizinde oluşan aromatik halka birimleri ve diğer küçük moleküller

Piroliz ana ürünlerinin ne kadarının sıvı ürüne geçeceği, ne kadarının geri polimerize olarak yarı kokta kalacağı ortamda bulunan hidrojen miktarına bağlıdır. Hipotetik bir kömür modelinden hareketle oluşabilecek piroliz ürünlerini saptamaya çalışmak kadar, piroliz deneyleri sonucu elde edilen ürünlerden bir kömür modeli kurmak da piroliz olayını canlandırmak açısından faydalıdır. Bitümlü bir kömür için verilen kömür molekülü modeli Şekil 6.3’de görülmektedir (Şenatalar, 1991).



Şekil 6.3 Bitümlü kömürler için önerilen yapı modeli

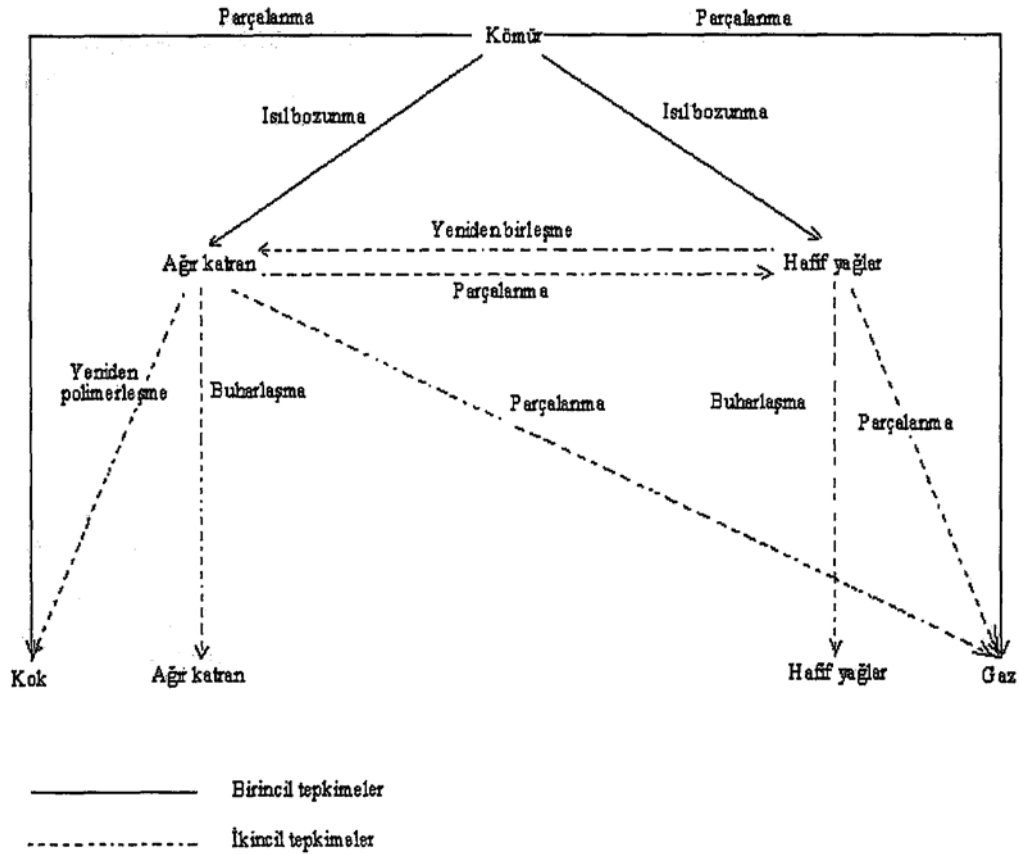
Şekil 6.4’de linyitten antrasite kadar farklı yaşlardaki beş ayrı kömür yapısında bulunabilecek hipotetik ortalama yapı parçaları verilmiştir. Bunlar gerçek yapılar değildir.



Şekil 6.4 Farklı yaşlardaki kömürlerde bulunabilecek yapı parçaları

Kömür ısıtıldığında, önce birincil piroliz tepkimeleri ve ardından ikincil piroliz tepkimeleri gerçekleşir. Piroliz tepkimelerinin mekanizması Şekil 6.5’de gösterilmiştir. Kömürün birincil pirolizi, çeşitli paralel ve ardışık tepkimeleri içerir. Aromatik yapılanmaların arasındaki kimyasal bağların ısıl parçalanması gerçekleşir, bunun sonucunda, serbest radikaller oluşur. Ardından bu radikaller, atomların yeniden düzenlenmesi ya da başka cins atomlarla birleşmesiyle kararlı yapılara ulaşırlar. Kararlı bileşiklerin hafif fraksiyonları katranı, daha ağır olanları ise karbonlaştırmanın bir bölümünü oluştururlar. Piroliz sırasında kömür, ısı etkisiyle birincil uçucu madde uzaklaşma tepkimeleri ile gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşmektedir. Isıl olarak kararsız olan birincil uçucu bileşikler, ikincil tepkimelere girebilirler. İkincil tepkimeler, kraming ve/veya buharlaştırma ya da polimerizasyon şeklinde gelişir. Molekül yapıları küçülür ya da büyür; katı-sıvı ürün dağılımı etkilenir. Uçucu bileşiklerin taşınımı üç aşamada gerçekleşir:

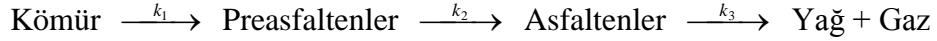
1. Uçucu bileşiklerin kömür taneciklerinin dış yüzeyine taşınımı,
2. Uçucu bileşiklerin kömür yüzeyinden gaz faza taşınımı,
3. Uçucu bileşiklerin, gaz fazı içinde, reaktörün sıcak bölgelerinden soğuk bölgelerine taşınımı.



Şekil 6.5 Kömürün pirolizindeki birincil ve ikincil tepkimeler

Piroliz sırasında kömür ısı etkisiyle, birincil uçucu madde uzaklaşma tepkimeleri ile gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşmektedir. Isıl olarak kararsız olan birincil uçucu ürünler ise ikincil tepkimelere girmektedirler. Bu tepkimeler sonucunda, parçalanma ile daha küçük mol kütleli katran ya da tekrar polimerleşme yoluyla kok üretimi gerçekleşmektedir. Uçucuların birincil ve ikincil basamaklardaki taşınımı, kömürün partikül boyutundan, dış basınçtan ve partikül üzerinden geçen gazın akış hızından etkilenmektedir. Üçüncü basamaktaki taşınımı etkileyen parametreler ise, başlıca reaktör tipidir (Sunol, 1994).

Birçok araştırmacı, kömürün sıvılaştırılmasına ait çeşitli modeller kurmuşlardır. Kömürün makro moleküler yapısı düşünöldüğünde, sıvılaştırma mantıksal olarak moleköl zincirinin parçalanması olarak düşünölebilir. İlk önce ağır bileşenler ardından hafif sıvılar ve en son olarak da gaz oluşur:



Bu modelde ardı ardına gelen üç hız sabiti bulunmaktadır.

6.1.2.3 Sentetik yakıt üretim teknolojisi olarak piroliz

Katı yakıt olarak değerlendirildiğinde, karbonizasyon olarak anılan ısıl bozundurma işleminin; sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde piroliz olarak bilinir. Bu işlem inert (N₂, Ar, vb.) atmosferde yapılır. Piroliz sırasında kömür yapısındaki bağlardan, önce en zayıfları, sonra da kuvvetlileri kırılarak sıvı ürünlere ve gaza dönüşürler. Sıvı ürünler, düz ve dallanmış zincirli yapıdaki bileşiklerin yanı sıra altı halkaya kadar çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşabilirler. Gaz ürünler ise, esas olarak H₂, CO₂, CO, CH₄ ve daha az olmak kaydıyla da C₂H₆, C₃H₈ ve C₂H₄ gibi hidrokarbonlardan oluşurlar. Sıvı ve gaz ürünlerin verim ve ürün yapıları kullanılan ısıtma hızları ve çıkılan sıcaklık kadar, kullanılan kömür cinsiyle de ilgilidir (Ekinci vd. 1991).

6.1.2.4 Kömürün pirolizine etki eden parametreler

Piroliz ürünlerinin bileşimini ve göreceli miktarlarını, kömürün özellikleri ve proses değişkenleri belirler. Kömürlerin pirolizinde toplam karbon dönüşümünü, uçucuların taşınımı ve ürün dağılımını etkileyen parametreler; kömürün tanecik büyüklüğü, kömür türünün etkisi, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, reaktör içindeki basınç ve gaz ortamın özellikleri, sürükleyici gazın hızı ve katının alıkonma süresidir.

Tane boyutunun etkisi: Kömürün tane boyutu; piroliz sırasında meydana gelen uçucuların oluştukları bölgeden kömür taneciğinin yüzeyine taşınımını etkilemektedir. Kömürün tanecik büyüklüğünün artmasıyla, uçucuların tanecik içindeki ortalama alıkonma süreleri de artmaktadır. Alıkonma süresinin artması, tanecik içindeki ikincil tepkimelerin gerçekleşme olasılığını arttırmaktadır (Agarwal vd. 1984). Tanecik büyüklüğü, içinde oluşan uçucu bileşiklerin kömürün dış yüzeyine taşınmasını etkiler. Yumuşayabilen kömürde, uçucu bileşikler, plastik kömür tanecikleri içerisinde difüzyon ile iletilirler; sert kömürde ise, uçucu bileşikler, gözenekli yapıdan difüzyon ile iletilir. Kritik tane büyüklüğü üzerindeki boyutlarda, uçucu bileşiklerin iletimi kütle taşınımını ile sınırlandırılmıştır. Tanecik büyüklüğünün artması, uçucu bileşiklerin, daha uzun süre kömür yapısı içinde kalmalarına ve ikincil tepkimelere girmelerine neden olur. Bu tepkimeler, uçucuların yüzeyle etkileşmeleri sonucunda koklaşma tepkimelerine girmeleri, polimerlerin bozunmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz işleminin verimini düşürürken, yüzeydeki parçalanma tepkimeleri de sıvı verimini azaltarak gaz verimini artırmaktadır. Büyük tanecikler içinde sıcaklık farklılıkları oluşur. Tane büyüklüğü, ısı ve kütle taşınımını etkilediği için pirolizi de büyük oranda etkiler. Tanecik boyutu etkisi incelenirken, kömür hazırlama işlemi önemlidir. Boyuta bağlı olarak, maseral kısım ayrılırsa, bileşim de değişebileceğinden, bileşim ve tanecik boyutu, birlikte çift etki oluşturabilirler, (Ekinci vd. 1991, Sunol 1994).

Kömür türünün etkisi: Kömürleşme derecesi; diğer tepkime parametreleri sabit tutulduğunda piroliz ürünlerinin dağılımını etkilemektedir. Kömürün rankı ve maseral yapısı, piroliz ürünlerinin bileşimini etkiler. Kömürleşme derecesi bitümlü kömürlerden, yarı bitümlü kömürlere ve linyite doğru gidildikçe, uçucu bileşikler içindeki hidrokarbon gazları, su, karbondioksit ve karbonmonoksit miktarları artmaktadır. Kömürün oksijen içeriği arttıkça sıvı ürün verimi azalır gaz verimi artmaktadır. Kömürün hidrojen içeriği arttıkça sıvı ürün oluşturma eğilimi de artmaktadır. Aynı sıcaklık ve ısıtma hızında yürütülen pirolizde, linyit ve bitümlü kömür farklı davranış göstermiştir. Linyitten karbon oksitleri ve su buharı yüksek oranlarda elde geçerken; bitümlü kömürden yüksek verimle katran elde edilmiştir. Kömürün içerdiği mineral

maddeler de pirolizde önemli rol oynar. Kömürün mineral madde içeriği değiştirilerek ya da kömüre katalizör eklenerek, bazı araştırmalar yapılmıştır.

Piroliz sıcaklığının etkisi: Pirolizde etkili en önemli proses değişkeni sıcaklıktır. En yüksek katran veriminin elde edildiği sıcaklık, kömürün rankına ve oluşan katranın kararlılığına bağlı olarak değişir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda da, gaz tepkimeye girmeye devam eder ve toplam uçucu bileşik verimi de artan sıcaklığa paralel olarak artar.

Isıtma hızının etkisi: Kömürün ısıl bozunmasında sıcaklık-zaman ilişkisi önemlidir. Isıtma hızının değişiminden doğrudan etkilenir. Isıtma hızı değişiminin pirolize etkisi konusunda gerçekleştirilen çalışmalarda çıkan genel sonuç; yüksek ısıtma hızlarında, katranın uçucu bileşiklerinin ayrılmasının yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve yüksek uçucu giderme verimlerinin de arttığı şeklindedir. Isıtma hızının değiştirilmesi kömürün sıcaklık zaman ilişkisini ve bunun sonucu olarak da özellikle sabit yataklı sistemlerde etkin olan ikincil tepkimelerin oluşumunu etkilemektedir. Isıtma hızının toplam uçucu madde ve katran verimlerine etkisi diğer parametrelerden bağımsız olarak incelenmiş ve her ikisinin de ısıtma hızının artması ile arttıkları bulunmuştur.

Sürükleyici gazın akış hızının etkisi: Uçucuların kütle aktarımını etkileyen bir diğer parametre de kömür tanecikleri üzerinden geçen gazın akış hızıdır. Sürükleyici gazın akış hızının artırılması uçucuların taneciğın yüzeyinden yığın gaz fazına kütle aktarımını da arttırmaktadır.

Gaz ortamın özellikleri: Gaz ortamın özellikleri, pirolizdeki fiziksel (uçucuların yüzeye difüzyonu ve yüzeyden uzaklaştırılması) ve kimyasal (hangi tepkimelerin ne oranda ve hızda oluşacağı- termodinamik ve kinetik şartlar) olayları etkiler. Reaktördeki gazın, inert veya reaktif olması ve basıncı pirolizi etkiler. İntert ortamda, gaz basıncının artışı ile katran ve toplam uçucu bileşen verimi azalır; çünkü basınç, uçucu bileşenlerin tanecik içinde kalma süresini artırır. Ortamda reaktif bir gaz varsa, gazın kimyasal yapısı tepkimeleri etkiler; bu etkiler, artan basınçla daha karmaşık hale gelir. Örneğın;

hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen hidropiroliz sürecinde, hidrojen birincil tepkimelere iki temel etki yapar. Birinci etki, hidrojenin kömür tanecikleri içinde oluşan serbest radikallerin kararlı hale gelmesini sağlaması şeklindedir. İkinci etki ise, hidrojenin kömür ya da kok ile tepkime vererek metan oluşturmasıdır. Hidrojen ikincil tepkimeleri de etkiler ve özellikle ikincil kraking tepkimelerini başlatır. Pirolizde, uçucu bileşenlerin taşınımı, tanecikler arasında geçen gazın hızından etkilenir. Uçucu bileşenlerin tanecik içinden yüzeye, daha sonra da gaz ortam içine taşınımı, artan sıyırıcı gaz hızı ile doğru orantılı olarak artar. Yüksek gaz hızlarında, büyük moleküllerin taşınımları da gerçekleşebilmektedir.

Basıncın etkisi: Kömürlerin pirolizinde basıncın etkisi birçok araştırmacı tarafından sabit yataklı reaktörlerde, farklı gazlar kullanılarak incelenmiştir. Gazın basıncının artması ile uçucu bileşiklerin tanecik içerisindeki alıkonma süresi artmakta ve toplam uçucu bileşen verimi azalmaktadır. Uçucu madde verimindeki bu azalmanın nedeni; uçucu bileşiklerin meydana getirdikleri bölgeden kömür taneciğinin yüzeyine ve buradan da yığın gaz fazına taşınımları sırasında kütle aktarımına direncin artmasıdır. Gazın basıncının artırılması ile katran veriminin de azaldığı gözlenmiştir.

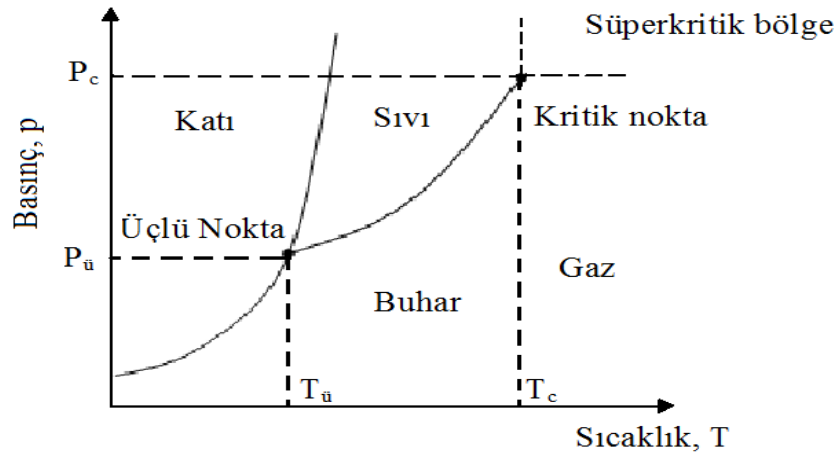
6.2 Süperkritik Ekstraksiyon İşlemi

Süperkritik akışkanlar 1980'li yıllarda çok büyük önem kazanmaya başlamış ve yapılan çalışma sayısı hızla artmıştır. Sanayide uygulanan temel işlemler arasında madde karışımlarını ayırma yöntemleri büyük önem taşımaktadır. Destilasyon ve ekstraksiyon, değişik madde karışımlarını ayırma yöntemleri arasında endüstriyel olarak yaygın bir uygulama alanıdır. Bu işlemlerden destilasyon, sıvı karışımlardan bir veya birkaç bileşeni yoğunlaştırarak kazanma işlemidir. 1980'li yıllara kadar ve ilerki yıllarda da en çok kullanılan yöntem destilasyon yöntemidir. Bu yöntemin yerine süperkritik akışkan ekstraksiyonunun tercih edilmeye başlanmasının birçok nedeni vardır. Bu nedenlerin başında gelen çevre kirliliğidir. Destilasyon yönteminde kullanılan çözücüler çevre kirliliğine neden olmaktadır. Oysa süperkritik ekstraksiyon işleminde kullanılan süperkritik akışkanlar çevreye bir zararı olmayan maddelerdir. Gıda sanayiinde çokca

kullanılan CO₂ buna örnek olarak verilebilir. Süperkritik akışkanların avantajları bunlarla sınırlı değildir. Geri elde edilmelerinin kolay olması, ısıya duyarlı maddelerin ekstraksiyonunda maddenin yapısına zarar vermeden işlemi sonuçlandırması gibi avantajları da vardır. Bu tip maddeler gıda sanayiinde önemli yer tutar. Enerji tasarrufu da göz ardı edilmeyecek avantajlardan biridir.

Bu avantajların yanında süperkritik ekstraksiyonun dezavantajları da vardır. Süperkritik ekstraksiyon yüksek basınç altında çalışılan bir ekstraksiyon işlemidir. Bundan dolayı ilk kurulum maliyeti oldukça yüksektir. Ayrıca cihazın periyodik bakımının da maliyeti yüksektir. Bu dezavantajlar destilasyon yönteminden süperkritik ekstraksiyon yöntemine geçiş süresini geciktiren faktörlerin başında gelmektedir.

6.2.1 Süperkritik akışkanların tanımı ve özellikleri



Şekil 6.6 Saf bir madde için basınç-sıcaklık faz diyagramı

Şekil 6.6'da saf maddelerin genel faz diyagramı şematik olarak gösterilmiştir. Diyagramda görülen kritik nokta, sıvı ve buhar fazlarının ayırt edilememeye başladığı nokta olarak tanımlanır. Kritik noktanın basıncına kritik basınç, sıcaklığına ise kritik sıcaklık denir. Sıcaklığı ve basıncı kritik değerlerden daha yüksek olan, yani kritik üstü koşullarda bulunan akışkanlara "süperkritik akışkanlar" denir.

Kritik sıcaklık ve basınçlarının üzerinde süperkritik özellik kazanan akışkanlar, yoğunluk ve çözme gücü bakımından bir sıvı gibi, taşınım özellikleri (difüzyon katsayısı ve viskozite) ve sıkıştırılabilirlik bakımından bir gaz gibi davranır. Basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile fizikokimyasal özellikleri gaz-sıvı arasında sürekli değişen ama kimyasal yapısı etkilenmeyen süperkritik akışkanlar, ayırma ve fraksiyonlama işlemlerinde diğer çözücülere göre farklı özelliklere sahip olur. Çizelge 6.3’de bazı fizikokimyasal özellikler sıvı, süperkritik akışkan ve gaz için karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 6.3 Süperkritik akışkanların bazı fizikokimyasal özelliklerinin sıvı ve gazla karşılaştırılması

Özellik	Sıvı	Süperkritik Akışkan	Gaz
Yoğunluk (g cm^{-3})	0,6 – 1,6	0,2 – 0,5	$(0,6 – 2,0) \times 10^{-3}$
Viskozite ($\text{g cm}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$(0,2 - 3,0) \times 10^{-2}$	$(1,0 – 3,0) \times 10^{-4}$	$(0,6 – 2,0) \times 10^{-4}$
Yayımlılık (cm^2s^{-1})	$(0,2 – 2,0) \times 10^{-5}$	$0,7 \times 10^{-3}$	0,1 – 0,4

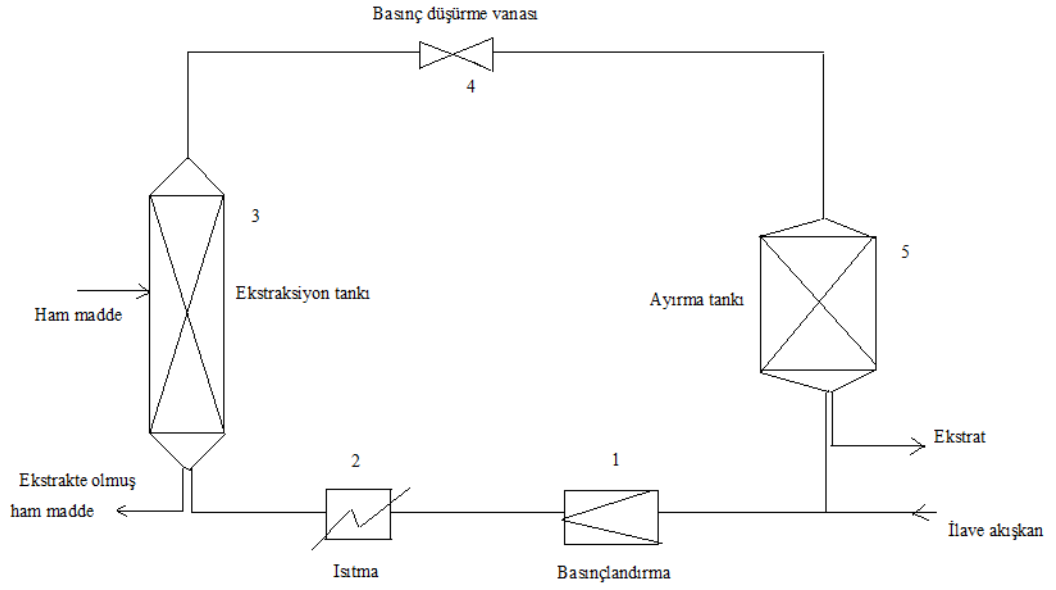
Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yönteminde CO₂, metan, propan, su, etilen, aseton, toluen gibi pek çok çözücü rahatlıkla kullanılabilir. Süperkritik CO₂, polar özellik göstermediği için su, şeker, protein, inorganik tuzlar, nişasta, meyve asitleri, polisakkaritler, aminoasit gibi maddeleri çözememesine rağmen en çok ilgilenilen ve gıda endüstrisinde en çok kullanılan çözücüdür. Çizelge 6.4’de süperkritik ekstraksiyon işleminde kullanılan bazı çözücülerin kritik sıcaklık (T_c), kritik basınç (p_c) ve kritik yoğunluk (ρ_c) değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.4 Bazı çözücüler için kritik sıcaklık, kritik basınç ve kritik yoğunluk değerleri

Çözücü	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ _c (g cm ⁻³)
Metan	190,6	4,60	0,162
Etilen	282,4	5,03	0,128
Karbon dioksit	304,2	7,38	0,468
Etan	305,4	4,88	0,203
Propilen	365,0	4,62	0,233
Propan	369,8	4,24	0,217
Amonyak	405,6	11,3	0,235
Dietil eter	467,7	3,64	0,265
n-pentan	496,6	3,37	0,237
Aseton	508,1	4,70	0,278
Metanol	512,6	8,09	0,272
Benzen	562,1	4,89	0,302
Toluen	591,7	4,11	0,292
Su	647,3	22,0	0,322

6.2.2 Süperkritik akışkan ekstraksiyon tekniği

Süperkritik akışkan ekstraksiyonun bir uygulamasının akış şeması Şekil 6.7’de gösterilmiştir. Bir tankta depolanan akışkan bir kompresör veya pompayla istenen basınca sıkıştırılır (1), istenen sıcaklığa gelmesi için bir ısıtıcıdan (2) geçirilir. Sonra ekstraksiyon tankında bulunan ham maddeyle temasa geçer ve bileşenlerden biri ya da daha fazlasını seçici olarak ekstrakte eder (3). İstenen bileşenleri içeren çözücünün basınç ve sıcaklığı düşürülerek (4) ayırma tankında ekstraktlar çökeler ve çözücüyle birbirinden ayrılır (5). Çözücü prosese geri gönderilir ve ekstraktlar ayırma tankından alınır.



Şekil 6.7 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu akış şeması

Fraksiyonel bir ayırma yapmak için birden fazla ayırma tankı ve çok kademeli ekstraksiyon yapmak için de birden fazla ekstraksiyon ünitesi kullanılabilir. Sistemde kullanılan akışkan CO₂ gibi saf bir akışkan olabilir veya ekstraksiyon verimliliğini artırmak için, ya da özel bileşenin seçici olarak ekstrakte edilebilmesi için belli oranlarda yardımcı bir çözücü içerebilir.

Ekstraksiyon işlemi tersinmez bir desorpsiyon prosesidir. Süperkritik akışkan ekstraktör boyunca tanecikler arasından belirli bir akış hızında akarken, tanecik içindeki çözünen maddeyi çözer. Süperkritik akışkan ekstraktöre saf olarak girer ve ekstraksiyon işlemi sabit bir sıcaklıkta gerçekleşir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyon işleminde kullanılacak olan akışkan seçiminde göz önünde bulundurulacak hususlar şu şekilde sıralanabilir:

- Ham maddenin akışkan içerisinde çözünürlüğü
- Kimyasal kararlılığı
- Ekonomik olması

- Kolay bulunabilmesi
- Toksik, patlayıcı ve yanıcı olmaması
- Korozif özellik göstermemesi
- Çevre kirliliği açısından problem oluşturmaması

6.2.3 Süperkritik ekstraksiyon sisteminin avantaj ve dezavantajları

Avantajlar:

- Kaynama noktası yüksek olan maddeler düşük sıcaklıkta uçucu hale getirilebilmektedir.
- Çözücü ve çözünen maddenin geri kazanımı oldukça kolay olmaktadır. Çözücünün tekrar kullanımı söz konusu olduğundan tasarruf sağlanabilmektedir.
- Isıya hassas maddeler, çalışılan işlem koşullarında zarar görmez.
- Elde edilen ekstraktın taşıdığı özellikler doğal matriks içinde taşıdığı özelliklere yakındır. Diğer ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraktın bazı özellikleri değişebildiği gibi, yeni tipte özelliklere sahip bazı maddelerin de oluşumu mümkündür.
- İşlem oksijensiz ortamda gerçekleştirildiğinden istenmeyen reaksiyonların önüne geçilmektedir.
- Süperkritik fazda bulunan gaz, aynı özellikte sıvı ile karıştırıldığında 1/3 oranında veya daha fazla bir yoğunluğa sahipken, viskozitesi 1/5 veya daha az bir değerdedir. Bu nedenle, ekstrakte edilecek maddenin bulunduğu katı matriks içinde daha hızlı bir şekilde daha derine nüfuz edebilecektir. Böylece oluşan büyük miktardaki iç kütle transferi ile doğal matrikslerden diğer yollar ile alınamayan maddelerin alınmasında kolaylık sağlamaktadır.
- Kullanılan çözücünün yüzey geriliminin düşük olması nedeni ile mikro gözenekli maddelerden ekstraksiyon kolaylıkla gerçekleşmektedir.
- Çalışma koşulları çevre açısından bir sorun yaratmaz.

Dezavantajlar: Tüm bu avantajların yanında, süperkritik ekstraksiyonun dezavantajları da şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek basınç değerlerine ulaşabilmek için kullanılan cihazın getirdiği yatırım maliyetinin yüksek olması,
- Cihazın bakım maliyetinin yüksek olması,
- Proses içinde herhangi bir şekilde enerjinin geri kazanımı sağlanamıyorsa, işlemin ekonomik olmaması yanında elde edilen ürününü maliyetinin de yüksek olması,
- Yöntem ile ilgili olarak bazı termodinamik özelliklerin halen tam olarak anlaşılammış olması.

6.2.4 Süperkritik akışkan ekstraksiyonunu etkileyen faktörler

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri sıcaklık ve basınçtır. Aynı zamanda partikül boyutu, gözenek yapısı ve nem içeriği gibi çözünen parametreleri de bulunmaktadır (Handley, 1999).

Numune morfolojisi: Ekstraksiyon davranışı çözünenin matris özelliklerine bağlıdır. Herhangi bir ekstraksiyon metodunda ideal durum numunenin kuru olması ve numune partiküllerinin ve kimyasal bileşiminin homojen dağılmasıdır.

Numune hacmi: Ekstraksiyona tabi tutulacak numune homojenliğin sağlandığı maksimum boyutta olmalıdır. Partikül boyutu çok küçük olduğunda ekstraktörde kekleşme problemlerine, büyük olduğunda ise kanallaşmaya neden olur. Akışkanın bir kısmı kanallardan geçer ve materyalle temas edemediğinden ekstraksiyon etkinliğinin azalmasına ve buna bağlı olarak da verimin azalmasına neden olur.

Fazla miktarda numune ile çalışılması cihazda problemlerin çıkmasına neden olabilir. Fazla miktardaki numune süper kritik akışkan miktarının artmasına neden olup çıkış vanasını kolaylıkla bloke edebilir ve ekstraktın özellikle de uçucu bileşenlerin toplama

kabında birikmesini engeller. Homojenliğin sağlanması ve bu tür problemlerle karşılaşılmasını için küçük numune hacimlerinde çalışılması gerekir.

Basınç: Basınç ekstraksiyon verimini ve seçiciliği etkileyen ana faktörlerden biridir. Sabit sıcaklıkta basıncın artması daha iyi çözünürlük anlamına gelen çözücü gücünün artmasını sağlar. Buna ek olarak ekstraksiyon basıncı ne kadar fazla olursa ekstraksiyon için gerekli akışkan hacmi o kadar az olur.

Sıcaklık: Sabit basınçta sıcaklık arttığında süper kritik akışkanın yoğunluğu azalır ve bu durum çözünürlüğü doğrudan etkiler. Bu faktör ekstraksiyon işleminin başından itibaren etkilidir. Öte yandan sıcaklık uçuculuğu, çözünenin difüzyonunu, matrisin esnekliğini de etkiler. Bu yüzden sıcaklığın süper kritik akışkan ekstraksiyonuna etkisini tahmin etmek mümkün değildir. Diğer taraftan uçucu bileşenler için çözünürlük ve uçuculuk arasında çekişme olur ve en yüksek verim yüksek sıcaklıklarda elde edilir.

Çözücünün akış hızı: Ekstraksiyon verimi artan akış hızıyla artar. Akış hızındaki artış, katı partikül çevresindeki film tabakasının kalınlığının azalmasına ve böylece partikül çevresindeki kütle transfer direncinin azalmasına neden olur.

6.2.5 Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun genel uygulama alanları

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun genel uygulama alanları şöyle özetlenebilir:

- **Gıda:** kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi, yağlı tohumlardan yağın ekstraksiyonu, bitkisel yağların fraksiyonlarına ayrılması, baharat konsantrelerinin hazırlanması, tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması vb.

- **Koku, esans ve kozmetik:** esansiyel yağların ekstraksiyonu, doğal esans ve aromaların hazırlanması, ağır yağların fraksiyonlarına ayrılması, renk ve tat maddelerinin ekstraksiyonu vb.

- **İlaç sanayi:** bitkilerden aktif maddelerin ekstraksiyonu, biyoteknolojiye dayalı karışımların fraksiyonlarına ayrılması, yüksek molekül kütleli ilaçların fraksiyonlarına ayrılması, etki süresi uzun ilaç üretimi, katı partiküllerin-kristallerin ve kapsüllerin üretimi, sentetik kemik kompozitlerin üretimi vb.

- **Polimer:** düşük buhar basınçlarına sahip yağların fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması, polimer ve monomerlerin fraksiyonlarına ayrılması, yüksek basınç polimerizasyonu, biyokütle işleme, atık selüloz ve polimer işleme, seramik işlenmesi, tekstil ve kumaş boyama, gözenekli maddeler ve katalizör hazırlanması, kristalizasyon, uranyum ve palladyum oksit ekstraksiyonu, kaplama işlemi, yapay yarı iletken elmas eldesi vb.

- **Hidrokarbon prosesleri:** kömür sıvılaştırma, kömürden gazlaşabilir maddelerin ve yağların ekstraksiyonu, katranlı kumlardan yağların ekstraksiyonu vb.

- **Kirliliğin kontrolü:** sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması, proses akımlarından toksinlerin ayrılması vb.

7. KAYNAK ÖZETLERİ

Williams ve arkadaşları tarafından 1990 yılında yapılan çalışmada, parçalanmış atık otomobil lastiği azot atmosferinde piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi sonucu oluşan gaz, sıvı ve katı ürünün özellikleri ve bileşimi 300-700°C sıcaklık ve 5-80°C min⁻¹ ısıtma aralığında incelenmiştir. Atık lastiğin piroliz işlemi sonucundaki ürün dağılımı yaklaşık olarak %55 sıvı, %10 gaz ve %35 katı olarak belirlenmiştir (Çizelge 7.1).

Deneylerde 200 cm³ hacimli sabit yataklı bir reaktör kullanılmıştır. Piroliz işlemi 300, 420, 600 ve 720°C sıcaklıkta ve herbir sıcaklık için 5, 20, 40 ve 80°C min⁻¹ ısıtma aralığında yapılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir.

Çizelge 7.1 Lastiğin piroliz ürünlerinin dağılımı (Williams vd. 1990)

	Katı ürün (m/m%)	Sıvı ürün (m/m%)	Gaz ürün (m/m%)
5 °C min⁻¹			
300°C	94,0	3,6	2,4
420°C	56,0	40,0	4,0
600°C	40,2	54,0	5,8
720°C	38,8	54,8	6,4
20 °C min⁻¹			
300°C	92,2	4,2	3,6
420°C	54,5	40,8	4,7
600°C	39,2	54,0	6,8
720°C	34,0	57,2	8,8
40 °C min⁻¹			
300°C	89,2	6,0	4,8
420°C	47,3	41,3	11,4
600°C	33,2	54,8	12,0
720°C	29,2	58,0	12,8
80 °C min⁻¹			
300°C	87,6	8,0	4,4
420°C	41,6	52,4	6,0
600°C	32,8	54,8	12,4
720°C	26,4	58,8	14,8

Piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürünün kütlece yüzdesinin azaldığı, buna karşılık gaz ve sıvı ürün miktarının 600°C'e kadar arttığı, sonrasında çok az bir değişim olduğu görülmüştür. Maksimum ürün dönüşümü 600°C ve üzeri sıcaklıklarda elde edilmiştir, 600°C üzerindeki sıcaklıklarda ürün miktarındaki değişimin daha az olduğu görülmüştür. Çalışılan tüm ısıtma oranlarında ürün miktarındaki değişimin çok az olduğu bulunmuştur. En yüksek sıvı ve gaz ürün verimi 720°C sıcaklıkta ve 80°C min⁻¹ ısıtma oranında elde edilmiştir.

Piroliz işlemi sonucunda ele geçen gaz ürünler H₂, CO, CO₂, C₄H₆, CH₄, C₂H₆ ve düşük konsantrasyonda diğer hidrokarbon gazlar olarak tanımlanmıştır. Pirolizden elde edilen sıvı ürün için kimyasal bileşim sınıflandırma işlemi olan sıvı kromatografisi kullanıldığında, sıcaklık artışının alifatik fraksiyon bileşimini azalttığı buna karşılık aromatik fraksiyon bileşimini arttırdığı bulunmuştur. Sıvı ürünün FTIR analizinde alkan, alken, keton veya aldehit, aromatik, poliaromatik ve substite aromatik grupların varlığı belirlenmiştir. FTIR analizi ile piroliz sıcaklığı arttıkça alkan, alken ve aldehit veya keton konsantrasyonunun azaldığı, aromatik bileşenlerin konsantrasyonunu arttığı gözlenmiştir. Katı ürünün yüzey alan analizi sonucuna göre, piroliz sıcaklığı ve ısıtma oranı arttıkça yüzey alanının da önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

Kershaw tarafından 1998 yılında yapılan çalışmada atık lastiklerin süperkritik çözücüler ile ekstraksiyonu incelenmiştir. Ekstraksiyon işlemi çözücü olarak n-bütanol veya toluen kullanılarak 350°C'de yapılmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda süperkritik akışkan olarak etanol kullanıldığında ekstraksiyon veriminin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen sıvı kısım GC-MS tekniği kullanılarak incelenmiştir. Analiz sonucunda sıvı kısmın temel bileşeninin isopiren oligomerlerinden oluştuğu görülmüştür.

Deneylerde, kullanılmış otomobil lastiğinin iç kısmından kesilen küçük lastik parçaları kullanılmıştır. Ekstraksiyon deneyleri 450 ml'lik otoklavda gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak etanol, n-bütanol ve toluen kullanılmıştır.

Çizelge 7.2 Atık lastiğin süperkritik akışkan ekstraksiyonu (Kershaw, 1998)

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon verimi (m/m%)
Etanol	280	23
Etanol	320	38
Toluen	350	66
n-bütanol	350	65
Toluen	380	67

Ekstraksiyon işlemi sonucunda oluşan sıvı ürün miktarı büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. 280°C'de etanol ile ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen ürün verimi %23 iken, 320°C'de ürün verimi %38'dir. Primer alkol olan n-bütanol kullanılarak 350°C'de yapılan deneylerde ise ürün veriminin %65 olduğu görülmüştür. 350°C'de çözücünün yoğunluğundan dolayı çok yüksek basınç gerektiğinden süperkritik akışkan olarak etanol kullanılmamıştır. Düşük sıcaklıklarda fiziksel bozunma daha az olduğundan katı ürün miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. Kütle denkliği gaz ürün miktarının düşük olduğunu göstermiştir (Çizelge 7.2).

Joung ve arkadaşları tarafından 1999 yılında yapılan çalışmada, toluen ile süperkritik işlemde atık lastik düşük molekül kütleli, hidrokarbon içerikli sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmüştür. Deneyler 523, 573 ve 623 K sıcaklıkta ve 5, 10 ve 15 MPa basınçta gerçekleştirilmiştir. Oluşan sıvı ve katı ürünler basit bir ayırma metodu ile ayrılmıştır. Optimum deney şartları için reaksiyon süresi, lastik miktarı ve çözücü miktarı belirlenmiştir. Sıcaklık ve basınca göre bozunma özelliklerini belirlemek için TGA ve bozunma yüzdesi kullanılmıştır. Farklı koşullarda elde edilen sıvı ürünlere GC-MS tekniği uygulanmıştır.

Deneylerde 1,0 ml hacimli ve yüksek basınca dayanıklı bir otoklav kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün GC-MS ile, katı ürün ise TGA ile analiz edilmiştir. Optimum deney koşullarını belirlemek için farklı reaksiyon süreleri (30, 60, 90 ve 120 dakika) ve farklı atık lastik miktarları (5, 12,5, 25, 35, 50 ve 100 g) denenmiştir.

Deney sonuçlarına göre, 25 g atık lastik 1 ml toluen ile 623 K ve 10 MPa'da 60 dakikalık reaksiyon süresinde tamamiyle bozunmuştur. 523 K'de yani kritik altı sıcaklıkta bozunma yüzdesinin %60-80 aralığında olduğu görülmüştür. Kritik şartlarda (573 K'de), ortalama mol kütlesi 523 K'deki ile aynı değerde olmasına rağmen, bozunma yüzdesi %100'e ulaşmıştır. Süperkritik sıcaklıkta yani 623 K'de ise bozunma yüzdesinin yine %100 olduğu buna karşılık mol kütesinin diğer sıcaklıklara nazaran daha düşük olduğu görülmüştür. TGA ve GC-MS analizleri sonucuna göre, işlemler sırasında bozunma miktarında basınçtan daha çok sıcaklığın daha etkili olduğu görülmüştür.

Rodriguez ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan çalışmada tüm bir otomobil lastiği numunesinden alınan 2-3 cm genişliğindeki örnekler otoklavda 300, 400, 500, 600 ve 700°C'de azot varlığında piroliz edilmiştir. Herbir piroliz işlemi boyunca elde edilen sıvı, katı ve gaz ürünler toplanmış ve karakterize edilmiştir. 500°C'nin üzerinde piroliz ürünlerinin özelliklerine ve miktarına sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürünün aromatik bileşikler ile organik bileşiklerin kompleks bir karışımı olduğu ve yüksek ısıl değere sahip olduğu belirlenmiştir. Sıvı ürünlerin yaklaşık %30'nun ticari petrol sınıfındaki yakıtlar gibi 70-210°C kaynama noktası ile kolaylıkla damıtıldığı ve yaklaşık %60'nın da dizel yakıtın kaynama noktası olan 150-370°C kaynama noktasına sahip olduğu gözlenmiştir. Piroliz sonucu elde edilen gaz ürünlerin yapısında C₁ ve C₄ organik bileşenlerin baskın olduğu bununla birlikte yapısında CO, CO₂ ve H₂S'nin de bulunduğu belirlenmiştir. Piroliz işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin siyah toz şeklinde olduğu ve orijinal lastik parçaları ile eşit boyuta sahip olduğu görülmüştür. Ele geçen bu siyah tozun ticari karbon siyahı ile karşılaştırılabilir bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7.3 Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünler (m/m%) (Rodriguez vd. 2001)

Piroliz sıcaklığı (°C)	300	400	500	600	700
Katı ürün	87,6 ± 7,8	55,9 ± 5,5	44,8 ± 0,6	44,2 ± 0,6	43,7 ± 0,4
Sıvı ürün	4,8 ± 3,9	24,8 ± 6,0	38,0 ± 1,8	38,2 ± 0,5	38,5 ± 1,2
Gaz ürün	7,7 ± 3,9	19,3 ± 2,2	17,2 ± 1,8	17,5 ± 0,8	17,8 ± 1,2

(gerçek değer ± beş pirolizdeneyinin standart sapması)

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün miktarının 300°C'den 500°C'e kadar artış gösterdiği gözlenmiştir. 600 ve 700°C'de ürün miktarında fazla bir değişim gözlenmemiştir. Gaz ürün miktarı 300°C'den 400°C'e artış gösterirken, 500°C ve üzeri sıcaklıklarda değişim göstermemiştir. Pirolizden elde edilen ürünler karşılaştırıldığında, atık lastiğin piroliz işlemi ile geri kazanımı için en uygun sıcaklığın 500°C olduğu görülmüştür (Çizelge 7.3).

Pirolizden ele geçen sıvı ürünün elemental analizi yapılmış, H/C oranı ve ısı değeri belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığının sıvı ürünün C, H, N, S ve O bileşimine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Sıvı ürün, aromatik ve alifatik bileşenlerin karışımı olduğundan H/C oranının tüm sıcaklıklarda aynı kaldığı görülmüştür (~ 1,4). Sıvı ürün için ayrıca GC-MS analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, piroliz sıvısının 5-20 karbonlu organik bileşiklerin ve aromatik yapıların bir karışımı olduğu bulunmuştur.

Giray ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada, atık lastiğin süperkritik ekstraksiyonu ve lastikten elde edilen yağ ile kömürün ko-prosesi çalışılmıştır. İlk aşamada, lastik 400°C'de farklı çözücüler ile ekstrakte edilmiştir. Atık lastiğin yapısındaki tüm uçucu organik materyalin sıvı veya gaz ürüne dönüştüğü gözlenmiştir. Lastikten elde edilen sıvı ürünün bileşimi ve dönüşümü üzerine süperkritik ekstraksiyon şartları altında kullanılan polar çözücülerin etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada, kömür ve süperkritik ekstrakte lastik yağı (SCETO) örnekleri farklı lastik yağı / kömür oranları kullanılarak farklı çözücüler ile ekstrakte edilmiştir. Genelde ko-proses işlemi sırasında lastikten elde edilen yağın kullanımının kömür dönüşümünü geliştirdiği ve elde edilen sıvı ürün miktarının kömürün tek başına ekstraksiyonundan elde edilenkinden daha

yüksek olduğu görülmüştür. SCETO, FTIR ve GC-MS teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, yapıda genellikle alkil aromatik türlerin bulunduğu gözlenmiştir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyon deneyleri 250 ml hacimli reaktörde gerçekleştirilmiştir. 20 g atık lastik 150 ml çözücü ile reaktörde ekstrakte edilmiştir. Deneysel sonucunda oluşan katı atık reaktörden alınmış ve THF ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırılmıştır. THF ekstraksiyonundan sonra kalan kısım toluen ile ekstrakte edilmiştir. Sıvı toluen fraksiyonu döner buharlaştırıcı kullanılarak buharlaştırılmış ve toluende çözünen katı kısım hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Hekzanlı çözelti süzülerek ikiye ayrılmıştır: hekzanda çözünen kısım (HS) ve hekzanda çözünmeyen kısım (HI). Kurutulmuş HS fraksiyonu lastik yağı olarak (SCETO) tanımlanmış ve çalışmalarda kullanılmıştır. Sıvılaştırma işleminin ikinci aşamasında, kömür farklı miktarlardaki SCETO ile karıştırılmış ve 400°C’de farklı süperkritik çözücüler kullanılarak ekstrakte edilmiştir.

Çizelge 7.4 Lastik yağına deney şartlarının etkisi (Giray vd. 2004)

	Lastik yağı	Kullanılan çözücü	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Dönüşüm (%)	Yağ ürün (m/m%)
1	TO1	Toluen	400	90	67	51
2	TO2	Toluen/propilamin (80:20 v/v)	400	120	69	66
3	TO3	Toluen/dietilamin (80:20 v/v)	400	100	69	69
4	TO4	Tetralin	400	30	69	45
5	TO5	Tetralin	450	45	69	20
6	TO6	Toluen/tetralin (80:20 v/v)	400	80	68	49

Deneysel sonuçlardan elde edilen sonuçlara göre, 400°C’de elde edilen ürün dönüşümü tüm çözücü kombinasyonları için %69 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlarda, herbir aşama için (1-5) çözücü yapısının atık lastiğin dönüşümüne etkisinin olmadığı görülmüştür. Lastik dönüşümünün çözücü yapısına bağlı olmamasına rağmen, lastiğin toluen ile süperkritik akışkan ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürün miktarının çözücüye %20 oranında

alifatik amin yapısındaki ikinci bir çözücünün ilave edilmesiyle arttığı görülmüştür. Toluen +dietilamin ve toluen+propilamin karışımları için lastiğin yapısındaki uçucu organik materyallerin çoğunun sıvı ürüne dönüştüğü bulunmuştur (Çizelge 7.4).

Kömürün dönüşüm oranı lastik yağının varlığında çok az bir artış göstermiştir. SCETO kullanıldığında elde edilen dönüşüm oranının kömürün SCETO olmadan sıvılaştırmasından elde edilen sonuçlara kıyasla %4-8 oranında artış gösterdiği bulunmuştur. Buna karşın, kömür-SCETO ko-prosesinde sıvı ürün veriminin SCETO/kömür oranı arttıkça önemli bir artış gösterdiği bulunmuştur. (TO4 hariç, bu çözücü kullanıldığında verimde azalma olmuştur.) GC-MS analiz sonuçlarına göre, yapıdaki ana bileşenlerin naftalin ve antrasen/fenantren türevlerinden oluştuğu bulunmuştur.

Yapılan deneyler sonucunda süperkritik akışkan metodunun atık lastiklerin geri kazanımı için ve yeni ürün eldesi için alternatif bir yöntem olduğu düşünülmüştür.

Qu ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada atık lastiklerin yağlayıcı madde (LBO) ile ZSM-5 zeolit varlığında katalitik pirolizi 430°C'de azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörün katalitik etkisini artırmak için ortama LBO ilave edilmiştir. LBO ilavesi ile lastiğin katalitik bozunma oranının keskin bir artış gösterdiği bulunmuştur. Piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürün GC-MS tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Lastiğin LBO ve ZSM-5 ile katalizlenmiş piroliz işleminden elde edilen ürünlerin yüksek bir bozunma oranına sahip olduğu görülmüştür.

Deneylerde 60 ml hacimli paslanmaz çelik reaktör kullanılmıştır. Katalitik ko-piroliz deneylerinde 10 g materyal, 0,005 g katalizör ve 0,005 g LBO ile karıştırılmıştır.

Çizelge 7.5 430°C’de lastik pirolizden elde edilen ürünler (Qu vd. 2006)

Materyal	Pirolizden elde edilen ürünler (m/m%)		
	Sıvı	Gaz	Katı
Lastik	33,3	17,7	49,0
Lastik/LBO	33,5	14,0	52,5
Lastik/ZSM-5	33,6	16,0	50,4
Lastik/ZSM-5/LBO	48,0	9,3	42,7

Lastiklerin LBO’sız pirolizi ile karşılaştırıldığında, gaz ve katı ürün miktarının azaldığı buna karşılık sıvı ürün miktarının %33,6’dan %48’e yükseldiği bulunmuştur. Pirolizden elde edilen sıvıda ağır bileşen içeriğinin azaldığı ve hafif yağ içeriğinin ($n-C \leq 12$) %77,8’den (LBO’sız) %83,1’e (LBO’lu) yükseldiği görülmüştür. Özellikle C_{10} bileşen içeriğinin keskin bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, sıvı ürün bileşiminin değiştiği gözlenmiştir. Özellikle limonen yüzdesinin büyük ölçüde arttığı görülmüştür (Çizelge 7.5).

Deneylelerden elde edilen sonuçlara göre, LBO’lu katalitik piroliz atık lastiklerin ekonomik olarak değerlendirilebileceği bir proses olarak düşünülmüştür. Bu işlemin sadece sıvı ürün verimini artırmadığı; aynı zamanda yüksek oranda değerli ürünlerin de elde edilmesini sağladığı görülmüştür.

Sınağ ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada linyitin düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile kopirolyzi tüp şeklindeki bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler ile fenol oluşumuna deney şartlarının etkisi (400-700°C sıcaklık aralığı, katalizör, karışım içindeki LDPE bileşimi) araştırılmıştır. Katalizör olarak kırmızı çamur, zeolit ve K_2CO_3 kullanılmıştır. Piroliz süresince sıvı ürün değişiminin kömür-LDPE karışımı içindeki LDPE içeriğinin artmasıyla önemli ölçüde artış gösterdiği belirlenmiştir. Kömüre LDPE ilave edilmesinin gaz ürün oluşumunu etkilemediği görülmüştür. Buna karşılık sıcaklık artışının gaz ürün miktarını artırdığı gözlenmiştir. Kopirolyz işlemi süresince katalizör kullanımının gaz ürün oluşumunu artırdığı görülmüştür.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin bileşimi GC-MS tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Kömürün tek başına pirolizinden elde edilen sıvı ürün içinde bulunan fenolik yapıların kömüre polimer ilave edilmesiyle önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir.

Deneylelerden elde edilen sonuçlara göre, farklı sıcaklıklarda yapılan kopiroliz işleminin kömür ve LDPE'nin tek başına pirolizinden elde edilen sonuçlara göre daha yüksek sıvı ürün verimine yol açtığı görülmüştür. Bu nedenle de atık plastiklerin ve düşük ranklı kömürlerin değerlendirilmesi açısından kopiroliz işleminin alternatif bir metot olduğu söylenmiştir.

Boxiong ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada Y-tipi (USY) zeolitin atık lastiklerin iki aşamalı katalitik pirolizine etkisi araştırılmıştır. Atık lastikler sabit yataklı bir reaktörde piroliz edilmiş ve oluşan piroliz gazları ikincil bir katalitik reaktöre geçirilmiştir. Bu çalışmanın amacı, sıvı bir yakıt elde etmekten ziyade kimyasal bir kaynak olarak kullanılabilir yüksek konsantrasyondaki bazı aromatik hidrokarbonları elde etmek ve elde edilen sıvı ürün bileşimine katalizör/atık lastik oranının etkisini gözlemlemektir. Düşük yoğunluklu fraksiyon (kaynama noktası <220°C) GC-MS tekniği ile analiz edilmeden önce elde edilen sıvıdan destile edilmiştir. Katalizör/atık lastik oranındaki artışın benzen, toluen, ksilen ve alkil aromatik bileşiklerin konsantrasyonunu önemli ölçüde artırdığı görülmüştür.

Deneyleler 30 mm iç çapında 160 mm yüksekliğindeki sabit yataklı reaktörde yapılmıştır. Piroliz reaktöründen elde edilen gaz direk olarak ikincil sabit bir katalizör reaktörüne geçirilmiştir. Daha sonra oluşan gaz ürünler buz/su karışımından geçirilerek sıvı ürün elde edilmiştir. Kullanılan piroliz reaktörü de 19 mm iç çapında ve 310 mm yüksekliğinde bir reaktördür. 500°C piroliz sıcaklığında farklı katalizör/atık lastik oranları (0,25, 0,5, 0,75 ve 1,0) incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, katalizör/lastik oranı artttıkça gaz ürün miktarı artmakta buna karşılık sıvı ürün miktarı önemli ölçüde azalmaktadır. Sıvı ürün içindeki benzen, toluen, m-, p-, o- ksilen gibi tek halkalı aromatik bileşenlerin miktarının katalizör

varlığında arttığı gözlenmiştir. Benzen ve toluen için en yüksek konsantrasyon değerinin elde edildiği katalizör/lastik oranı 0,5 olarak bulunmuştur. Ksilen konsantrasyonun ise katalizör/lastik oranı arttıkça arttığı bulunmuştur.

Bu çalışmada katalizör/lastik oranı arttıkça hafif fraksiyon yüzdesinin arttığı bulunmuştur. Buna karşılık katalizör/lastik oranı arttıkça prosesteki sıvı ürün miktarının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.

8. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, linyit–atık lastik karışımı kritik üstü ekstraksiyon ve piroliz işlemlerine tabi tutularak elde edilen fraksiyonların karakterizasyonunun yapılması ve deney şartlarının (sıcaklık, basınç, linyit / atık lastik oranı, katalizör, kullanılan sıvılaştırma tekniği vb.) ürün verimine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada öncelikle linyit numunesi ve atık lastik ayrı ayrı, daha sonra da bunların belli oranda karıştırılmasıyla ele geçen karışım, piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işlemlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sıvı fazın bileşimi GC – MS, ¹H NMR, FTIR gibi spektroskopik tekniklerle araştırılmıştır. Ayrıca sıvılaştırma işlemlerinden elde edilen katı fazın yüzey alanının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda Pirelli (165 / 70 R 14) marka atık lastik ve Türkiye Kömür İşletmelerinin Bursa–Mustafa Kemal Paşa (MKP) havzasından alınan linyit numuneleri kullanılmıştır. Kullanılmış otomobil lastiğinin iç kısmından küçük lastik parçaları kesilmiştir. Linyit kırılıp öğütüldükten sonra 2,0 inç’lik elekten geçirilmiştir.

Deneyde kullanılan atık lastik ve linyit numunesinde bulunan nem, kül ve uçucu madde analizleri ilgili Türk Standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu bulunan sonuçlar Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Atık lastik ve Bursa MKP linyitinin analiz sonuçları

Örnek	Nem (m/m %)	Uçucu madde (m/m %)	Kül (m/m %)
Atık Lastik	0,6	63,77	2,6
Linyit	7,6	38,86	29,02

Katalizör olarak alüminyum oksit, zeolit ve bentonit kullanılmıştır. Zeolit ile Kütahya yöresinden alınan bentonitin bazı kimyasal özellikleri Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.2 Zeolit ve bentonitin kimyasal özellikleri

Katalizör	Özgül yüzey alanı (m² g⁻¹)	Özgül gözenek hacmi (cm³ g⁻¹)	Gözenek boyutu (Å)	Si / Al oranı
Zeolit	603	0,138	5	1,05
Bentonit	134	0,295	0,15 – 0,5	6,44

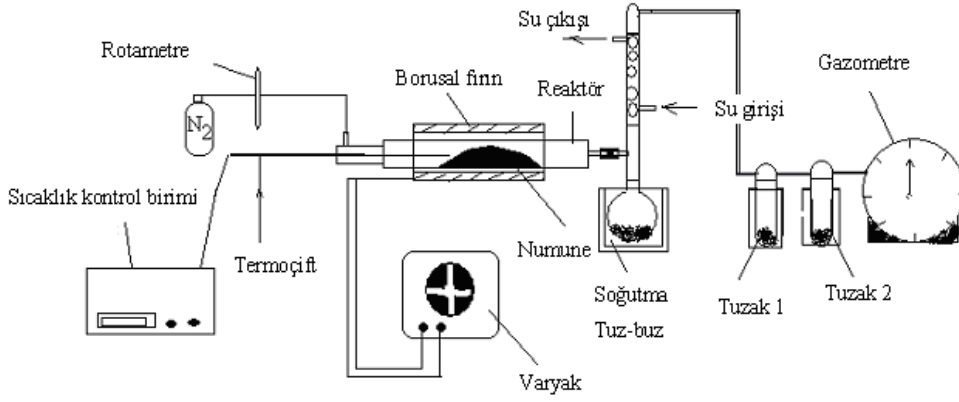
Deneyleerde katalizör olarak kullanılan bentonit ve zeolit literatüre uygun olarak aktifleştirilmiştir.

Zeolit için aktifleştirme işlemi: 5 g zeolit numunesi piroliz fırınında azot ortamında önce 200°C’de iki saat, sonra 500°C’de iki saat süreyle kurutulmuştur.

Bentonit için aktifleştirme işlemi: Toz halindeki 5 g bentonit numunesi öncelikle 105°C’de etüvde dört saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan numuneden alınan örnek %40’lık H₂SO₄ çözeltilisinde 97°C’deki su banyosunda altı saat bekletilmiştir. Elde edilen karışımdan katı kısım santrifüjle ayrılmıştır. Ayrılan kısım birkaç kez saf suyla yıkanmış, sulu bentonit krozeeye alınmış ve kuruması için 105°C’lik etüvde bir gün bekletilmiştir (Sarıkaya vd. 2002).

8.1 Piroliz Deneyleinin Yapılışı

Piroliz deneylelerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 8.1’de şematik olarak verilmiştir. Sistemde bulunan rotametre gaz akış hızını düzenlemektedir. Piroliz işlemi borusal fırın içindeki reaktörde gerçekleştirilmektedir. Ortam sıcaklığını ölçmek amacıyla reaktörün içine termoçift yerleştirilmiştir. Termoçift, sıcaklığı kontrol üzere bir göstergeye bağlıdır. Varyak ile ısıtma hızı ayarlanmaktadır. Reaktörden çıkan sıvı ürün, tuz–buz karışımı ile soğutulan bir cam balonda toplanmaktadır. Gaz ürün ise tuzaklardan geçirilerek gaz hacmini ölçen gazometreye ulaşmaktadır.



Şekil 8.1 Piroliz sisteminin şematik gösterimi

10 g numune boş tartımı alınan reaktör içine yerleştirilip, borusal fırın içine konulmuştur. Reaktörün giriş ağzı hava geçirmeyecek şekilde kapatılmıştır. Çıkış ağzı ise uygun bağlantılarla cam balona tutturulmuştur. Balon, sıvı ürün toplanabilmesi için tuz-buz karışımı içine oturtulmuştur. Geri soğutucu ve onun ucuna da gazometrenin bağlanmasıyla sistem hazır hale getirilmiştir. Deneyler sırasında, sistemden 20 cm³/min akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Piroliz işlemi, fırının 50°C/min ısıtma hızıyla piroliz sıcaklığına ısıtılmasıyla başlamış ve fırın, bir saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Deney sonucunda oluşan yüksek mol kütleli sıvı ürün cam balonda toplanırken daha düşük mol kütleli gaz ürünün hacmi gazometrede ölçülmüş ve reaktörde kalan kısım ise artık kok olarak alınmıştır.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün, katran ve linyitten gelen suyu kapsamaktadır. Sıvı faz içinde verilen değerler ve yapılan hesaplamalar su miktarı çıkarılmadan yapılmıştır. Ancak saklama kaplarına alınmadan önce su, ayırma hunisiyle ayrılmış ve hacmi ölçülmüştür. Sadece atık lastiğin pirolize tabi tutulduğu deneylerde su varlığı gözlenmezken linyitin kullanıldığı deneylerde sıvı faz içerisinde linyitten gelen su belirlenmiştir.

Atık lastiğin kömür pirolizine etkisi farklı sıcaklık ve farklı karışım oranları olmak üzere iki parametre üzerinden incelenmiştir. Bu amaçla atık lastik, linyit ve farklı oranlarda atık lastik – linyit karışımları 400, 500, 600 ve 700°C'deki dört farklı sıcaklıkta pirolize tabi tutulmuştur. Hazırlanan atık lastik – linyit karışımlarındaki atık lastik oranları kütlece %33, %50 ve %67'dir. Karışımın toplam kütlesi 10 g'dır. Yani %33'lük numunede (1:2 oranında) 3,33 g atık lastik, 6,67 g linyit, %50'lik numunede (1:1 oranında) 5 g atık lastik, 5 g linyit, %67'lik numunede (2:1 oranında) 6,67 g atık lastik, 3,33 g linyit bulunmaktadır.

Sıvı ürün ve artık kok verimi aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplanmıştır:

$$\text{Artık kok verimi (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (8.1)$$

m_2 : Deneyden sonra reaktör + artık kokun kütlesi (g)

m_1 : Deneyden önce reaktörün boşken kütlesi (g)

m : Başlangıçtaki numune miktarı (g)

$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = \frac{s_2 - s_1}{m} \times 100 \quad (8.2)$$

s_2 : Deneyden sonra balon + toplanan sıvı kütlesi (g)

s_1 : Deneyden önce boş balonun kütlesi (g)

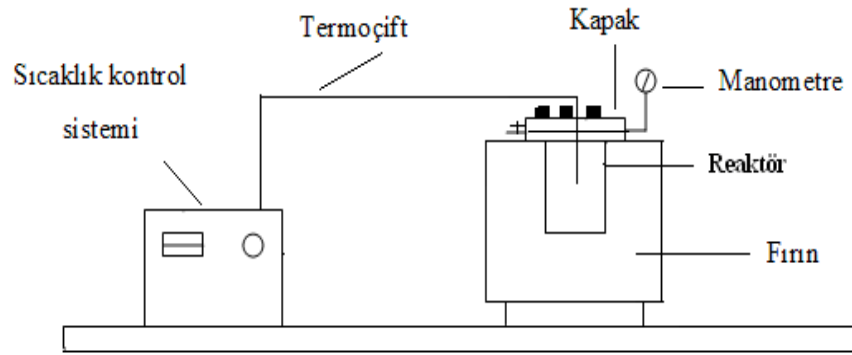
m : Başlangıçtaki numune miktarı (g)

Gaz ürün yüzdesi ise, 100 değerinden sıvı ve artık kok yüzdelerinin çıkarılmasıyla bulunmuştur.

8.2 Kritik Üstü Ekstraksiyon Deneyinin Yapılışı

Kritik üstü ekstraksiyonun yapıldığı deney sistemi başlıca üç ana bölümden oluşmaktadır: 1- paslanmaz çelikten yapılmış reaktör, 2- sıcaklığı kontrol edilebilen ve reaktörü ısıtmakta kullanılan fırın ve 3- sıcaklık kontrol birimi. Reaktör 1 L hacminde

olup en yüksek çalışma basıncı 150 atm'dir. Reaktörün kapağı 6 adet somun ile sıkılarak kapatılmakta ve kapakta gerektiğinde sıvı veya gaz için giriş çıkış valfleri ve 300 atm'e kadar ölçme yapabilen bir manometre bulunmaktadır. Ayrıca ani basınç yükselmeleri için emniyet valfi de kapak kısmında yer almaktadır. Sıcaklık kontrol sistemi ile fırının sıcaklığı istenilen değerde sabit tutulabilmektedir. Kullanılan deney sistemi Şekil 8.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 8.2 Süper kritik gaz ekstraksiyonu deney düzeneğinin şematik gösterimi

Süper kritik gaz ekstraksiyonu deneylerinde çözücü olarak toluen kullanılmıştır. Toluenin kritik sıcaklığı 318,6 °C ve kritik basıncı 41,1 atm'dir. Her deney için 10 g numune reaktöre konmuş ve üzerine literatürdeki benzer çalışmalarda kullanılan çözücü/numune oranı 10/1 olacak şekilde 100 g toluen ilave edilmiştir. Tork anahtarı kullanılarak reaktörün kapağı kapatılmıştır. Deneylerden önce, sistemden 20 cm³/min akış hızında azot gazı geçirilerek reaktör içindeki hava uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon işlemi, fırının 50°C/min ısıtma hızıyla ekstraksiyon sıcaklığına ısıtılmasıyla başlamış ve fırın, bir saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Bir saat sonunda ısıtma işlemine son verilmiş ve sistem soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan reaktörün kapağı açılıp ekstraktı içeren çözücü, katı kısımdan süzülerek ayrılmış ve bu karışım vakum altında döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak çözücü uzaklaştırılmıştır.

Atık lastiğin linyitin kritik üstü toluen ekstraksiyonuna etkisi farklı sıcaklık ve farklı karışım oranları olmak üzere iki parametre üzerinden incelenmiştir. Bu amaçla atık lastik, linyit ve farklı oranlarda atık lastik – linyit karışımları 400, 450 ve 500°C'deki üç sıcaklıkta kritik üstü ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. 400, 450 ve 500°C da ekstraksiyon sırasında ulaşılan basınç değerleri sırasıyla 48, 54 ve 58 atmosfer olmuştur. Piroлиз deneylerinde olduğu gibi karışım içinde kütlece %33, %50 ve %67 oranında atık lastik bulunmaktadır. Karışımın toplam kütlesi 10 g'dır. Yani % 33'lük numunede (1:2 oranında) 3,33 g atık lastik, 6,67 g linyit, % 50'lik numunede (1:1 oranında) 5 g atık lastik, 5 g linyit, % 67'lik numunede (2:1 oranında) 6,67 g atık lastik, 3,33 g linyit bulunmaktadır.

Katalizörlü deneylerde ise karışım oranı %50 olmak üzere; %1 oranında katalizör içeren numunede 4,95 g atık lastik, 4,95 g linyit ve 0,1 g katalizör; %2 oranında katalizör içeren numunede ise 4,90 g atık lastik, 4,90 g linyit ve 0,2 g katalizör kullanılmıştır.

Sıvı ürün ve artık kok verimi için piroliz deneylerinde yapılan hesaplamalarda kullanılan 1 ve 2 nolu eşitlikten yararlanılmıştır. % gaz ürün ise, 100 değerinden sıvı ve artık kok yüzde değerlerinin çıkarılmasıyla bulunmuştur.

8.3 Termal Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA) tekniğinde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilmektedir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetri analizleri için kullanılan cihazlarda duyarlı bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için

mikro bilgisayar / mikro işlemci bulunmaktadır. Ayrıca deney sırasında gaz atmosferini değiştirebilmek için isteğe bağlı temin edilen başka bir gaz süpürme sistemi de bulunmaktadır.

Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniğinde, numune ve termal olarak inert olan referans madde arasındaki sıcaklık farkını uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genellikle sıcaklık programı uygulanırken numunenin sıcaklığı T_s zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans madde ısıtılmaktadır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark $\Delta T = T_r - T_s$ izlenerek grafikleme işlemi yapılmaktadır.

DTG-60 H SHIMADZU cihazı kullanılarak 10°C dk^{-1} ısıtma hızıyla 30°C ile 1000°C sıcaklık aralığında, 100 ml dk^{-1} akış hızındaki azot atmosferinde platin hücrede atık lastik ve linyit örneğinin DTA ve TGA eğrileri belirlenmiştir.

8.4 Sıvı Fazın Karakterizasyonu

Yapısında değerli kimyasalları bulundurduğu düşünülen ve belirli bir sıcaklık ve belirli orandaki karışımlardan elde edilen sıvı fazların GC-MS, ^1H NMR ve FTIR analizleri yapılmıştır. Artık kok ve gaz ürünlere herhangi bir analiz işlemi uygulanmamıştır.

GC-MS tekniğinde, karışımdaki bileşenler birbirinden ayrılarak molekül kütlelerindeki farklılığa göre teşhis edilmektedir. Sabit ve hareketli fazın bulunduğu kolon boyunca karışım, azot ve helyum gibi gazlarla sabit fazda taşınır. Alıkonma zamanlarına göre birbirinden ayrılan bileşenlerin bu sayede kalitatif tayinleri yapılmaktadır. Gaz kromatografisinden gelen bileşenler sistemde dedektör görevi yapan MS ile çabuk tarama ve yüksek duyarlılıkla daha kesin olarak tayin edilmektedir. Kütle spektroskopisinden elde edilen elektronik iyonizasyon spektrumları, kütüphanede

(NIST) bulunan spektrumlar ile karşılaştırılmakta ve bileşiğin miktarı toplam kromatogramdaki % pik alanları cinsinden verilmektedir.

Analizlerde kullanılan AGILENT 6890 GC Sistem 5973 MSD modeli GC-MS cihazının özellikleri ve şartları aşağıda özetlenmiştir:

Kolon : HP1 (50 m × 0,32 mm × 0,52 µm)

Taşıyıcı gaz : He

He akış hızı : 0,7 ml / dak

¹H NMR analizleri, BRUKER DPX-400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spektrometre cihazında yapılmıştır. Bu cihaz, sıvı helyum soğutmalı süper iletken mıknatıs sistemi ile 9,397 Tesla'lık bir manyetik alan oluşturmakta, dijital sinyal ve filtre teknikleri ile ultra yüksek seviyede kararlılık ve duyarlılık sağlamaktadır. Cihazın faz rezolusyonu 0,05°, frekans rezolusyonu 0,001 Hz'dir.

¹H NMR analizinden elde edilen spektrumlardan, sıvı ürünün aromatik, alifatik ve alken içeriği, H/C oranları ve araştırma oktan sayısı (RON) bazı hesaplamalarla tespit edilmektedir (Myers vd. 1975).

Çizelge 8.3 NMR Spektrumunda bileşenlerin yer aldığı bölgeler

	Proton tipi	Kimyasal kayma (ppm)
A	Aromatikler	6,6 – 8,0
B	Olefinler	4,5 – 6,0
C	α-metil	2,0 – 3,0
D	Metin (parafinler)	1,5 – 2,0
E	Metilen (parafinler)	1,0 – 1,5
F	Metil (parafinler)	0,6 – 1,0

¹H NMR spektrumunda her bir kimyasal kayma aralığı için integral yükseklikleri ölçülmüş ve Çizelge 8.3'de belirtilen A, B, C, D, E, F gibi farklı hidrokarbonların değerleri bulunmuştur. Bu değerler, Myers ve arkadaşlarının önerdiği aşağıdaki eşitliklerde yerine konularak aromatiklerin, parafinlerin ve olefinlerin hacimce yüzdeleri, H/C oranları ile izoparafin indeksi ve RON değeri hesaplanmıştır. RON değeri yakıttaki rolanti oktan sayısını göstermektedir. Benzin gibi yakıtlarda vuruntunun daha düşük olmasından dolayı oktan sayısının yüksek olması tercih edilir.

$$\text{Aromatikler, v/v \%} = \frac{(A + C/3)0,97 \times 10^2}{(A + C/3)0,97 + (D - 2B + E/2 + F/3) \times 1,02 + 3,33B} \quad (8.3)$$

$$\text{Parafinler, v/v \%} = \frac{(D - 2B + E/2 + F/3) \times 1,02 \times 10^2}{(A + C/3)0,97 + (D - 2B + E/2 + F/3) \times 1,02 + 3,33B} \quad (8.4)$$

$$\text{Olefinler, v/v \%} = \frac{3,33B \times 10^2}{(A + C/3)0,97 + (D - 2B + E/2 + F/3) \times 1,02 + 3,33B} \quad (8.5)$$

$$H/C = \frac{A + B + C + D + E + F}{(A + C/3) \times 1,28 + (D - 2B + E/2 + F/3) \times 1,02 + 3,42B} \quad (8.6)$$

$$\text{İzoparafin indeksi} = \frac{CH_3}{CH_2} = \frac{F/3}{E/2} \quad (8.7)$$

$$\text{Araştırma oktan sayısı (RON)} = 80,2 + 8,9 \times \text{izoparafin indeksi} + 0,107 \times \text{aromatikler (vol, \%)} \quad (8.8)$$

Analizlerde, organik maddelerin yapılarını aydınlatmada bir diğer yöntem olan infrared spektroskopisi de kullanılmıştır. Bu, sisteme gelen ışın miktarı ile çıkan ışın miktarı arasındaki orana dayanarak yapılan bir analiz yöntemidir. Maddenin absorpsiyonunu ölçmek amacıyla ışığı tamamen geçiren KBr ya da NaCl pelletleri veya bir film tabakası kullanılır. İnfrared spektrumunda farklı soğurma bölgeleri farklı fonksiyonel gruplara

karşılık gelmektedir. Böylece organik fonksiyonel gruplar belirlenirken iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı tespit edilir.

Sıvıların FTIR analizleri MATTSON 1000 model FTIR spektrometresinde yapılmıştır. Piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünler film tabakası üstüne damlatılarak FTIR'ları alınmıştır.

FTIR analizi sonucu her bir numuneye ait absorpsiyon değerine karşı dalga sayısını gösteren spektrumlar elde edilmiştir. Aynı zamanda spektrumlardaki fonksiyonel gruplara ait yüzde miktarları da analiz sonucu olarak elde edilmiştir.

8.5 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi

Sıvı azot ortamında azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak bilgisayar donanımlı cihaz ile katıların m^2/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir. Bu yöntemle özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının ve aynı maddenin farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmesi veya asit gibi kimyasallarla muamelesi sonucunda mikro yapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi sağlanmaktadır. Sonuçlar bilgisayar monitöründen çok nokta BET yüzey alanı veya tek nokta BET yüzey alanı değerleri şeklinde alınabilmektedir.

Çalışmada elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları QUANTACHROME NOVA 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak %99,99 saflıkta azot gazı kullanılmıştır.

Katı örnekler adsorpsiyon/desorpsiyon işleminden önce aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyon işlemi için yeterli miktarda örnek ölçüm hücresine koyularak, vakumda $250^{\circ}C$ sıcaklıkta 16 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Böylece katı yüzeyinde ve açık gözeneklerde bulunan nem ve gazlar uzaklaştırılmıştır. Ardından; cihazın uygun istasyonuna yerleştirilen gazı uzaklaştırılmış hücre içindeki

katı örneğin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için tamamen otomatik olan sistemin bilgi girişi tuşlarından gerekli veriler girilmiştir. Bu işlemlerden önce adsorpsiyonun gerçekleştiği hücrenin daldırılacağı sıvı azot kabı (dewar kabı) sıvı azot ile doldurulmuştur. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreci boyunca elde edilen ölçüm verileri, doğrudan bilgisayara kaydedilmiştir.

Tüm örneklerin BET yüzey alanları, azot adsorpsiyon verileri kullanılarak çok nokta yöntemi ile belirlenmiştir.

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

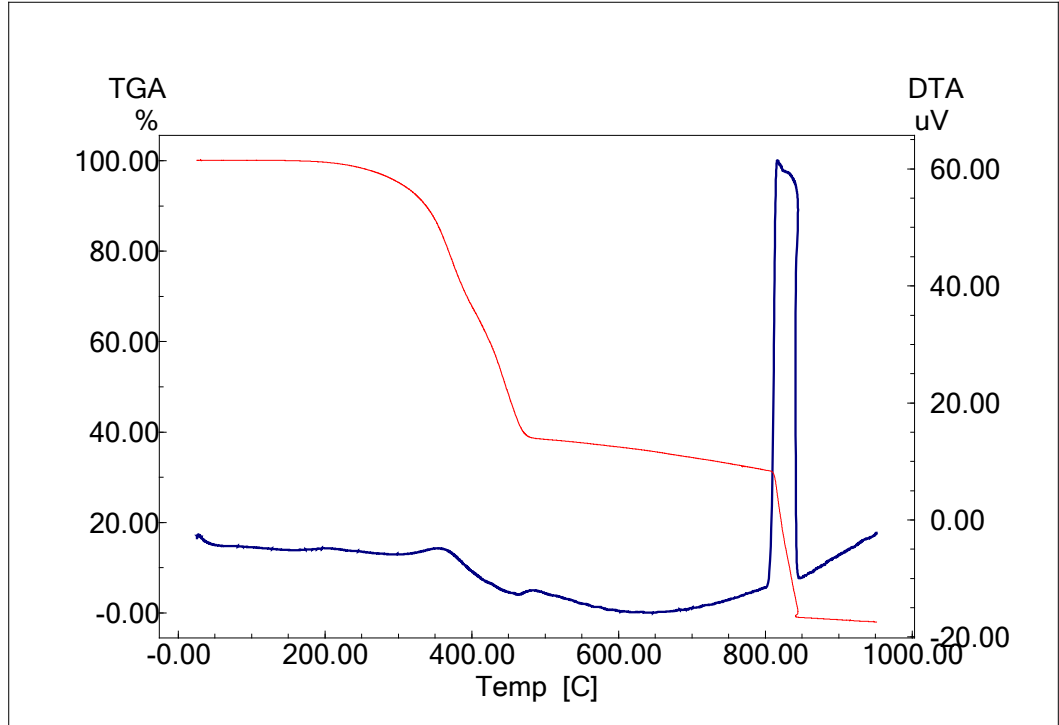
Deneyleerde kullanılan atık lastik ve linyit numunelerinin elementel analizi LECO 932 CHNS elementel analiz cihazında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1 Atık lastik ve Bursa MKP linyitinin analiz sonuçları

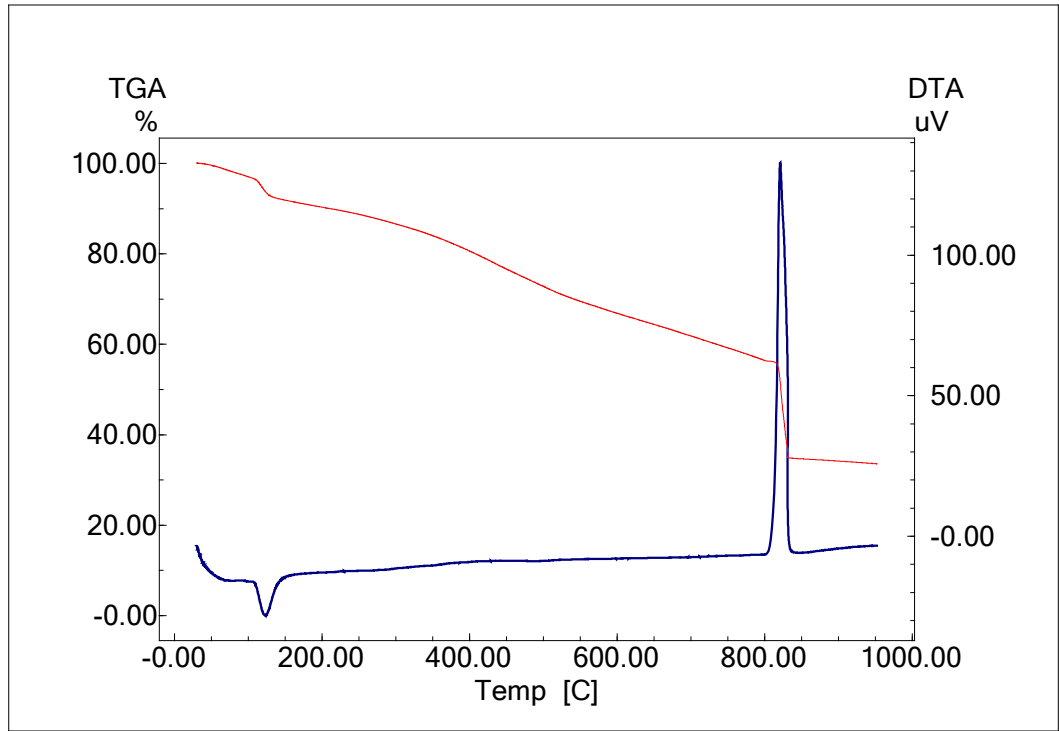
Örnek	Elementel bileşim (%m/m)					
	C	H	N	S	O	Diğer ^a
Atık Lastik	72,38	5,89	0,34	1,50	6,39	13,50
Linyit	68,82	4,75	1,78	4,22	20,43	-

^aÇelik ve inorganik dolgu maddeleri

Atık lastik ve linyit numunelerinin termal analiz sonuçları Şekil 9.1 ve Şekil 9.2’de verilmiştir.



Şekil 9.1 Atık lastik için TGA ve DTA analiz sonuçları

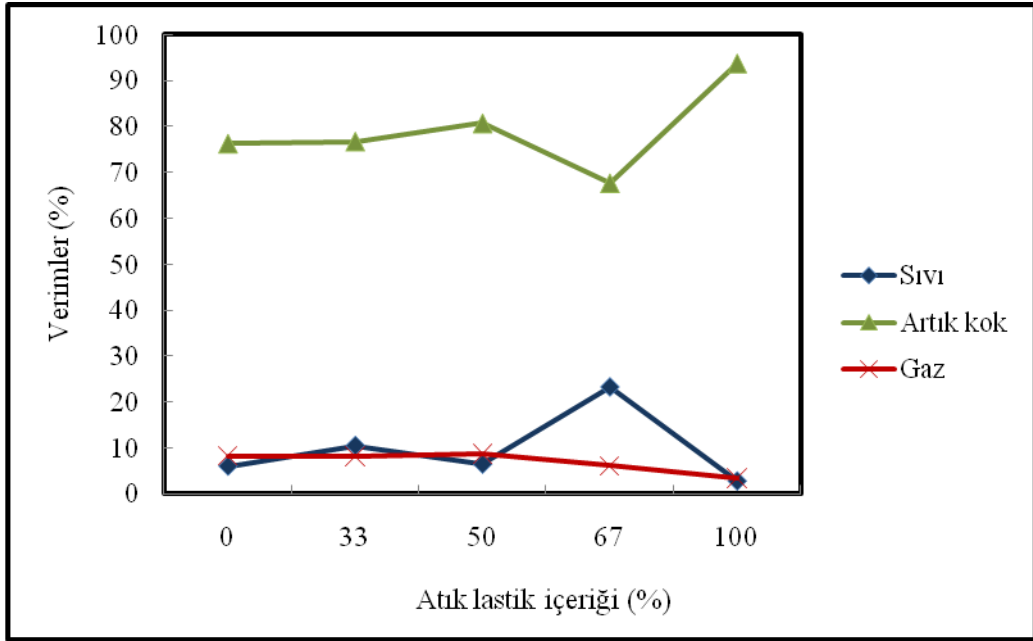


Şekil 9.2 Linyit için TGA ve DTA analiz sonuçları

Analiz sonuçlarına göre, atık lastik 350-400°C sıcaklık aralığında bozunmaya başlamakta ve yaklaşık 800°C'de tamamiyle bozunmaktadır. Linyit ise yapısındaki suyu kaybettikten sonra düzgün bir şekilde bozunmakta ve 750-800°C sıcaklık aralığında linyitin bozunma işlemi %70 oranında tamamlanmaktadır. 800°C dolayında yapıdaki büyük moleküller hızlı bir şekilde parçalanmaya başlamakta ve 850°C dolayında linyitin yaklaşık %30'u bozunmadan kalmaktadır. Linyit ile atık lastiğin bozunma profilleri karşılaştırıldığında, atık lastiğin bozunması 300°C'de başlarken bu sıcaklıkta linyitin kütlelerinde %20 oranında azalma gözlenmektedir. Her iki numune 800°C-850°C arasında maksimum kütle kaybı göstermektedir. TGA sonuçları birlikte pirolizle sıvılaştırma işleminin 400°C-800°C sıcaklık aralığında yapılmasının uygun olacağını ortaya koymaktadır. Atık lastik ve linyitin DTA analizinde ise 800°C dolayında keskin bir ekzotermik pik gözlenmiştir.

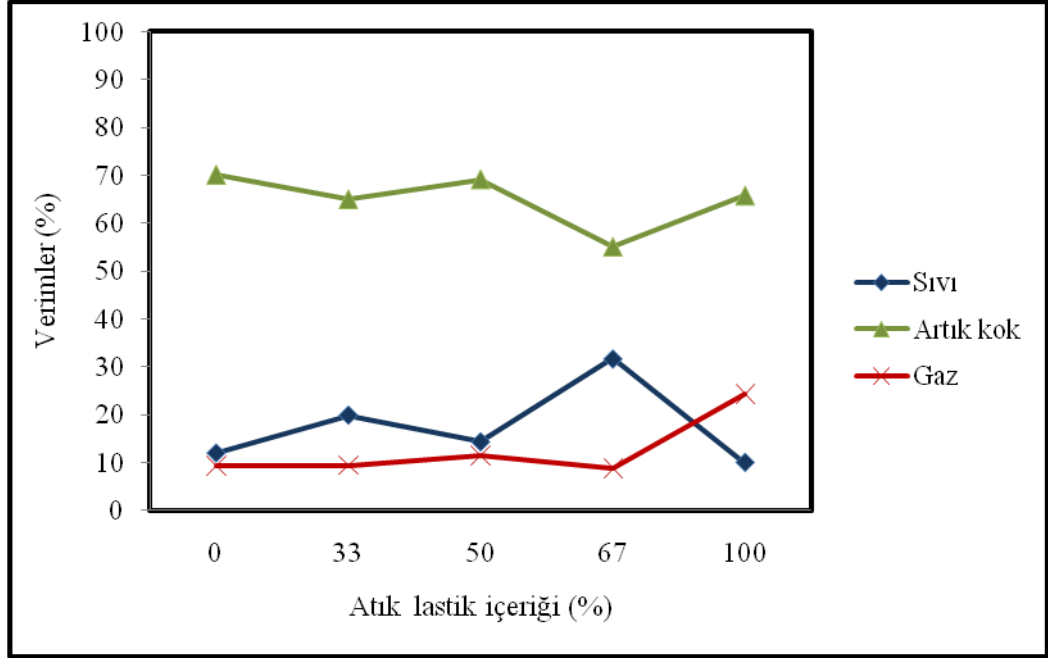
9.1 Piroliz Deneyleri

Piroliz düzeneğinin kullanıldığı çalışmalarda atık lastik ve linyit ayrı ayrı ve belli oranlarda karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün verimlerinin farklı sıcaklıklardaki değişimi aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



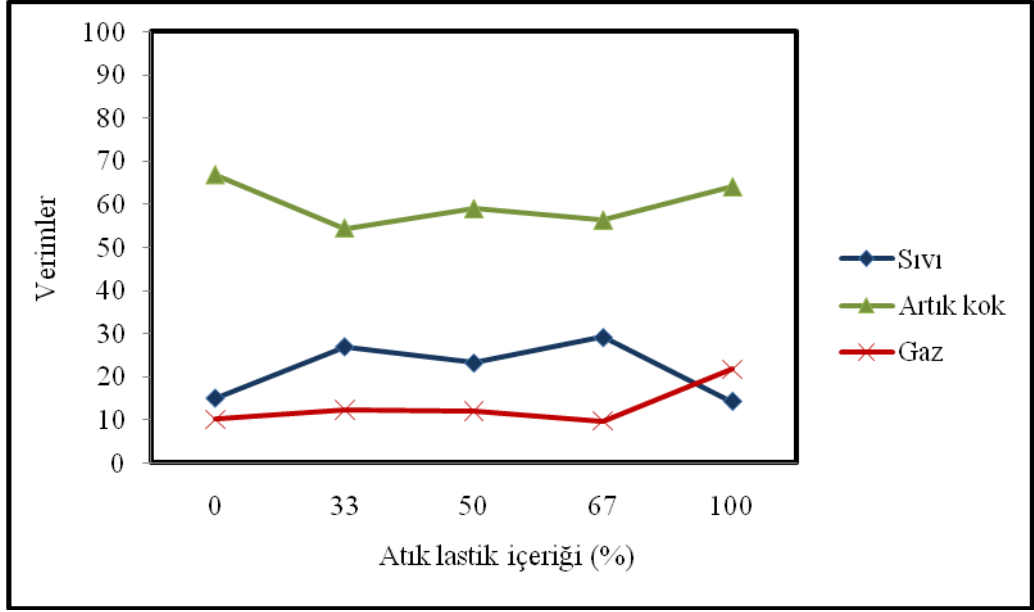
Şekil 9.3 Atık lastik-lyinyit karışımının 400°C’de pirolizinden elde edilen verimler

Şekil 9.3’den de görüldüğü gibi 400°C’de yapılan deneylerde %67 oranında atık lastik içeren karışımdan elde edilen sıvı ürün veriminin arttığı, artık kok veriminin ise azaldığı gözlenmektedir. Karışımın atık lastik içeriği arttıkça gaz ürünlerde az da olsa bir azalma görülmektedir. Artık kok verimindeki değişim de sıvı ve gaz ürünlerdeki değişime paralel gitmektedir. Bu sıcaklıkta linyitin ve atık lastiğin tek başına pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun temel nedeni 400°C’un gerek linyit yapısının gerekse atık lastiğin polimer yapısının bozunarak sıvı veriminde artışa neden olan radikalik reaksiyonların gerçekleşmesine olanak tanımayacak kadar düşük bir sıcaklık olmasıdır.



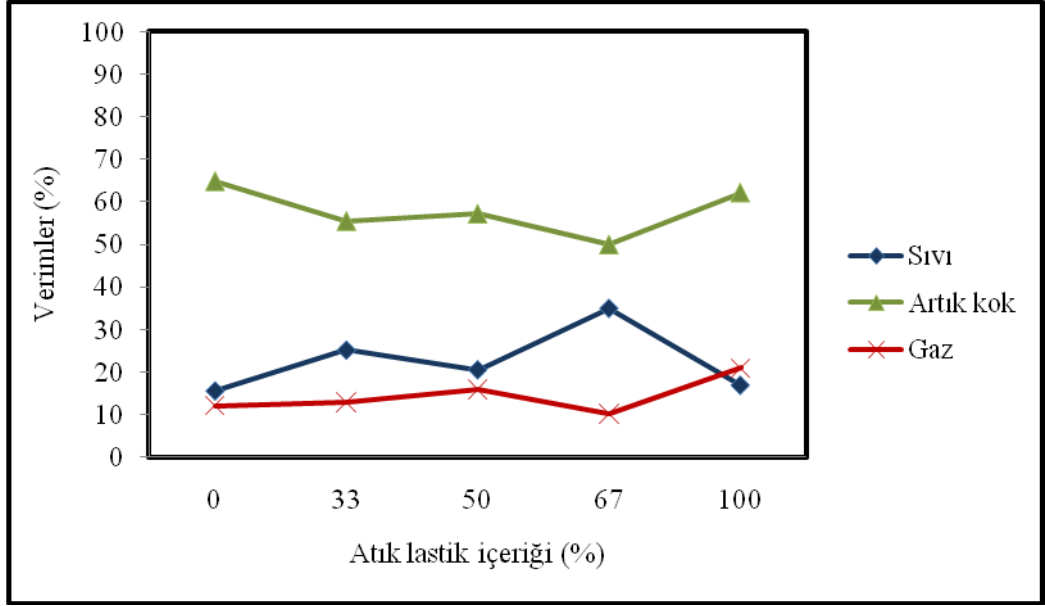
Şekil 9.4 Atık lastik-linyit karışımının 500°C’de pirolizinden elde edilen verimler

500°C’de yapılan deneylerde % 33 oranında atık lastik içeren karışımdan elde edilen sıvı ürün veriminde bir artma gözlenmektedir, atık lastik içeriğinin artırılarak %50’e çıkartılması ile elde edilen karışımın pirolizinde ise %33’lükten elde edilene göre az da olsa bir azalma görülmektedir. Yine 400°C’de olduğu gibi en yüksek sıvı verimi %67’lik oranda elde edilmiştir. Atık lastiğin bozunması için 500°C ve üzeri yeterli olduğundan, 500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda atık lastiğin tek başına pirolizinden elde edilen gaz ürün verimi en yüksek değerini almıştır. Artık kok miktarı da bu değişimlerle orantılı olarak azalmaktadır.



Şekil 9.5 Atık lastik-linyit karışımının 600°C’de pirolizinden elde edilen verimler

600°C’de elde edilen sıvı ürün verimine bakıldığında, 500°C’dekine benzer bir durum göze çarpmaktadır. Şekil 9.1-9.2’den de görüldüğü gibi sıcaklığın 500°C’den 600°C’a çıkmasıyla linyitteki bozunma, atık lastiğe oranla daha fazla olduğundan; sıvı ürün verimine linyitin katkısının da buna paralel olarak daha fazla olduğu söylenebilir. Gaz ürün veriminin ise karışımdaki atık lastik içeriğinin artması ile çok az değiştiği görülmektedir. Bu da; atık lastik oranı arttıkça dönüşümün gaz üründen çok sıvıya doğru olduğunu göstermektedir.



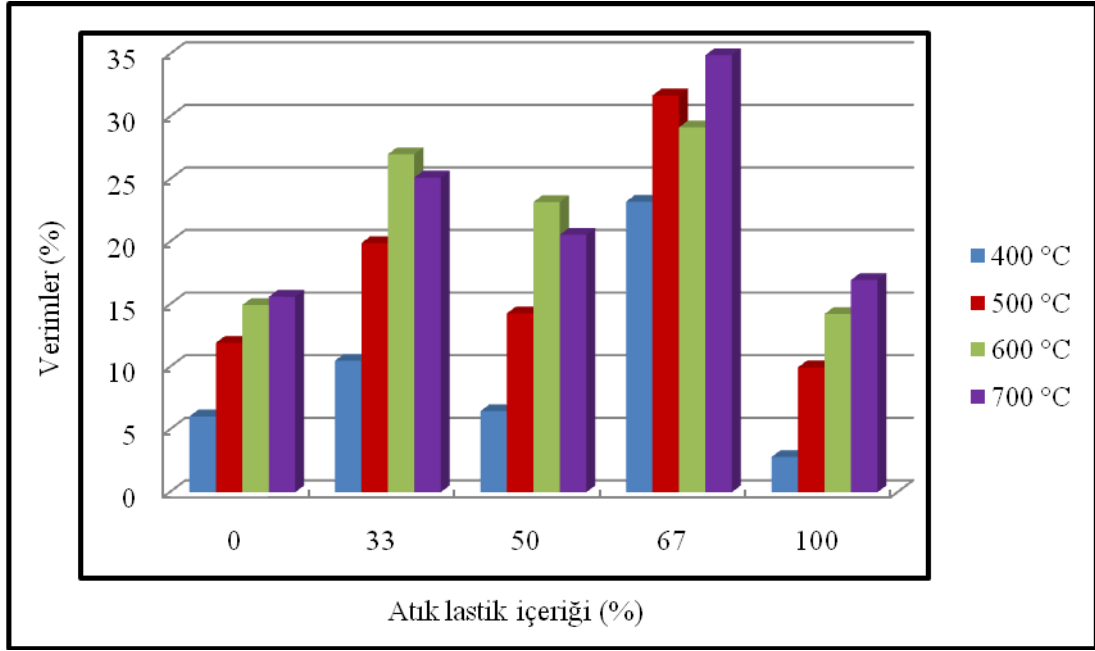
Şekil 9.6 Atık lastik-linyit karışımının 700°C’de pirolizinden elde edilen verimler

700°C’de yapılan deneylerde sıvı ürün verim dağılımında 500°C ve 600°C’de elde edilen sonuçlarla benzerlikler gözlenirken; %67 karışım oranı için sıvı ürün veriminin yine en yüksek değerini aldığı görülmektedir. Ayrıca atık lastiğin tek başına pirolizinden elde edilen en yüksek sıvı ürün veriminin de 700°C’de olduğu görülmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda güçlü termal kraking tepkimelerinden dolayı sıvı miktarının azalması, gaz miktarının ise artması beklenir (Rodriguez vd. 2001). Çalışılan sıcaklık aralığında bu tür bir değişim elde edilememiştir. Bunun, reaktörde bozunma sırasında oluşan ürünlerin hızlı bir şekilde soğutularak yoğunlaşması sonucunda sıvı ürünlerin tam olarak gaz ürünlere dönüşmemesinden kaynaklandığı söylenebilir.

Şekil 9.7’de ise atık lastik-linyit karışımının farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri karşılaştırılmıştır. Karışımdan elde edilen sıvı ürün verimlerinin linyit ve atık lastiğin tek olarak pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Farklı karışım oranları ve sıcaklıklarda yapılan tüm piroliz işlemlerinde sıvı ürün verimindeki artış, artan sıcaklık

etkisi ile yapıdaki bağların daha kolay kırılması ve bunun da piroliz verimine olumlu yönde etki yapması olarak açıklanabilir. Ayrıca piroliz işlemlerinde sürükleyici gaz kullanmak, inert atmosferin sağlanması yanı sıra ortamda oluşan hidrokarbon buharlarını uzaklaştırarak ikincil reaksiyonların azalmasına yardımcı olur ve sıvı ürün veriminde bir artış meydana getirir (Cypres vd. 1989).



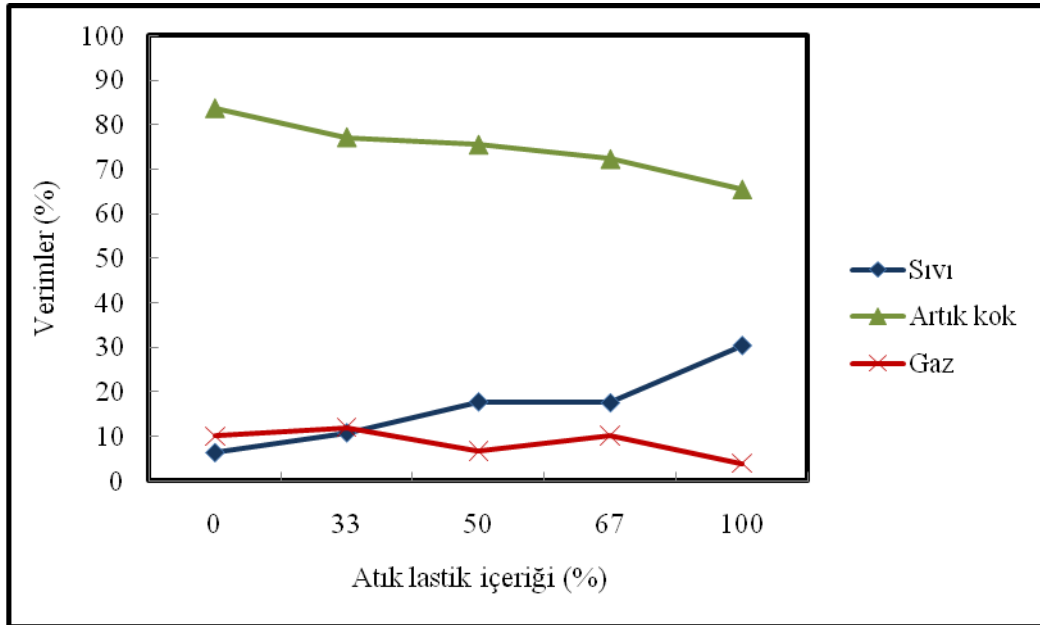
Şekil 9.7 Atık lastik-lynyit karışımının farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri

Karışım içindeki atık lastik miktarının artmasıyla sıvı ürün miktarının artması, lastikten linyite hidrojen transferiyle radikallerin kararlı bileşikler haline gelmesiyle mümkün olabilir. Sıcaklık artışı linyit ve atık lastikteki bağların kopmasını sağlayan ve böylece sıvı ürün veriminin artması için gerekli olan linyitlerin yapısındaki çapraz bağların kırılarak, buradan oluşan radikallerin atık lastikten sağlanan hidrojen ile doyurulmasını sağlayan bir mekanizma öngörülebilir (Sınağ vd. 2006). Çalışmada linyitle birlikte piroliz işlemi için atık lastiğin seçilmesinin asıl nedeni çevresel bir atık olmasının yanında yapısında linyitin pirolizi sırasında oluşan serbest radikalleri doyurabilecek kadar hidrojen içermesidir.

Karışım oranları ve sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında en iyi sıvı ürün veriminin 700°C sıcaklıkta ve atık lastik/linyit karışımının %67 oranında olduğu numune ile elde edildiği gözlenmiştir ve bu nedenle bu karışımının pirolizi sonucunda elde edilen sıvılarının yapısı analiz edilmiştir.

9.2 Kritik Üstü Ekstraksiyon Deneyleri

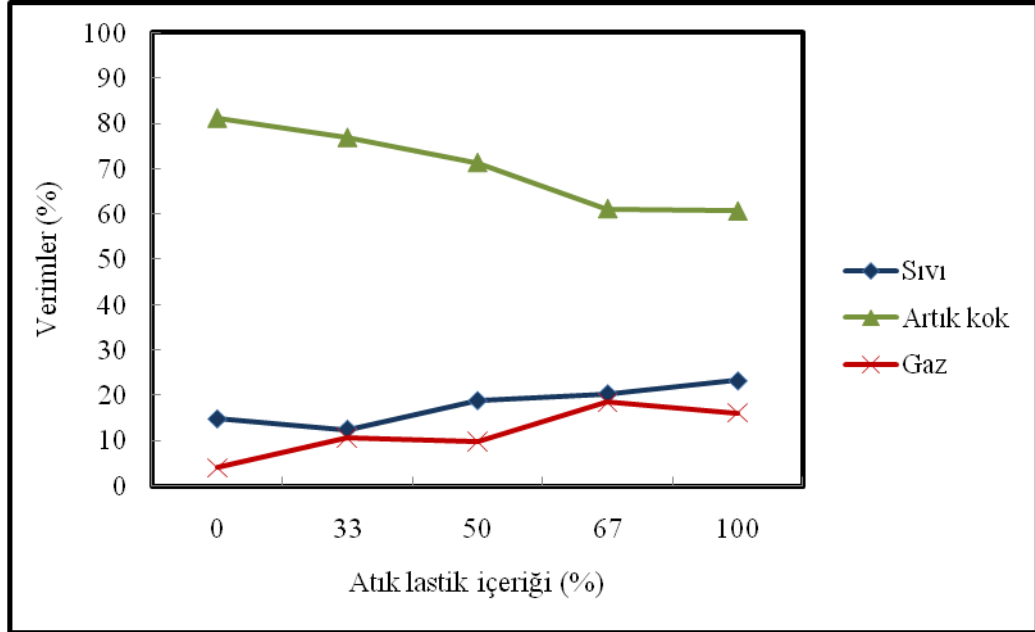
Kritik üstü ekstraksiyon düzeneğinin kullanıldığı çalışmalarda atık lastik ve linyit ayrı ayrı ve belli oranlarda karıştırılarak toluenle üç ayrı sıcaklıkta ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün verimlerinin farklı sıcaklıklardaki değişimi aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 9.8 Atık lastik-linyit karışımının 400°C’de kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen verimler

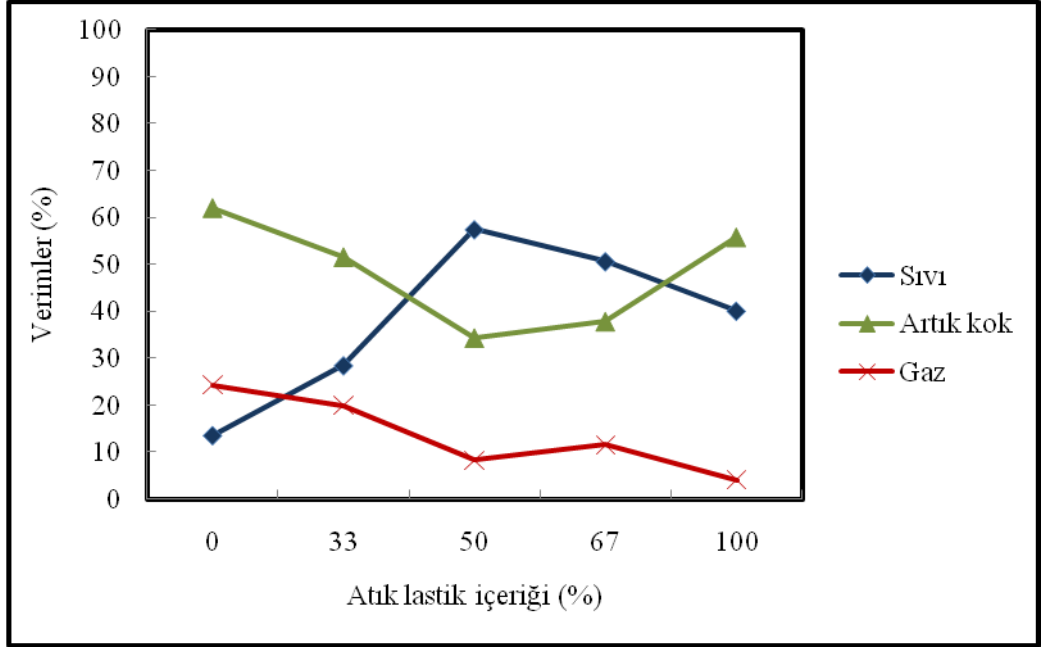
Şekil 9.8’de 400°C’de yapılan deneylerde karışımın atık lastik içeriğinin artması ile sıvı ürün veriminin arttığı, buna karşılık gaz ürün veriminin bir miktar azaldığı görülmektedir. Artık kok verimindeki değişim de sıvı ve gaz ürünlerdeki değişime

paralel gitmektedir. Bu sıcaklıkta atık lastiğin tek başına ekstraksiyonundan elde edilen sıvı verimi, gerek linyitin tek başına ekstraksiyonundan gerekse karışımın ekstraksiyonundan elde edilen verimlerden daha yüksektir.



Şekil 9.9 Atık lastik-lyinit karışımının 450°C’de kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen verimler

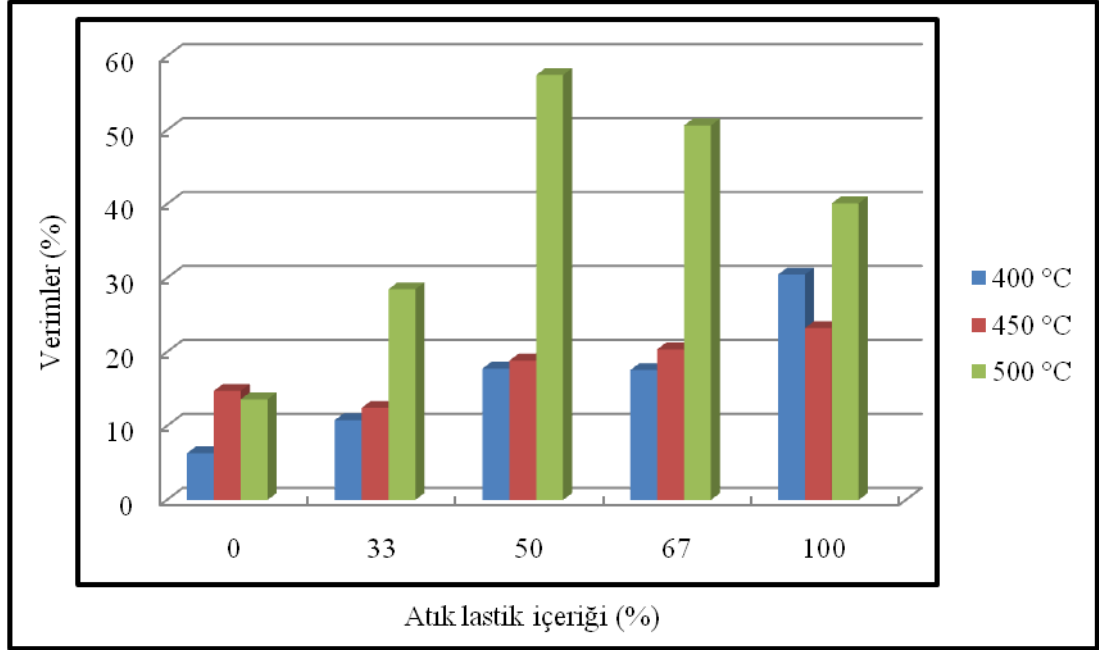
450°C’de yapılan deneylerde karışımın atık lastik içeriğinin artması ile sıvı ürün veriminde düzenli bir artış, katı ürün veriminde ise buna paralel olarak bir azalma gözlenmektedir. Gaz ürün veriminde %50 karışım oranında küçük bir azalma olmakta, atık lastik içeriğinin artırılarak %67’e çıkarılması ile elde edilen karışımın ekstraksiyonunda ise %50’den elde edilene göre bir artış görülmektedir.



Şekil 9.10 Atık lastik-linyit karışımının 500°C’de kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen verimler

500°C’de özellikle %50 oranında atık lastik içeren karışım ile elde edilen sıvı ürün verimlerinde ani bir değişim dikkat çekicidir. Sıvı ürün verimindeki bu artışa paralel olarak artık kok veriminde de bir azalma görülmektedir (Şekil 9.10). Gaz ürün verimindeki değişim sıvı ve katı ürünlerdeki değişime paralellik göstermektedir. Kritik üstü ekstraksiyon deneylerinde %50 atık lastik içeren karışımlardan elde edilen sıvı ürün verimleri en büyüktür.

Şekil 9.11’de atık lastik-linyit karışımının farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürün verimleri karşılaştırılmıştır. Bu şekle göre 500°C’de karışım içindeki lastik oranı arttıkça sıvı ürün miktarı da artmakta ve %50 oranında en büyük değere ulaşmaktadır. Bu oranın üzerinde ise sıvı veriminde bir miktar azalma gözlenmektedir. Bu sıcaklıkta karışım oranları karşılaştırıldığında ise en iyi karışım oranının %50 olduğu görülmektedir.



Şekil 9.11 Atık lastik-linyit karışımının farklı sıcaklıklardaki kiritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürün verimleri

Kritik üstü toluen ekstraksiyonunda yüksek basınç ve sıcaklığın yanı sıra, çözücü olarak kullanılan toluenin de etkisiyle linyit ve atık lastiğin yapısındaki kuvvetli çapraz bağlar kırılmakta ve daha düşük mol kütleli poliaromatik hidrokarbonlar oluşmaktadır (Kershaw 1998, Joung vd. 2001). Poliaromatik hidrokarbonlar ayrıca hidrojen alıcıdır; bunu da alifatik radikallerden hidroaromatik yapılara hidrojen geçişiyle sağlarlar (Giray vd. 2004). Karışımındaki lastik oranının artması sonucu muhtemelen lastik, serbest radikalik reaksiyonları kararlı hale getirmektedir.

En iyi sıvı ürün verimi 500°C ve atık lastik/liniyit karışımının %50 oranında olduğu numune ile elde edildiğinden analizlerde bu numune kullanılmıştır.

9.3 Sinerjik Etki

Polimerik malzemeler piroliz ve ekstraksiyon işlemleri sırasında reaktif ara ürünler oluşturur ve bunlar linyit yapısından işlem sıcaklığında oluşan ürünlerle tepkimeye

girebilir ve bu da ürün dağılımını etkileyebilir. Bu şekilde linyit ve polimerik malzemenin birbirini güçlendirmesi veya zayıflatması ile katı, sıvı ve gaz verimlerindeki değişimler sinerjik etki olarak tanımlanmaktadır.

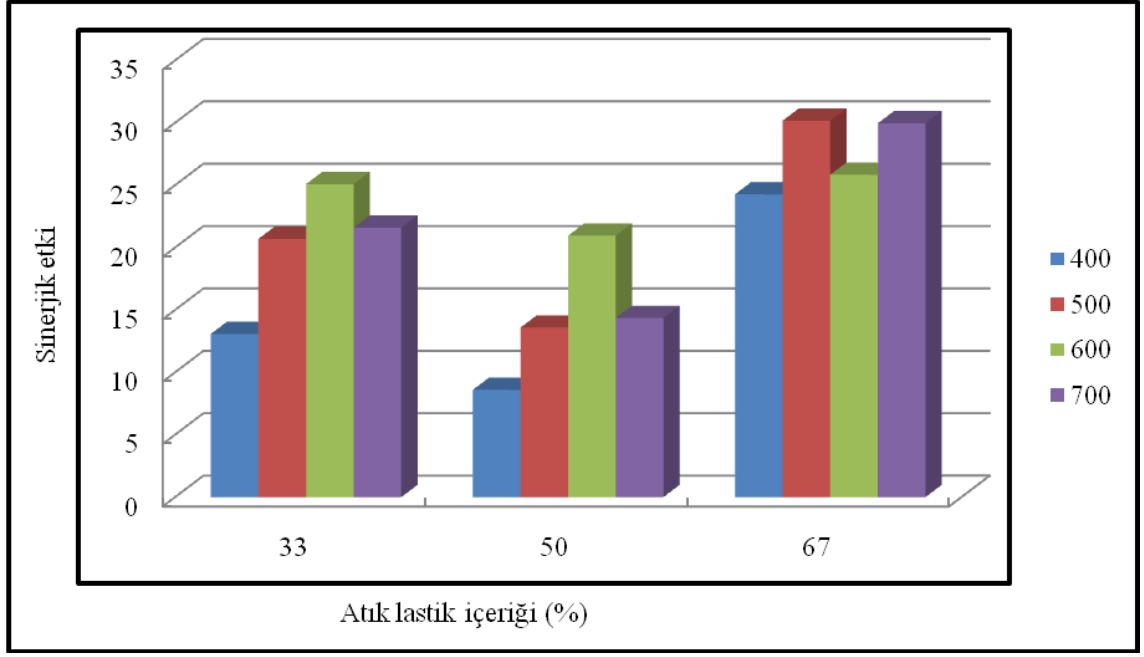
9.3.1 Piroliz deneyleri için sinerjik etki

Linyitle atık lastiğin bir arada pirolize tabi tutulmasının sinerjik bir etki ortaya koyup koymadığı, karışımın pirolizinden elde edilen ürün dağılımının, sadece linyit ve atık lastik pirolizinden elde edilen ürün dağılımından farklılık gösterip göstermediği araştırılmıştır.

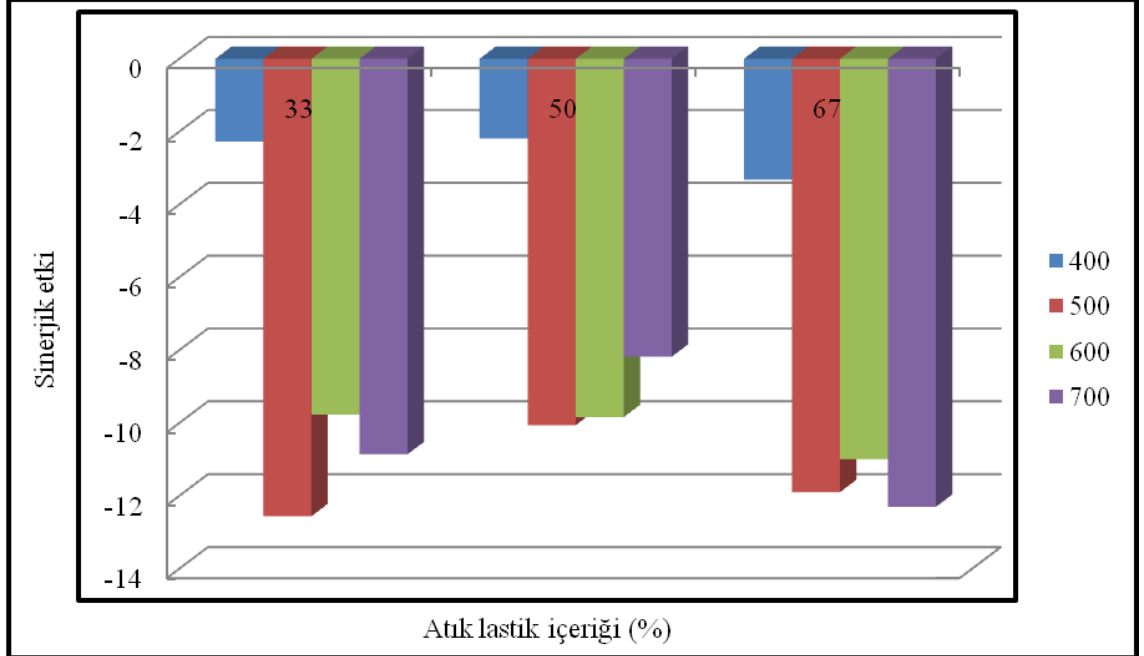
Linyit ile atık lastiğin birlikte pirolizi sırasındaki olası sinerjik etki belirlenirken, linyit ve atık lastiğin belli oranlarda karıştırılmasından elde edilen karışımın pirolizinden toplanan sıvı ve gazın hesaplanan verim değerleri, linyit ve atık lastiğin ayrı ayrı pirolizinden elde edilen sıvı ve gaz verimlerinin ortalaması alınarak bulunan değerlerden çıkarılmıştır. Benzer bir hesaplama Luo (1997) tarafından yapılan bir tez çalışmasında da yer almıştır. Bu işlem sonucu bulunan fark, pozitif ise linyitin atık lastikle birlikte pirolizinin, sıvı ve gaz verimleri üzerinde, linyit ve atık lastiğin ayrı ayrı pirolizine göre daha olumlu etki yaptığı ve dönüşüm oranını artırdığı; fark negatif ise bir sinerjik etki gözlenmediği ve tersine ilgili ürün için ayrı ayrı pirolizin daha etkin olduğu söylenebilir.

Şekil 9.12'de %33, %50 ve %67 oranında atık lastik içeren karışımın, çalışılan deney sıcaklıklarında pirolizinden ele geçen sıvı ürün verimleri için sinerjik etki görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi çalışılan tüm oran ve sıcaklıklarda sıvı ürün oluşumu için sinerjik etki pozitif değerler almıştır. Karışımdaki atık lastik içeriğinin en fazla olduğu (%67) oranda sıvı verimleri için sinerjik etki 700°C'de en yüksek değerine ulaşmıştır. Daha önceden incelenen sonuçlara göre sıvı ürün verimleri de en yüksek değerlerine bu sıcaklık noktasında ulaşmıştır.



Şekil 9.12 Farklı sıcaklıklarda piroliz işleminden elde edilen sıvı faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi



Şekil 9.13 Farklı sıcaklıklarda piroliz işleminden elde edilen gaz faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi

Şekil 9.13'de ise %33, %50 ve %67 oranında atık lastik içeren karışımın, çalışılan deney sıcaklıklarında pirolizinden ele geçen gaz ürün verimleri için sinerjik etki görülmektedir.

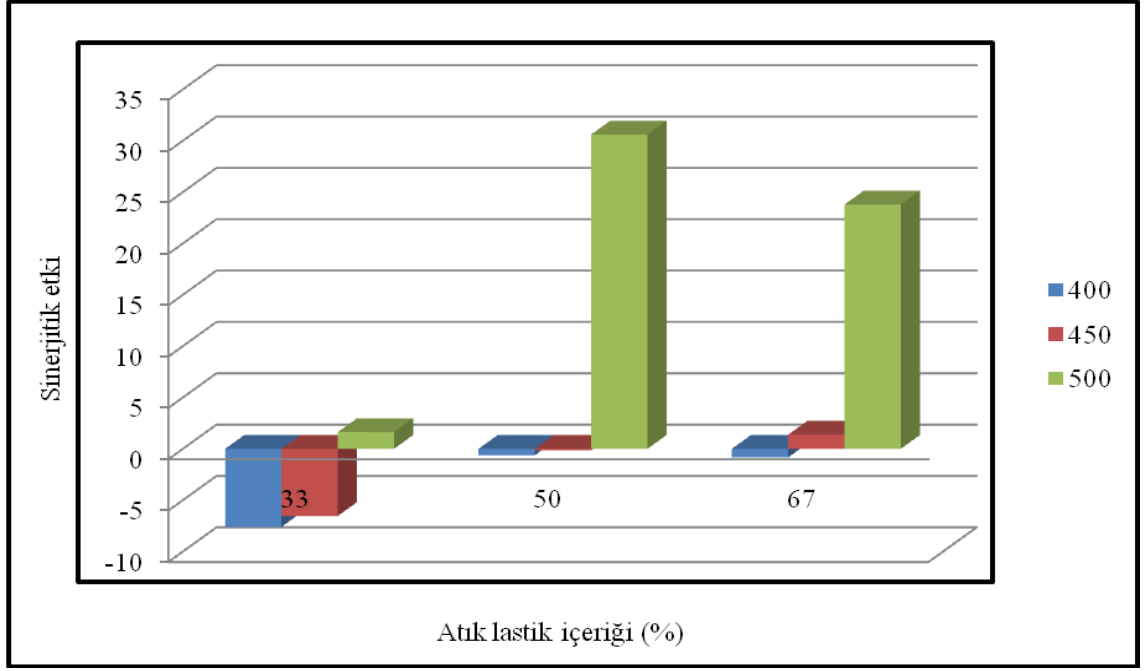
Şekilden de görüldüğü gibi çalışılan tüm oran ve sıcaklıklarda sinerjik etki negatif değerler almıştır. Karışımdaki atık lastik içeriğinin en az (%33) ve en fazla olduğu (%67) oranda gaz verimleri için sinerjik etkinin yüksek değerler aldığı görülmektedir. %50 atık lastik içeren karışımda ise sinerjik etkinin daha düşük değerler aldığı gözlenmiştir. Sinerjik etkinin sıvı ürün veriminde pozitif gaz ürün veriminde ise negatif değerler alması, belirtilen koşullarda oluşan hafif hidrokarbonların atık lastiğin yapısında bulunan hidrojenlerce doyurularak sıvı ürün verimini arttırdığı ve buna bağlı olarak gaz ürün verimini azalttığı şeklinde açıklanabilir.

Bu sonuçlar ışığında piroliz işleminde linyit/atık lastik karışımlarının kullanılması ile daha fazla sıvı ürün elde edilebileceği söylenebilir.

9.3.2 Kritik üstü ekstraksiyon deneyleri için sinerjik etki

Bu çalışmada incelenen etkilerden biri de, linyitle atık lastiğin bir arada toluenle ekstraksiyon işlemine tabi tutulmasının sinerjik bir etki ortaya koyup koymadığı, karışımın ekstraksiyonundan elde edilen ürün dağılımının, sadece linyit ve atık lastiğin ekstraksiyonundan elde edilen ürün dağılımından farklılık gösterip göstermediğidir.

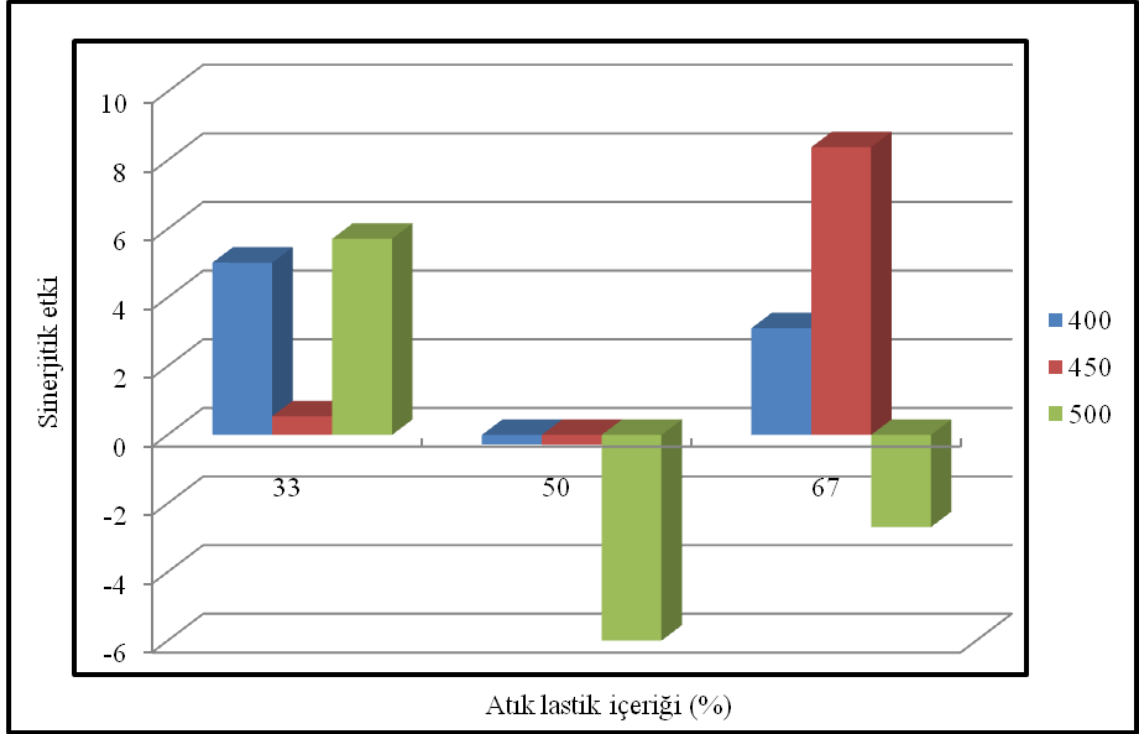
Şekil 9.14'de %33, %50 ve %67 oranında atık lastik içeren karışımın, çalışılan deney sıcaklıklarında toluenle ekstraksiyonundan ele geçen sıvı ürün verimleri için sinerjik etki görülmektedir.



Şekil 9.14 Farklı sıcaklıklarda kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi %33 oranında atık lastik içeren karışımın 400°C ve 450°C’de ekstraksiyonundan ele geçen sıvı faz için negatif bir sinerjik etki gözlenmiştir. Yine bu oranda 500°C’de yapılan ekstraksiyon sonucunda ise oldukça düşük bir oranda sinerjik etki gözlenmiştir. %50 oranında atık lastik içeren karışımında sinerjik etki 400°C ve 450°C’de çok düşük oranda negatif değerler alırken, 500°C’de fark edilir bir pozitif değer almıştır. Daha önceden incelenen sonuçlara göre sıvı ürün verimleri de en yüksek değerlerine bu sıcaklık noktasında ulaşmıştır. %67 atık lastik içeren karışım için tüm sıcaklıklarda sinerjik etki pozitif değerler almıştır. Burada da sıcaklığın yüksek olmasının karışımından sıvı ürün elde edilmesine pozitif katkısı olduğu gözlenmiştir.

Şekil 9.15’de ise %33, %50 ve %67 oranında atık lastik içeren karışımın, çalışılan deney sıcaklıklarında toluenle ekstraksiyonundan ele geçen gaz ürün verimlerinde sinerjik etkinin aldığı değerler görülmektedir.



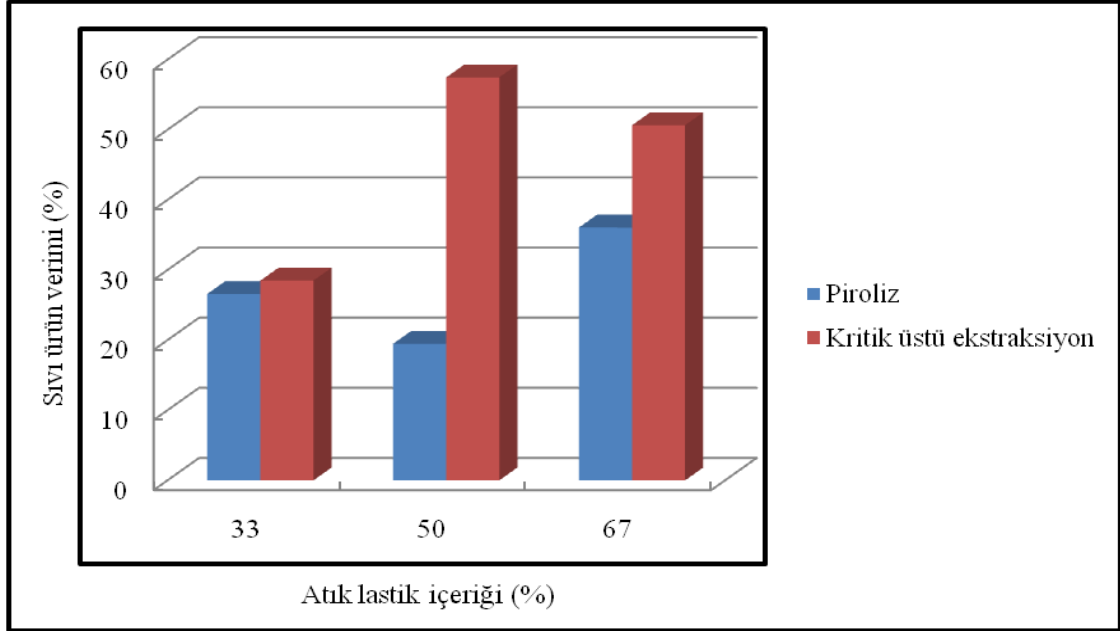
Şekil 9.15 Farklı sıcaklıklarda kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen gaz faz için sinerjik etkinin karışımın atık lastik içeriği ile değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi %33 oranında atık lastik içeren karışım için tüm sıcaklıklarda pozitif bir sinerjik etki gözlenmiştir. %50 oranında atık lastik içeren karışımda tüm sıcaklıklarda negatif bir sinerjik etki gözlenirken, fark edilir değer 500°C’de bulunmuştur. Gaz verimleri için en yüksek sinerjik değer ise %67 oranında atık lastik içeren karışımlarda 450°C’de elde edilmiştir. Bu oranda 400°C’de pozitif, 500°C’de ise negatif sinerjik etki gözlenmiştir.

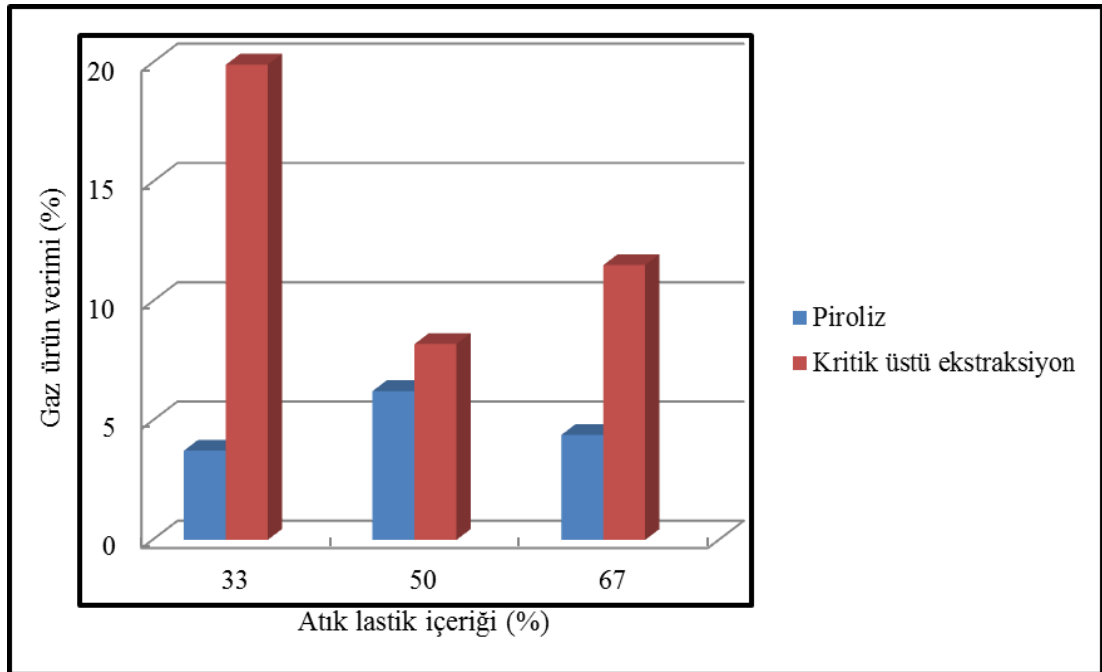
9.4 Piroliz ve Kritik Üstü Ekstraksiyon Denejlerinin Karşılaştırılması

Atık lastiğin kömürün piroliz ve kritik üstü toluen ekstraksiyonu işlemlerine etkisi farklı sıcaklık ve farklı karışım oranları olmak üzere iki parametre üzerinden incelenmiştir. Piroliz işlemi ve kritik üstü ekstraksiyon işleminde en iyi ürün verimlerinin elde edildiği sıcaklıklar sırasıyla 700°C ve 500°C olarak bulunmuştur. 500°C sıcaklıkta, piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işleminden elde edilen sıvı ve gaz ürün verimleri

karşılaştırıldığında; kritik üstü ekstraksiyon işleminin piroliz işleminden daha fazla sıvı ve gaz ürün verdiği gözlenmiştir (Şekil 9.16-9.17).



Şekil 9.16 Atık lastik-linyit karışımının 500 °C 'de piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işleminden elde edilen sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 9.17 Atık lastik-linyit karışımının 500 °C 'de piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işleminden elde edilen gaz ürün verimlerinin karşılaştırılması

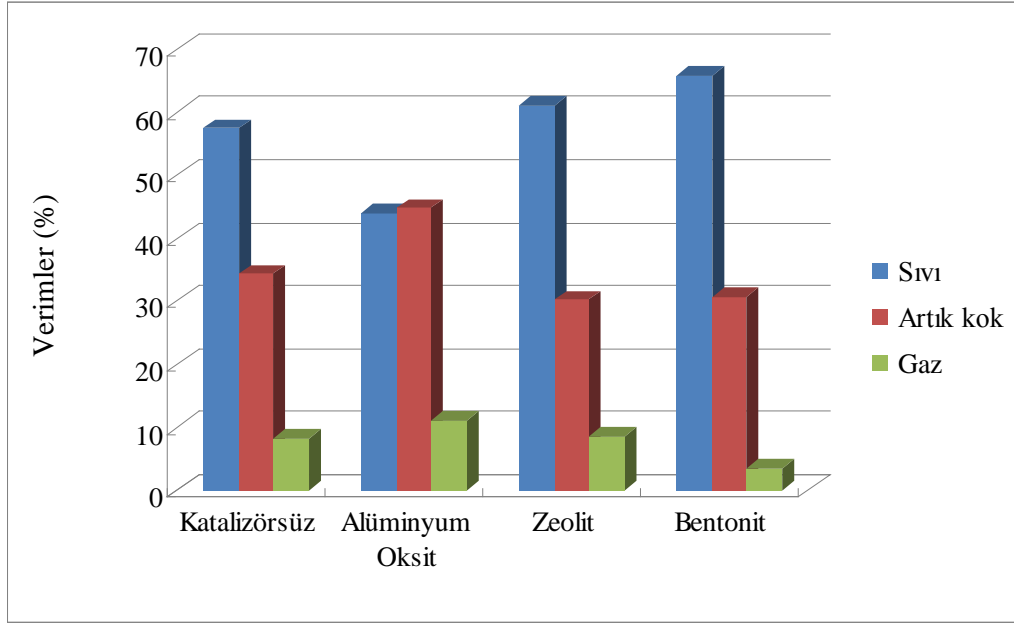
Kritik üstü ekstraksiyon işleminde en yüksek sıvı ürün veriminin atık lastik/linyit karışım oranının %50 olduğu numune ile, en iyi gaz ürün veriminin ise atık lastik/linyit karışım oranının %33 olduğu numune ile elde edildiği gözlenmiştir.

9.5 Katalizörün Kullanıldığı Deneyler

Bu gözlemler sonucunda sıvı ürün verimini daha da artırmak amacıyla katalizör kullanılmış ve en büyük verimin elde edildiği 500°C’de atık lastik/linyit karışım oranının %50 olduğu numuneler katalizörlü ortamda toluenle ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

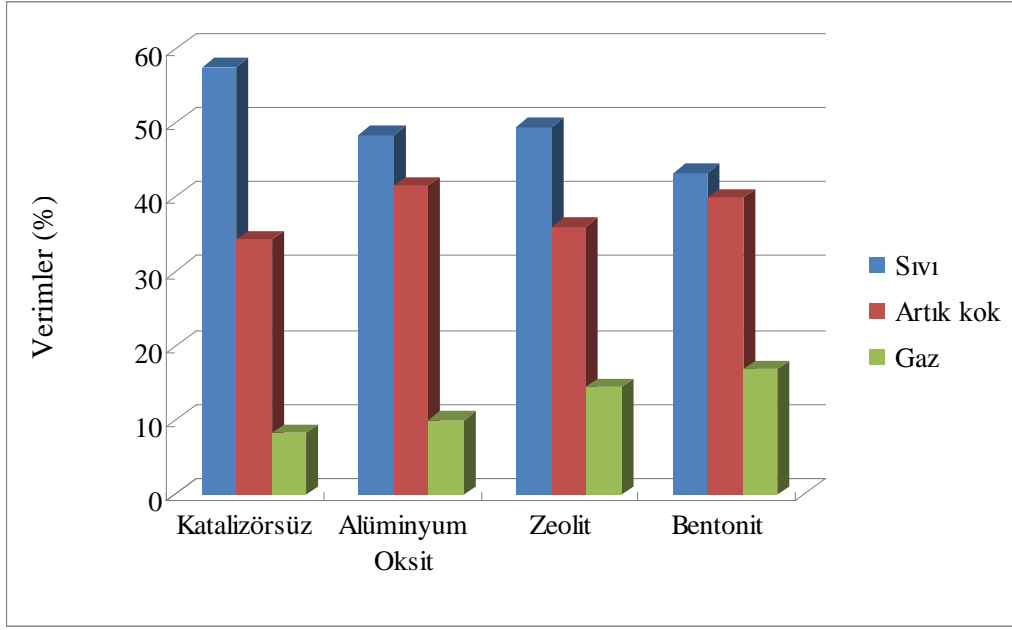
Deneylerde katalizör olarak alüminyum oksit, zeolit ve bentonit kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmasında en iyi katalizör oranının %1-%2 dolayında olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle kullanılan katalizörler atık lastik/linyit karışımına %1 ve %2 oranında katılmıştır.

%50 oranındaki atık lastik/linyit karışımı 500°C’de katalizör ilave edildikten sonra toluenle kritik üstü ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün verimlerinin farklı katalizör oranlarındaki değişimi Şekil 9.18 ve 19’da gösterilmiştir.



Şekil 9.18 %50 oranındaki atık lastik-lyinit karışımına %1 oranında katalizör ilavesinin karışımın kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen ürün verimlerine etkisi

En yüksek sıvı ürün veriminin %1 oranındaki bentonitin katalizör olarak kullanıldığı kritik üstü ekstraksiyonla elde edildiği görülmektedir. Yine bu koşullar altında gaz ürün miktarının en az olduğu görülebilir. Bentonit için katalizör oranı %1 olduğu zaman katalizör kullanılmadan bulunan sıvı ürün verimine göre yaklaşık %10'luk bir artış sağlanmaktadır. Bu artışın sebebi bentonitin yapısında bulunan metal oksitlerin sıvı ürün oluşumunu katalizlemesi olarak gösterilebilir.



Şekil 9.19 %50 oranındaki atık lastik-linyit karışımına %2 oranında katalizör ilavesinin kritik üstü ekstraksiyondan elde edilen ürün verimlerine etkisi

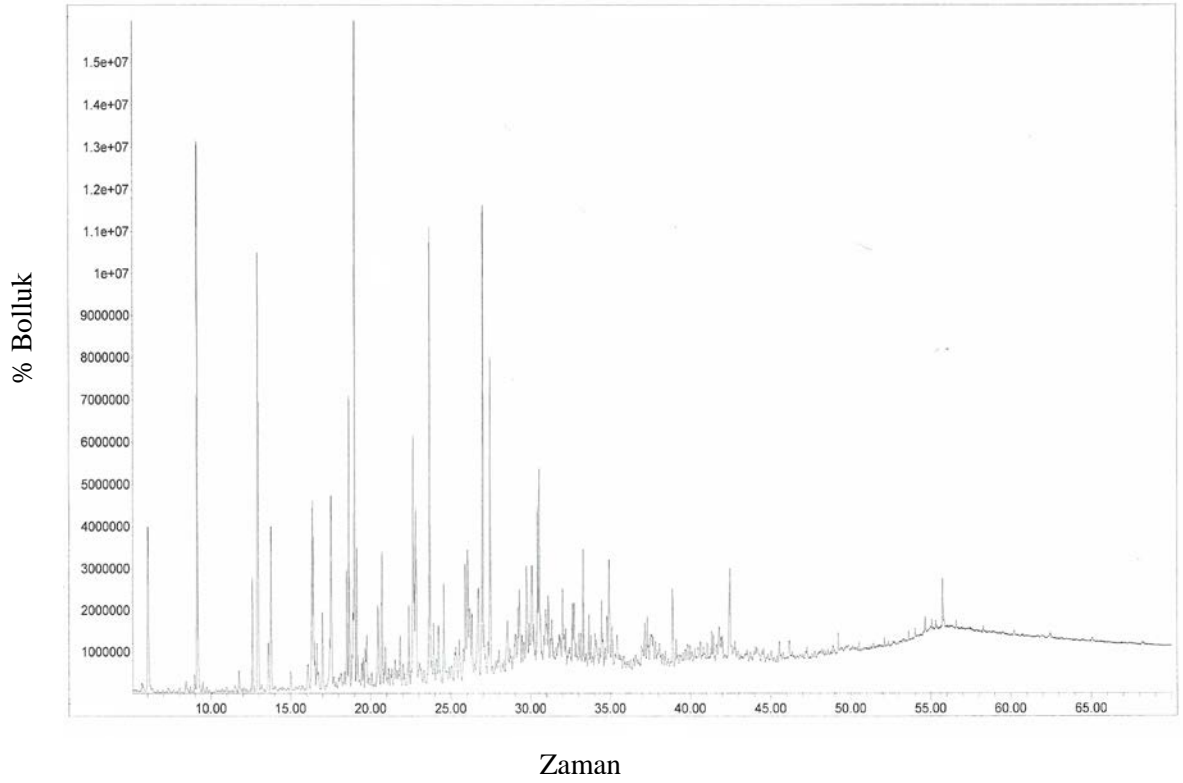
Bentonit ve zeolit katalizörlerinin oranı %1'den %2'e çıktığında, bu kez sıvı ürünlerin katalizör yüzeyinde daha ileri kralinge uğraması nedeniyle sıvı veriminde azalma, gaz ve kok veriminde artma görülmektedir. Katalizör miktarının artması büyük olasılıkla daha büyük gözenek açıklığına sahip olan bentonit daha fazla aromatik hidrokarbon oluşumuna neden olmakta, aromatik bileşiklerin de hidrojen transferi ve siklikleşme tepkimeleriyle kok oluşumuna meyilli olmaları yüzünden artık kok miktarı fazlaşmaktadır (Boxiong vd. 2007). Öte yandan katalizör miktarının artması kraling tepkimelerinin de artmasına neden olabileceği için gaz ürün veriminde de artış gözlenmektedir.

9.6 Sıvı Fazın Karakterizasyonu

9.6.1 Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı fazın karakterizasyonu

Piroliz işlemi sonucunda en iyi sıvı ürün verimi 700°C’de ve %67 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımından elde edilmiştir. Sıvı fazın karakterizasyonu yapılırken en büyük sıvı ürün veriminin elde edildiği karışımdan elde edilen sıvı ile tek atık lastik ve tek linyitin pirolizi sonucu elde edilen sıvılar karşılaştırılmıştır.

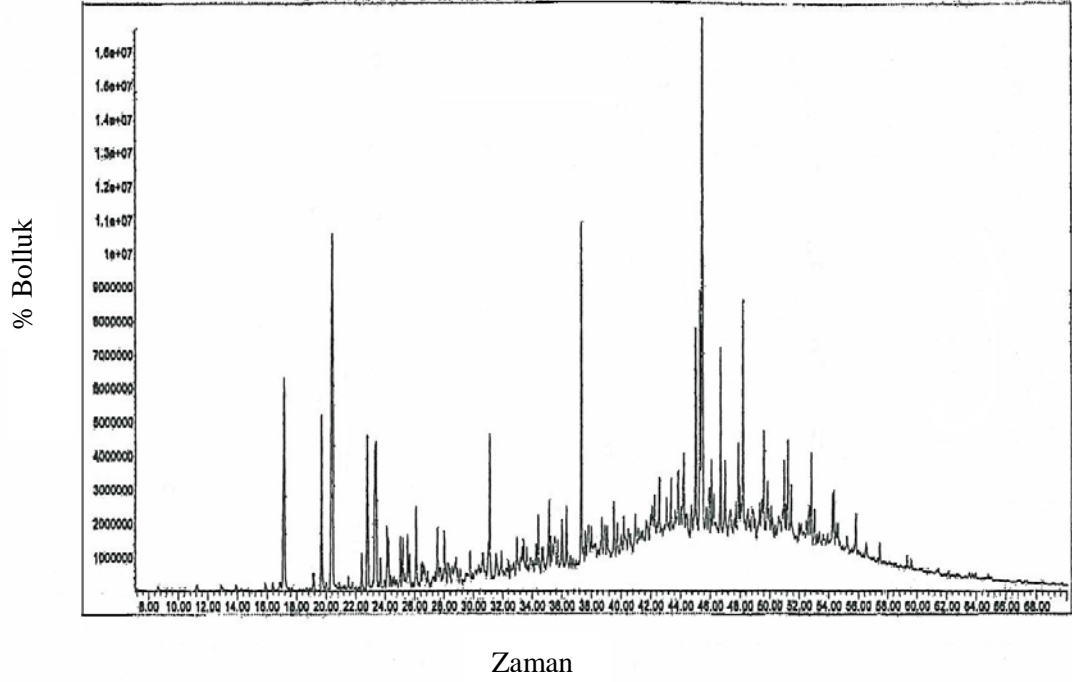
9.6.1.1 Sıvı fazın GC-MS analiz sonuçları



Şekil 9.20 Atık lastiğin 700°C’deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

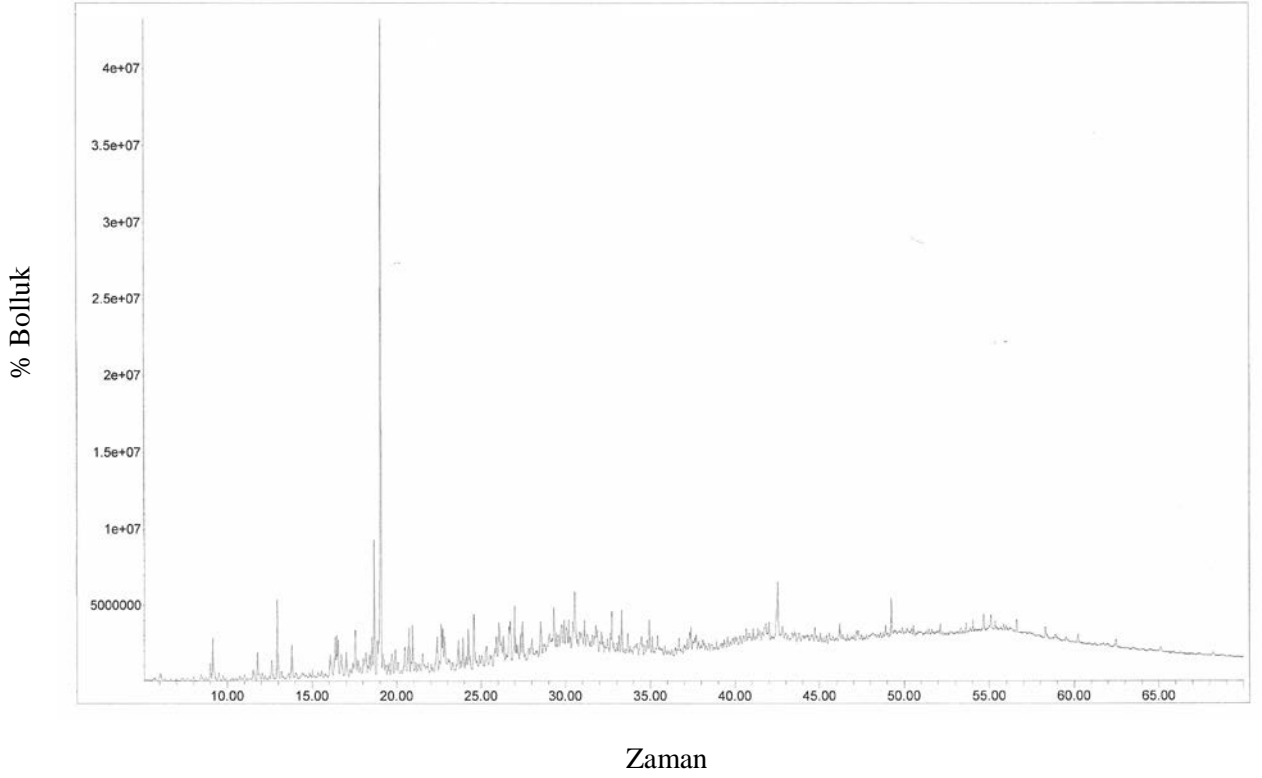
Şekil 9.20’de görüldüğü gibi atık lastik numunesinin 700°C’de pirolizinin sıvı ürününde ilk belirgin pik 9. saniyede elde edilen toluen pikidir. Diğer belirgin pikler strien, D-

limonen, benzen ve türevleri, inden ve türevleri, naftalin türevleri ve fenantren türevlerini göstermektedir. Bunların dışında kalan daha az belirgin pikler alken türevlerine karşılık gelmektedir. Bu sonuç lastiğin pirolizinden elde edilen sıvı ürünün analizinin yapıldığı literatürdeki mevcut çalışmalarla uyumludur.



Şekil 9.21 Linyitin 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Şekilden de görüldüğü gibi linyitin 700°C'de yapılan pirolizinden elde edilen sıvı ürün analizinde ilk pikler fenol türevleriyle başlamakta ve naftalin, fenantren ve türevleriyle devam etmektedir. Belirgin miktarlardaki aromatik yapıların yanında, sondaki piklerde görülen eikosan, hegzadekan, oktadekan, tetrakosan gibi alkan yapılar da bulunmaktadır.



Şekil 9.22 Atık lastik ve linyitin %67 oranındaki karışımının 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

% 67 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımının pirolizinden elde edilen sıvının kromatogramında en belirgin pik 19. saniyede elde edilen D-limonen pikidir. Bunu toluen, anilin, o-ksilen, fenol, benzen türevleri, inden türevleri ve naftalin türevlerine ait pikler izlemektedir. Diğer düşük şiddetteki pikler pentadien ve sikloheksen türevleri gibi alken yapılara karşılık gelmekle birlikte az miktarda alkan yapılar da görülmektedir.

Atık lastik ile linyitin ayrı ayrı ve %67 oranındaki karışımının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün yapısındaki değişim Ek 1'de gösterilmiştir. GC-MS analizinden tespit edilen maddeler, toplam kromatogramdaki % pik alanı olarak verilmiştir. Alifatik yapılar karışım pirolizinde linyit ve atık lastiğin tek başına pirolizine kıyasla daha fazla miktarda oluşmaktadır. Linyitin pirolizinde önemli miktarda oluşan fenol ve fenol türevleri atık lastik ve karışımın pirolizinde azalmıştır. Fenol ve fenol türevlerinin oluşumu gaz ve sıvı ürünlerin azalmasına neden olur. Bu da piroliz prosesinde

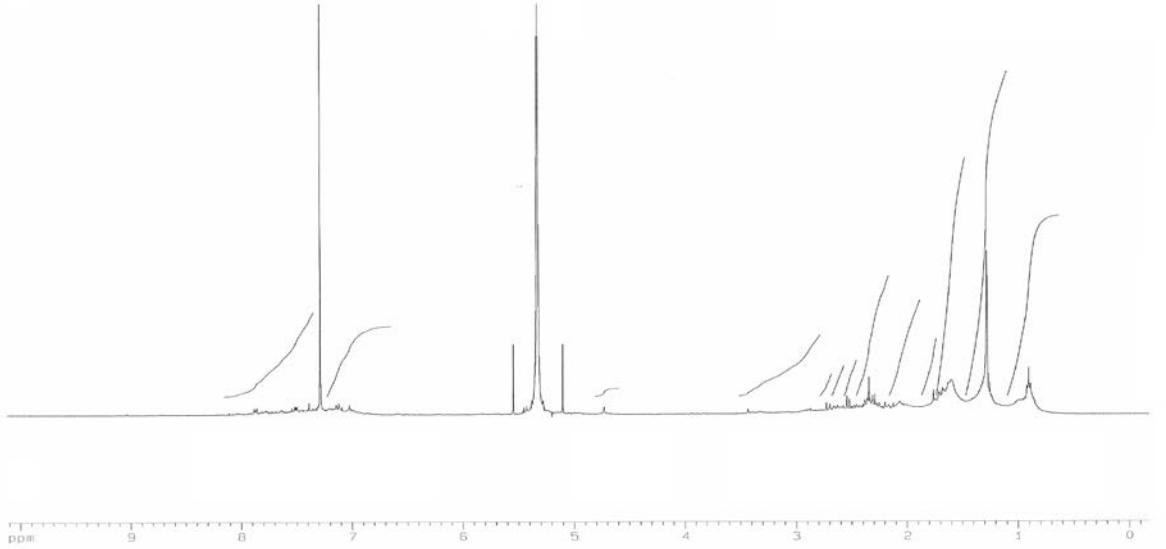
istenmeyen bir olaydır (Dorrestijn vd. 2000). Fenol ve fenol türevlerinin miktarı linyite atık lastik ilavesiyle önemli ölçüde azalmaktadır. Bu azalmanın nedeni, atık lastik yapısındaki hidrojen içeriğidir. Atık lastik, çalışılan deney koşullarında linyit için hidrojen donör olarak rol oynamaktadır. Fenolün halka hidrojenasyonu sonucunda siklohekzen gibi yapılar oluşmaktadır. Buna karşın benzen ve benzen türevlerinin atık lastik ve karışımda oluştuğu görülmektedir. Ayrıca naftalin, fenantren gibi daha aromatik yapılar da atık lastik ve linyitin ayrı ayrı pirolizinde karışıma kıyasla daha fazla oluşmaktadır. D-limonen, atık lastiğin tek başına pirolizine kıyasla karışım pirolizinde daha fazla miktarda oluşmaktadır. Literatürdeki benzer çalışmalarda da sıvı ürün içinde en fazla bulunan bileşiğin limonen olduğu görülmektedir (Pakdel vd. 2001, Qu vd. 2006,). Limonen hoş kokusu nedeniyle kozmetik sanayinde kullanılan bir bileşendir. Ayrıca bazı kimyasal maddelerin üretiminde aramaddede olarak da kullanılmaktadır.

Ek 2’de %67 oranındaki atık lastik:liniyit karışımlarının pirolizinde piroliz sıcaklığının sıvı ürün dağılımına etkisi GC-MS analiz sonuçları yardımı ile karşılaştırılmıştır. 400°C sıcaklıkta diğer sıcaklıklara kıyasla alkan oluşumunun daha fazla olduğu gözlenmektedir. Ek 2’ye bakıldığında bu karışımın pirolizinde genel olarak alken miktarı, her dört sıcaklıkta alkan miktarından daha fazladır. Sıvı veriminin en yüksek olduğu 700°C pirolizinde de alken bileşenlerinin alkan bileşenlerine kıyasla daha fazla oluştuğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık bazı yapıların daha fazla oluşmasına neden olurken bazı yapıların azalmasına neden olmuştur. Ancak genel olarak sıcaklıkla aromatik yapıların daha fazla oluştuğu söylenebilir.

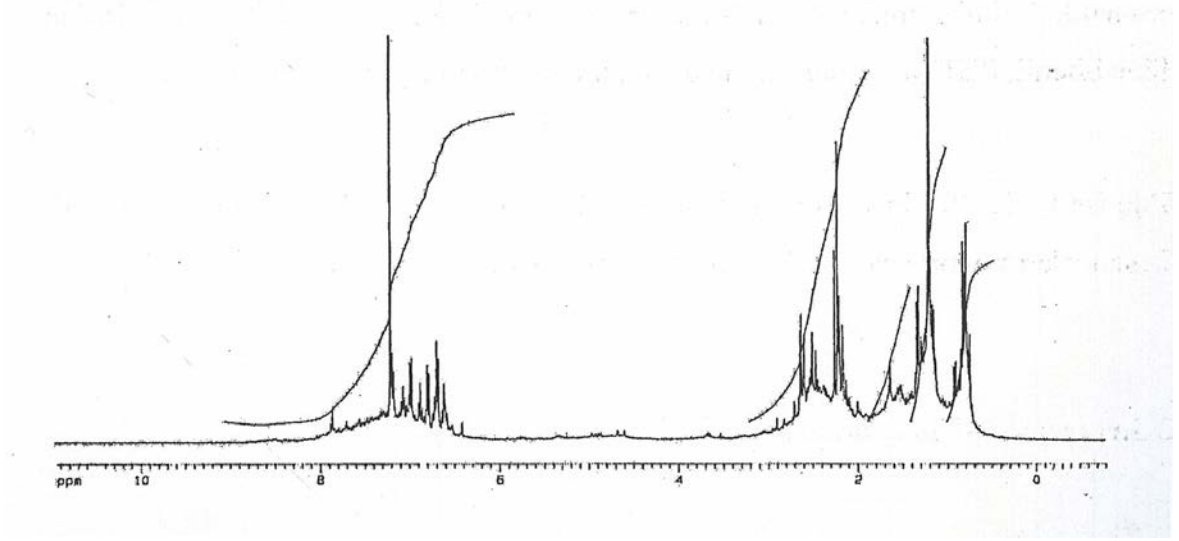
Piroliz sıcaklığının artmasıyla kopan bağlar ve oluşan radikallerin birbirine bağlanması sonucu daha fazla alken ve aromatik bileşik oluştuğu Ek 2’deki çizelgeden görülebilmektedir.

9.6.1.2 Sıvı fazın $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları

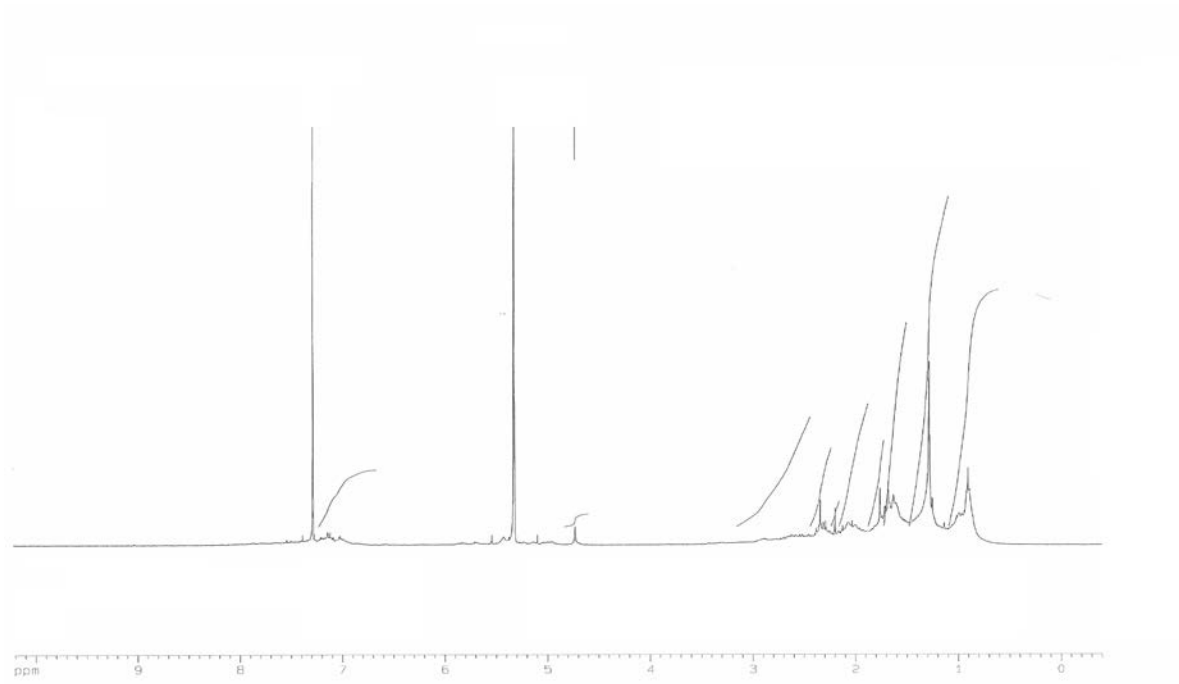
Sıvı fazların $^1\text{H-NMR}$ analizi sonucu elde edilen spektrumlar aşağıda sırasıyla atık lastik, linyit ve atık lastik-linyit karışım sıvıları için gösterilmektedir (Şekil 9.23-9.25). Yapıdaki bir protonun soğurma farkını gösteren kimyasal kayma değerleri spektrumda ppm olarak verilmiştir. 8-6 ppm aralığındaki pikler aromatik hidrojenleri, 6-5 ppm aralığındaki pikler alken hidrojenlerini, 0,5-1,5 ppm aralığındaki pikler ise alkan hidrojenlerini ifade etmektedir.



Şekil 9.23 Atık lastiğin 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 9.24 Linyitin 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

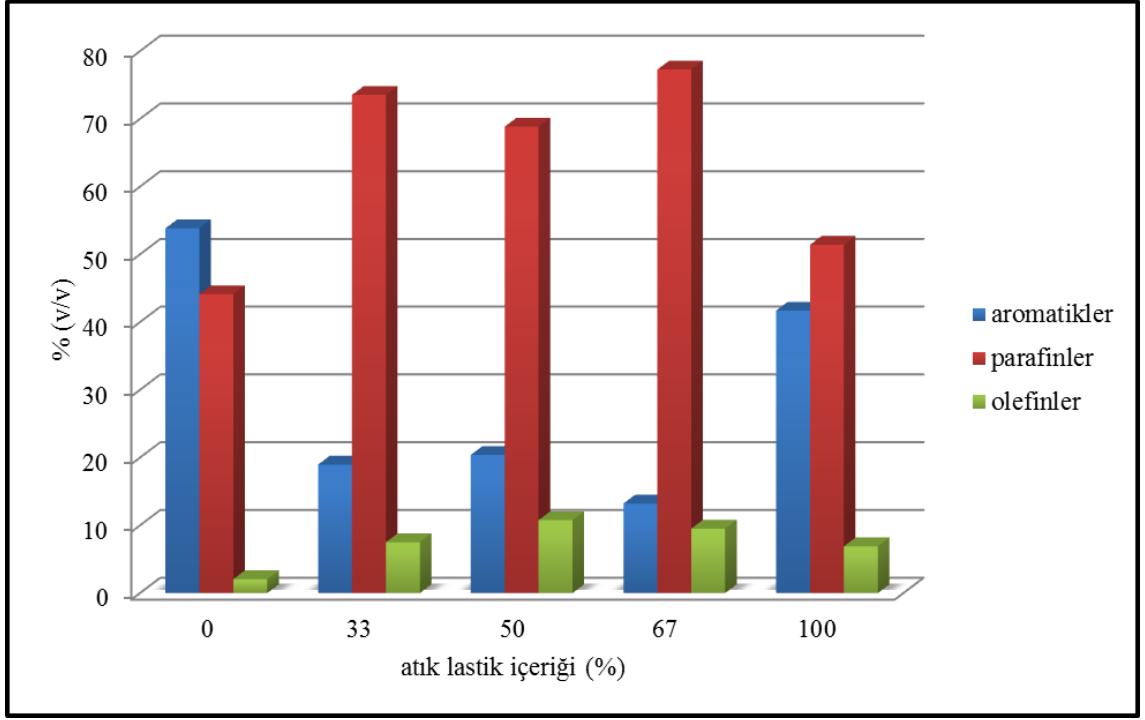


Şekil 9.25 Atık lastik ve linyitin %67 oranındaki karışımının 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Piklerin bağıl alanlarını gösteren integral çizgilerinin yüksekliğinin fazla olması o yapıdaki hidrojenlerin artışını göstermektedir. Atık lastik ve atık lastik-linyit karışımına kıyasla linyit yapısındaki aromatik hidrojenleri gösteren integral çizgisi daha belirgindir.

¹H-NMR spektrumlarındaki integral yapılarından Myers'ın önerdiği (3-5) eşitliklerine göre hesaplanan sıvı fazların aromatik, parafin ve olefin içerikleri Şekil 9.26'da verilmiştir. Bu şekil, 700°C'de pirolize tabi tutulmuş linyit, atık lastik ve üç ayrı linyit/atık lastik karışımından elde edilen sıvı fazların aromatik, parafin ve olefin içeriklerini göstermektedir. GC-MS kromatogramında olduğu gibi burada da aromatikliğin linyitin tek başına pirolizinden elde edilen sıvıda en büyük olduğu gözlenirken, atık lastik içeren karışımlarda önemli ölçüde kaybolduğu, parafin oluşumunun ise atık lastik varlığında arttığı görülmektedir.

Olefinik yapıdaki bileşikler, tüm örneklerde parafin ve aromatik bileşiklerden daha az oluşmaktadır. Canel vd. (2010)'nin Çanakkale ve Keşan linyitlerinin sıcaklık programlı pirolizlerinde de parafinik yapıdaki bileşiklerin olefinik yapıdaki bileşiklerden önemli oranda fazla olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 700°C'a çıkmasıyla yapıdaki organik bileşikler daha fazla krakinge uğramakta bu sırada fazla miktarda parafinik bileşik oluşmaktadır. Aynı koşullarda kömürle polietilen atıklarının birlikte pirolizinden n-alkanların n-alkenlere oranla daha fazla oluştuğu bir başka çalışmada saptanmıştır (Dominguez vd. 2001).



Şekil 9.26 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları

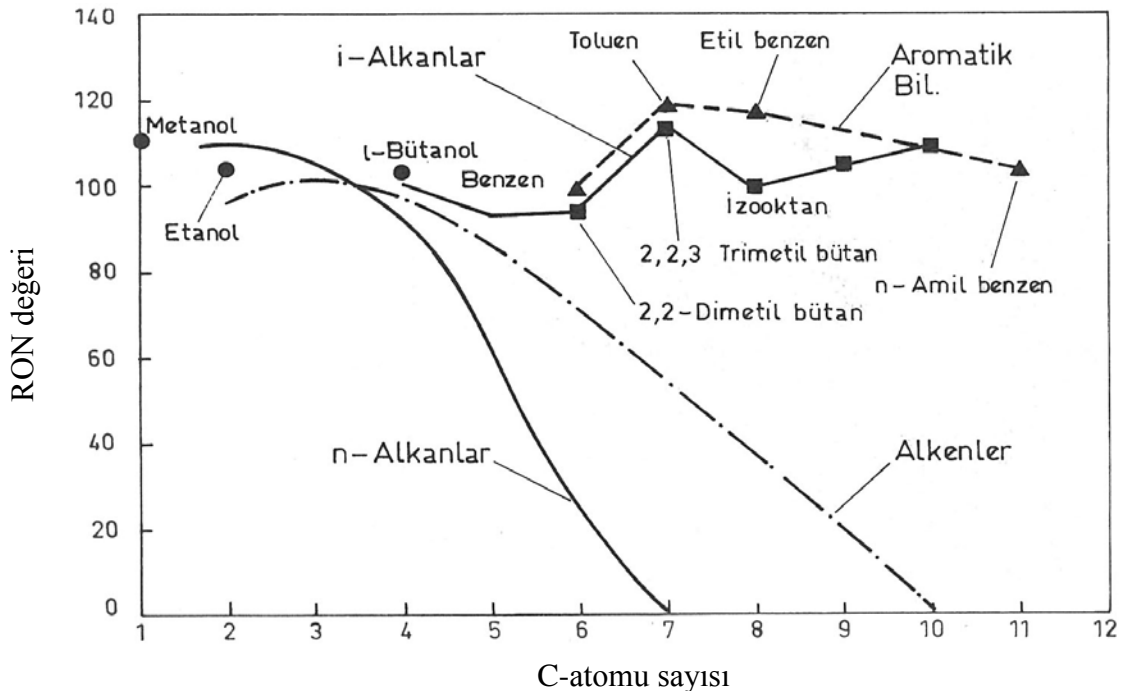
Çizelge 9.2'de farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvıların H/C oranı, izoparafın indeksi ve RON (research octane number) değerleri verilmiştir. Bu değerler benzinin özellikleriyle karşılaştırılarak ele geçen sıvıların yakıt özelliği taşıyıp taşımadıkları değerlendirilmiştir. Linyit pirolizinden elde edilen sıvı ürünün H/C oranı 1,42'dir. Bu değer %67 oranında atık lastik ilavesiyle yükselmekte ve benzinin H/C değerine yaklaşmaktadır. Bu sonuç, H/C oranındaki hidrojen miktarının özellikle yüksek oranda eklenen atık lastikten gelen hidrojenle arttığını göstermektedir. Aromatik yapının az, parafinik hidrokarbon yapıların fazla olması istenen sıvı yakıtlarda izoparafın indeksi bunun bir başka göstergesidir. Atık lastikteki izoparafın indeksi linyitin izoparafın indeksinden daha düşüktür. İzoparafın indeksi (8) eşitliği gereğince benzinin oktan sayısının hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Çizelge 9.2 ¹H-NMR sonuçlarına göre farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı fazların özellikleri

Atık lastik içeriği (%)	0	33	50	67	100	Benzin
H/C	1,42	1,41	1,40	1,66	1,57	1,85
İzoparafin indeksi	0,34	0,44	0,48	0,28	0,21	0,77
RON	88,76	85,98	86,80	84,52	85,69	90-100

RON, oktan değerinin bir göstergesidir. Oktan değeri, teknik anlamıyla, yakıtın vuruntu kalitesinin ölçümüdür. Benzinin tipik RON değeri 90-100 arasındadır. Çizelge 9.2'de verilen oktan değerleri, benzin için verilen ortalama değerlerden biraz düşük kalmaktadır. Atık lastik-linyit karışımının pirolizinden elde edilen sıvının RON değeri linyit ve atık lastiğin RON değerleri arasındadır.

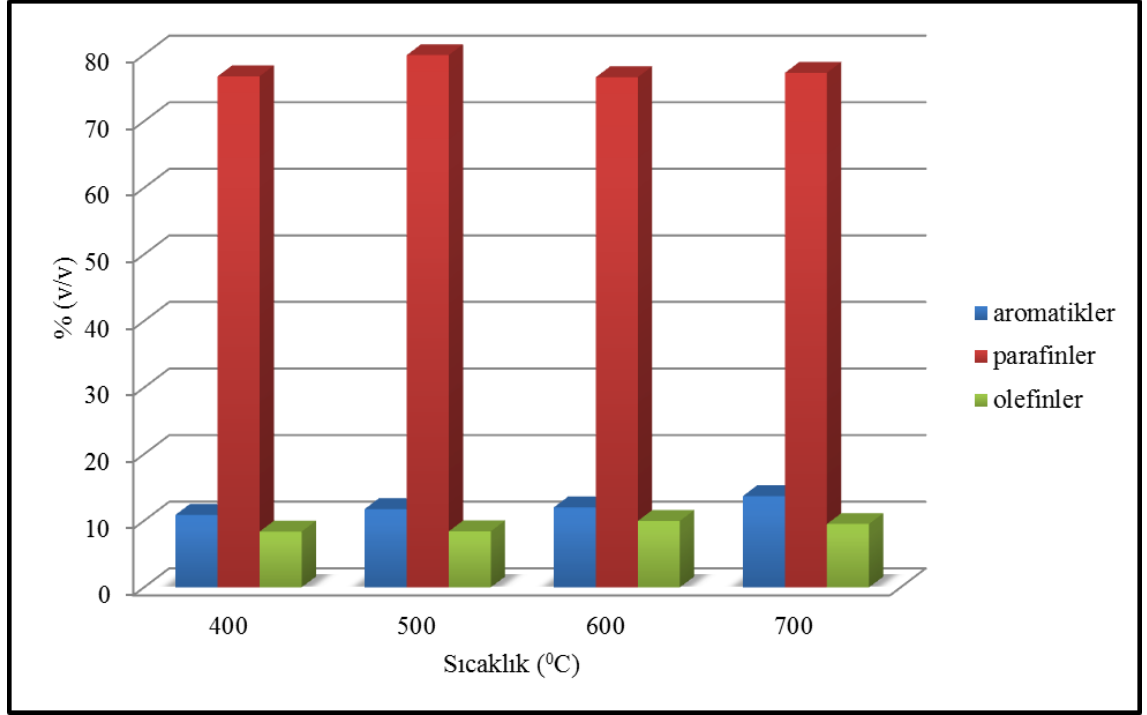
Benzinin oktan sayısının içindeki bileşiklere bağlılığı Şekil 9.27'de gösterilmiştir (Canel, 1984).



Şekil 9.27 RON değerinin molekül yapısı ve C-atomu sayısına bağlılığı

Şekilden görüldüğü gibi alkoller, aromatik bileşikler ve dallanmış hidrokarbonların (izoparafin) oktan sayısı 100 dolayında olduğu halde, C sayısı 4'den büyük olan dallanmamış alkan ve alkenlerin oktan sayıları daha küçüktür. O halde bir yakıtın oktan sayısı, yakıtı oluşturan hidrokarbonların cins ve miktarı ile doğrudan ilgilidir. Çizelge 9.2'ye göre linyitten atık lastikten ve bunların karışımından elde edilen sıvı ürünlerin oktan sayıları bunların doğrudan benzinli motorlarda yakıt olarak kullanılmalarına uygun görülmemektedir. Bu sıvı ürünün damıtılarak benzinin kaynama aralığındaki fraksiyonunun ayrılması ve bunun motorlarda kullanılması daha uygun olacaktır. Aromatik bileşiklerin toksik etki gösterdiği bilinen bir gerçektir. Atık lastik-linyit karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin daha az aromatik bileşik içermesi bu açıdan olumludur. Aromatik bileşiğin az olması ve parafinik yapının fazla olması nedeniyle oktan sayısındaki düşme, motorlu araçlarda yakıt olarak kullanılması düşünülen bu sıvı ürüne metil tersiyer butil eter (MTBE) gibi toksik etki göstermeyen katkıların ilavesiyle giderilebilir.

Şekil 9.28, %67 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımlarının farklı dört sıcaklıktaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği aromatik, olefinik ve parafinik bileşenleri göstermektedir. 400, 600 ve 700°C'deki piroliz sonucu elde edilen sıvıların parafin içerikleri birbirine yakinken 500°C'de parafin içeriğinde az bir artış meydana gelmektedir. Sıvıların olefin içerikleri ise sıcaklıkla çok az değişmektedir. Sıvı veriminin en yüksek olduğu 700°C'de sıvının olefin içeriği azalmakta ve daha çok aromatik bir yapı ortaya çıkmaktadır. Literatürde benzer çalışmalarda da artan sıcaklıkla birlikte oluşan sıvı üründeki aromatikliğin arttığı bulunmuştur (Williams vd. 1990, Rodriguez vd. 2001).



Şekil 9.28 %67 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımlarının farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları

Çizelge 9.3’de %67 oranında atık lastik içeren karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvıların H/C oranı, izoparafın indeksi ve RON değerleri verilmiştir.

Çizelge 9.3 ¹H-NMR sonuçlarına göre %67 oranında atık lastik içeren karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı fazların özellikleri

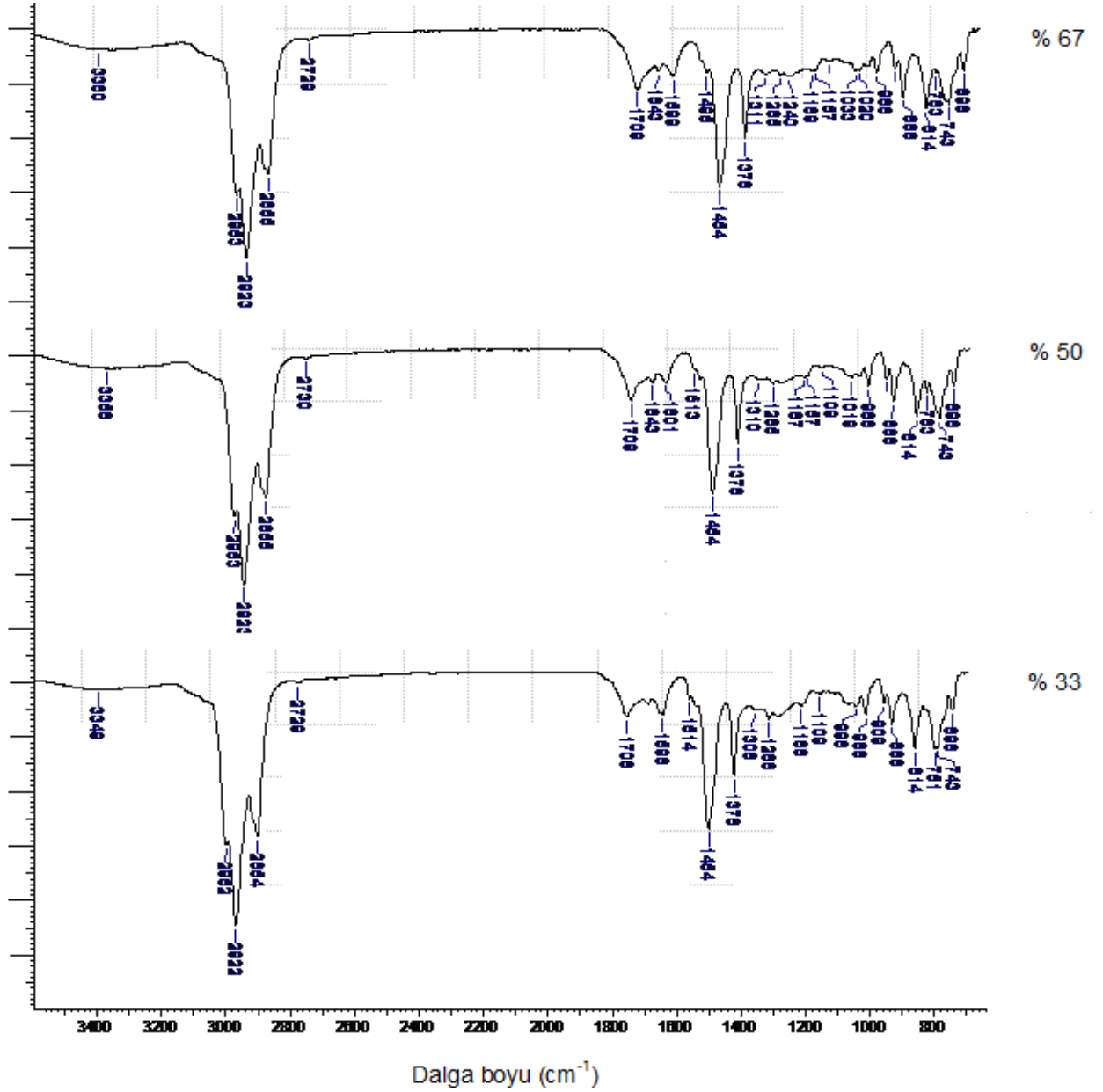
Sıcaklık (°C)	400°C	500°C	600°C	700°C	Benzin
H/C	1,68	1,65	1,69	1,66	1,85
İzoparafın indeksi	0,35	0,30	0,32	0,28	0,77
RON	84,89	84,03	84,76	84,52	90-100

Çizelgeden de görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda H/C oranı yaklaşık aynıdır. Bu da elde edilen sıvının aromatik ve alifatik bileşenlerin bir karışımı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç GC-MS sonuçlarıyla da doğrulanmaktadır. İzoparafin indeksi sıcaklıkla genellikle azalmıştır. RON değeri ise fazla bir değişim göstermemiştir. Bu sıvıları bu değişkenlerin büyüklüklerine göre değerlendirmek, bunların ticari yakıt olarak kullanılma potansiyeli taşıdıklarını ortaya koymak açısından önemlidir. Burada verilen RON, izoparafin indeksi, H/C oranı dışında viskozite, parlama noktası, akma noktası, ısıl değeri vb. gibi çok sayıda değişkenin de bu verileri desteklemesi gerekir. Ayrıca elde edilen sıvıların tekrar ısıl bir işleme maruz bırakılmasıyla yakıt olarak kullanılabilme özellikleri artırılabilir.

9.6.1.3 Sıvı fazın FTIR analiz sonuçları

Atık lastik-linyit karışımlarının 700°C'deki pirolizinden ele geçen sıvıların FTIR spektrumlarına bakıldığında göze çarpan ilk durum alifatik yapının baskın olmasıdır.

Genel olarak 2800 – 3000 cm^{-1} aralığı alifatik C–H gerilmelerini vermektedir. 3000-3100 cm^{-1} aralığı aromatik C–H gerilmesini, 2940 cm^{-1} alifatik C–H gerilmesini, 2800 – 2920 cm^{-1} –CH₃, -CH₂ ve –CH olmak üzere fonksiyonel grupları gösterir. Tüm karışım oranlarında 2920 cm^{-1} 'de göze çarpan alifatik C–H gerilmeleri ile 1370 – 1480 cm^{-1} aralığındaki pikler bu sıvıların daha çok alifatik yapı içerdiğini göstermektedir. FTIR spektrumlarında genel olarak 2700 – 3600 cm^{-1} aralığındaki band moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı etkileşmesinden kaynaklanan –OH bağı göstermektedir. Elde edilen spektrumda bu bölgede gözlenen pikin büyüklüğü –OH grupları içeren bileşiklerin çok az miktarda olduğunu göstermektedir.

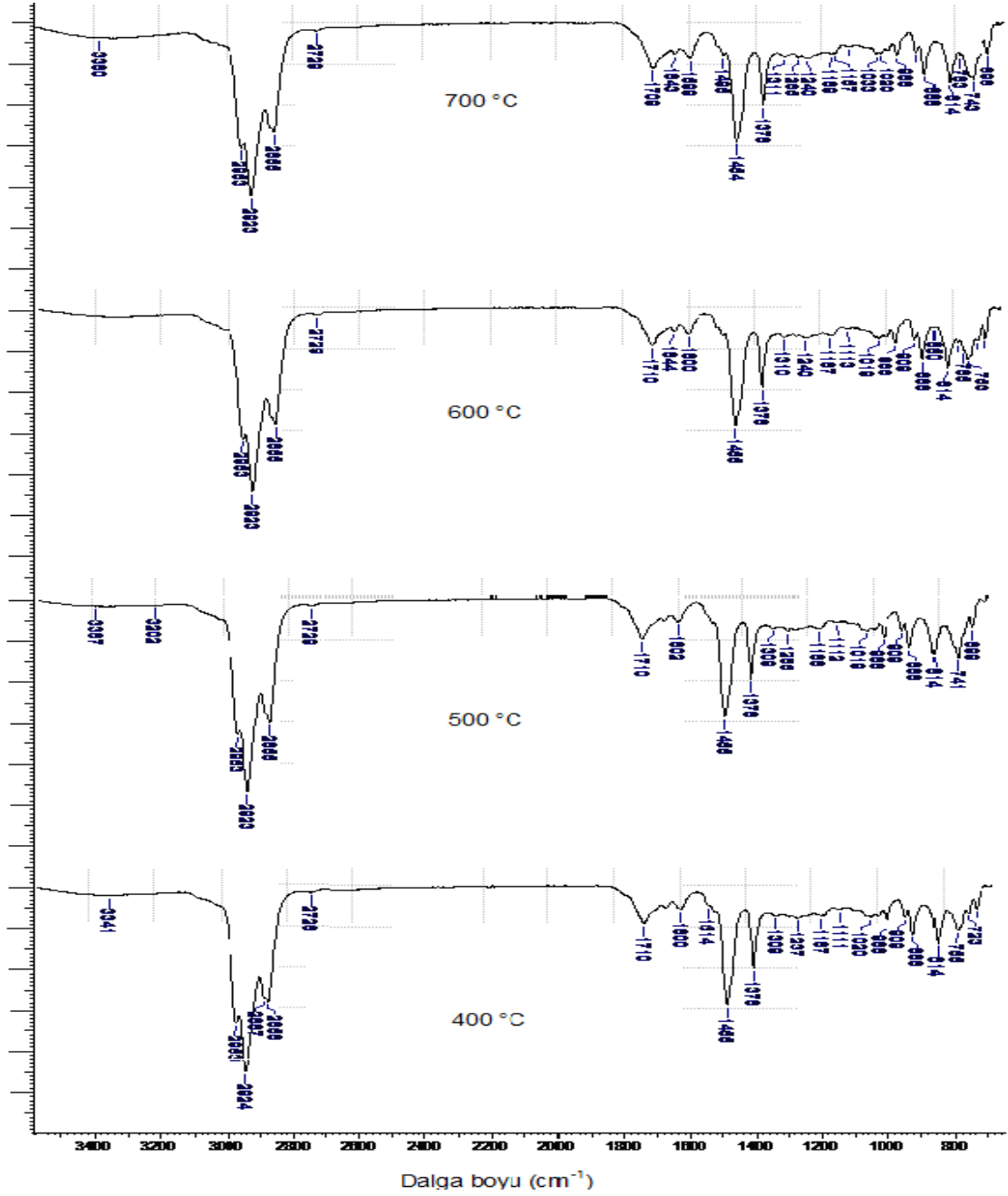


Şekil 9.29 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları

675 – 900 cm^{-1} aralığındaki pikler piroliz ürününden elde edilen sıvıdaki aromatik yapıyı ortaya koymaktadır. Ancak FTIR spektrumunda aromatik ürünlerin miktarının oldukça az olduğu görülmektedir. Spektrumda $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki C=C bağlarına karşılık gelen pikler, GC-MS analizinde en yüksek konsantrasyonda bulunan D-limonen bileşiğinin varlığını göstermektedir.

% 67 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımının farklı sıcaklıklardaki pirolizinden ele geçen sıvıların FTIR spektrumlarındaki bölgelerin karşılık geldikleri gruplar genel hatları ile Şekil 9.30'da verilmiştir. 2800 – 2980 cm^{-1} ve 1370 – 1480 cm^{-1} aralığındaki bölgenin analizi alifatik hidrojenin başlıca $-\text{CH}_2$ yapısında olduğunu göstermektedir. 1150-1200 cm^{-1} aralığındaki pik, karışımda çok az miktarda C-O-C şeklindeki eter yapılarının bulunduğunu göstermektedir.

1710-1720 cm^{-1} aralığında görülen pikler ise, karışım içinde alifatik aldehit, keton veya esterleşmiş grupların olabileceğini göstermektedir. Atık lastik ve linyitin yapısında bulunan oksijenden dolayı reaksiyon ürünlerinde oksijenli hidrokarbonlar (aldehit, keton) bulunabilir. Bu şekilden FTIR analizine göre sıvı ürün bileşiminin sıcaklık etkisiyle önemli ölçüde değişmediği söylenebilir. Bu gözlem, Şekil 9.28'deki $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarıyla da uyumludur.



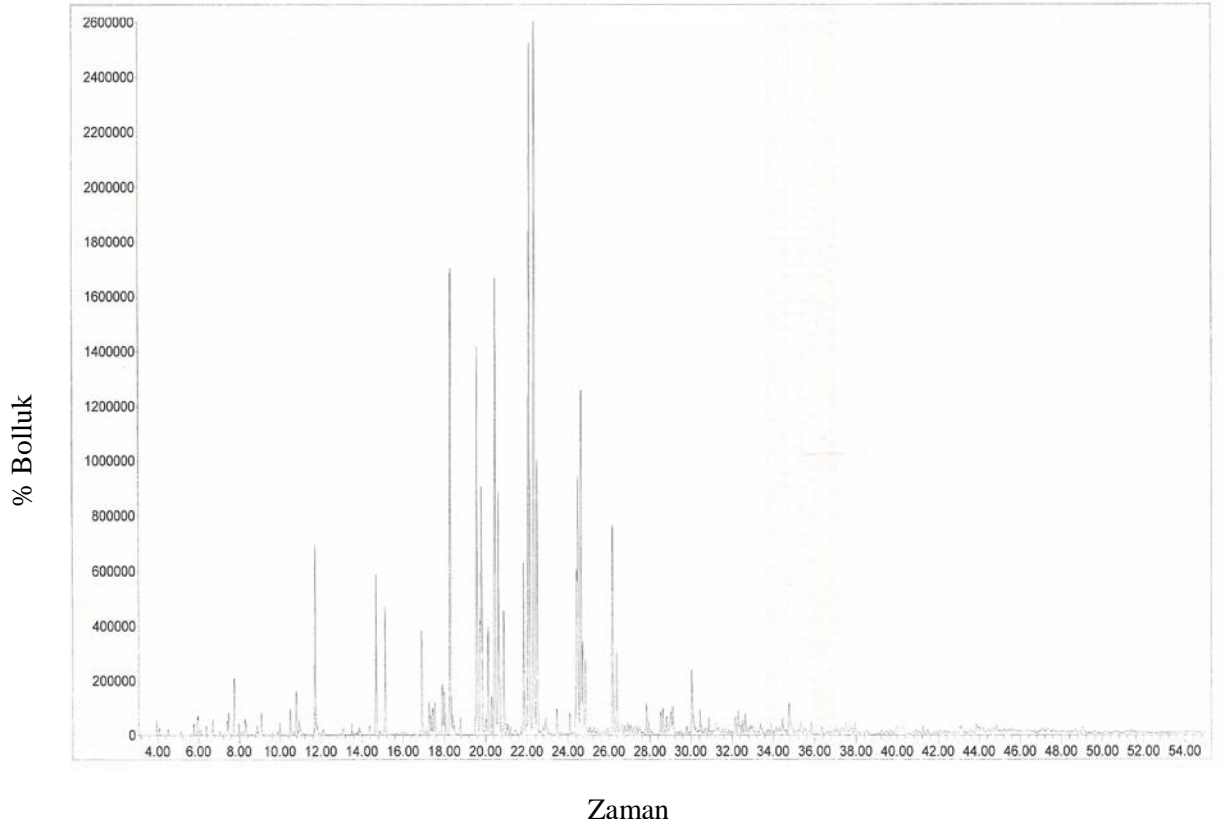
Şekil 9.30 %67 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları

9.6.2 Kritik üstü ekstraksiyon deneylerinden elde edilen sıvı fazın karakterizasyonu

Ekstraksiyon işlemi sonucunda en büyük sıvı ürün verimi 500°C’de ve %50 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımından elde edilmiştir. Sıvı fazın karakterizasyonu yapılırken en büyük sıvı ürün veriminin elde edildiği bu karışımdan elde edilen sıvı ürün ile tek atık lastik ve tek linyitin ekstraksiyonu sonucu elde edilen sıvı ürünler karşılaştırılmıştır.

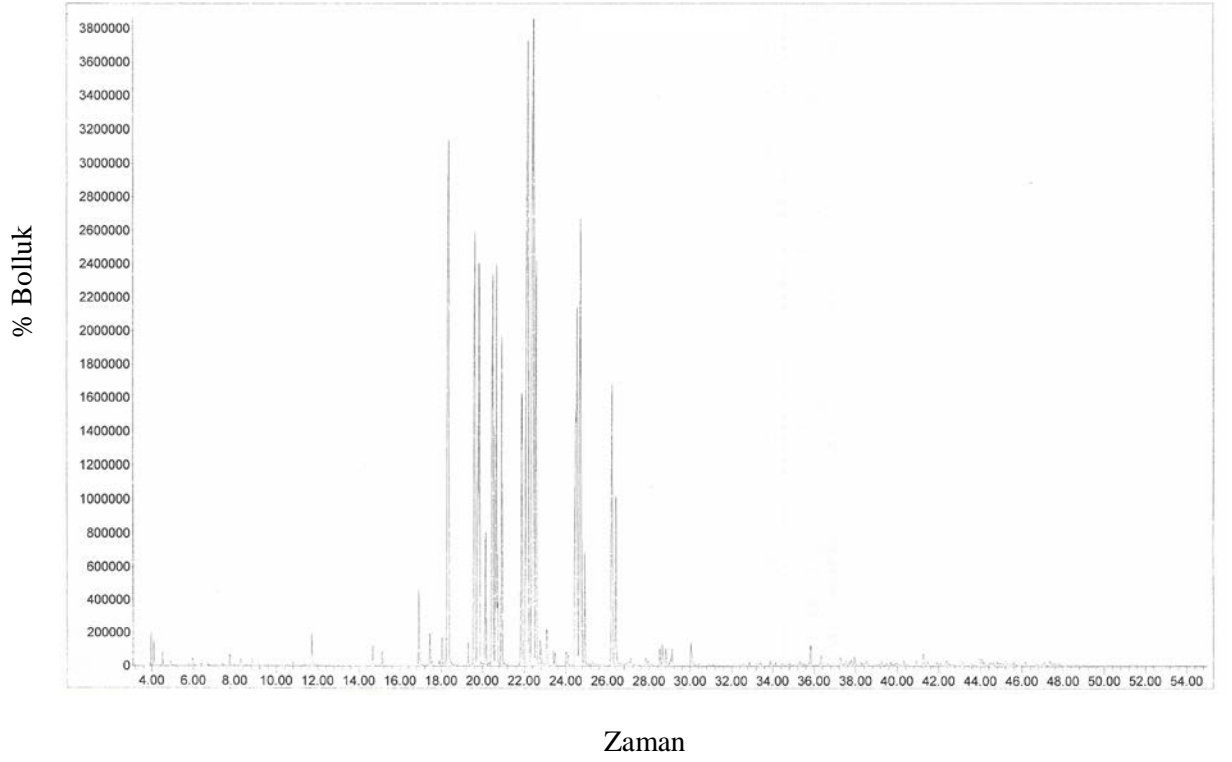
9.6.2.1 Sıvı fazın GC-MS analiz sonuçları

Şekilden 9.31’de görüldüğü gibi atık lastik numunesinin 500°C’de kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürününde ilk belirgin pik 12. saniyede elde edilen naftalin pikidir. Diğer belirgin pikler fluoren, benzen türevleri, bifenil türevleri, naftalin türevleri, fenantren türevlerini göstermektedir. Bunların dışında kalan daha az belirgin pikler alkan türevlerine karşılık gelmektedir. Alken yapılarına karşılık gelen belirgin pikler gözlenmemiştir.



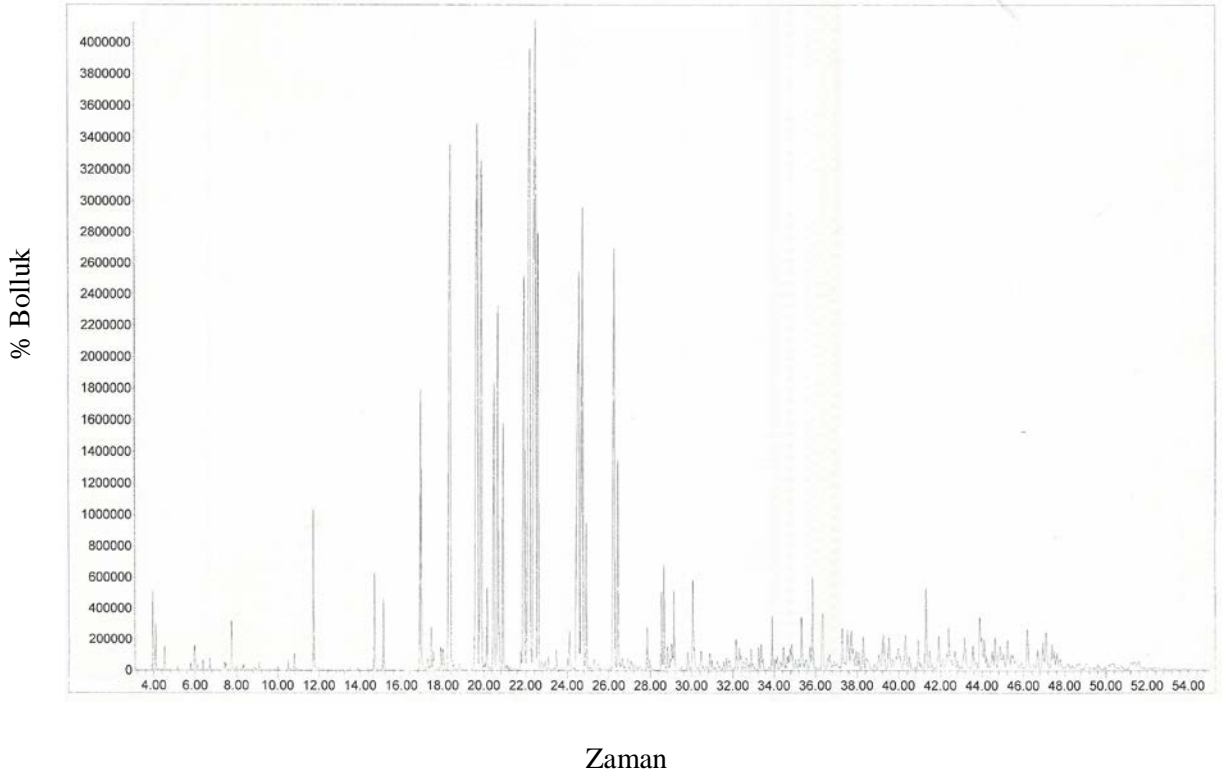
Şekil 9.31 Atık lastiğin 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Linyitin 500°C'de yapılan kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürün analizinde ilk pikler bifenil türevleriyle başlamakta ve fluoren, fenantren ve benzen türevleriyle devam etmektedir. Belirgin miktarlardaki aromatik yapıların yanında, sondaki piklerde az miktarda alkan yapılar bulunmaktadır. Alken yapılarına karşılık gelen pikler gözlenmemiştir (Şekil 9.32).



Şekil 9.32 Linyitin 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

% 50 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımının kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvının kromatogramı Şekil 9.33'de görülmektedir. Bu kromatogramda en belirgin pik 22. saniyede elde edilen bifenil türevine ait piktir. Bunu fenantren ve naftalin türevlerine ait pikler izlemektedir. Belirgin miktarlardaki aromatik yapıların yanında, alkan ve alken yapılarına karşılık gelen pikler gözlenmemiştir.



Şekil 9.33 Atık lastik ve linyitin % 50 oranında karışımının 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

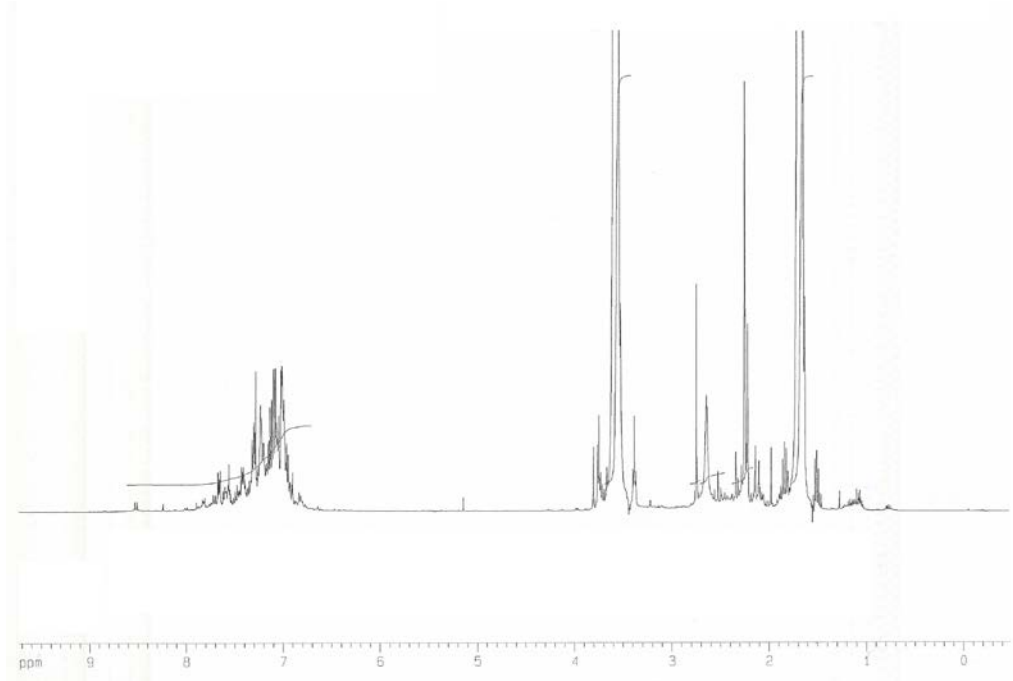
Atık lastik ile linyitin ayrı ayrı ve %50 oranındaki karışımının kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün yapısındaki değişim Ek 3'de gösterilmiştir. GC-MS analizinden tespit edilen maddeler, toplam kromatogramdaki % pik alanı olarak verilmiştir. Ekstraksiyon işleminde alkanların çok az oluştuğu alkenlerin ise hiç oluşmadığı gözlenmiştir. Piroliz işlemi sonucunda sıvı ürün içinde en fazla bulunan bileşen olan D-limonen kritik üstü ekstraksiyon işleminde yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle aromatik hidrokarbonlara bozunmuştur. Ayrıca yapıda bulunan alkan ve alken bileşikleri kritik üstü ekstraksiyon işlemi sonucunda reaksiyon vererek aromatik hidrokarbon oluşumunu arttırmıştır.

Ek 4'de atık lastik : linyit pirolizinde sabit bir oran (%50) dikkate alınarak GC-MS analiz sonuçlarının sıcaklık karşılaştırılması gösterilmektedir. Çizelgeden kritik üstü ekstraksiyon işleminden elde edilen sıvıdaki aromatikliğin sıcaklıkla birlikte arttığı görülmektedir.

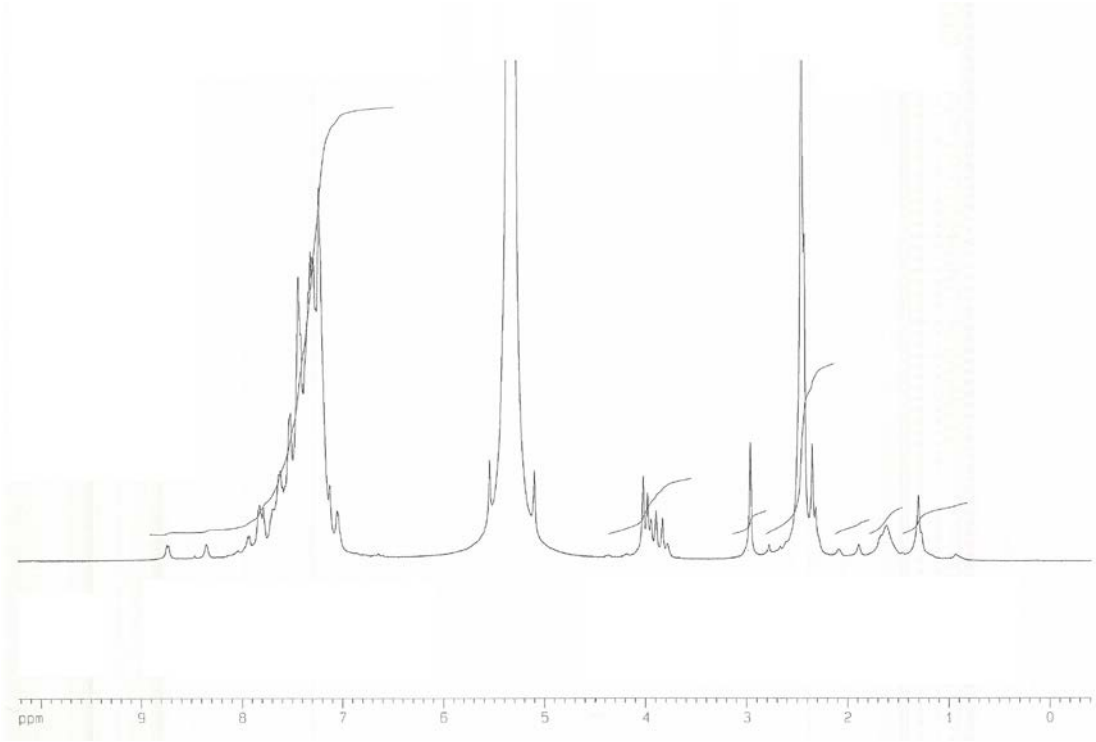
9.6.2.2 Sıvı fazın $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları

Sıvı fazların $^1\text{H-NMR}$ analizi sonucu elde edilen spektrumlar aşağıda sırasıyla atık lastik, linyit ve atık lastik-linyit karışım sıvıları için gösterilmektedir (Şekil 9.34-9.36). Yapıdaki bir protonun soğurma farkını gösteren kimyasal kayma değerleri spektrumda ppm olarak verilmiştir. 8-6 ppm aralığındaki pikler aromatik hidrojenleri, 6-5 ppm aralığındaki pikler alken hidrojenlerini, 0,5-1,5 ppm aralığındaki pikler alkan hidrojenlerini ifade etmektedir.

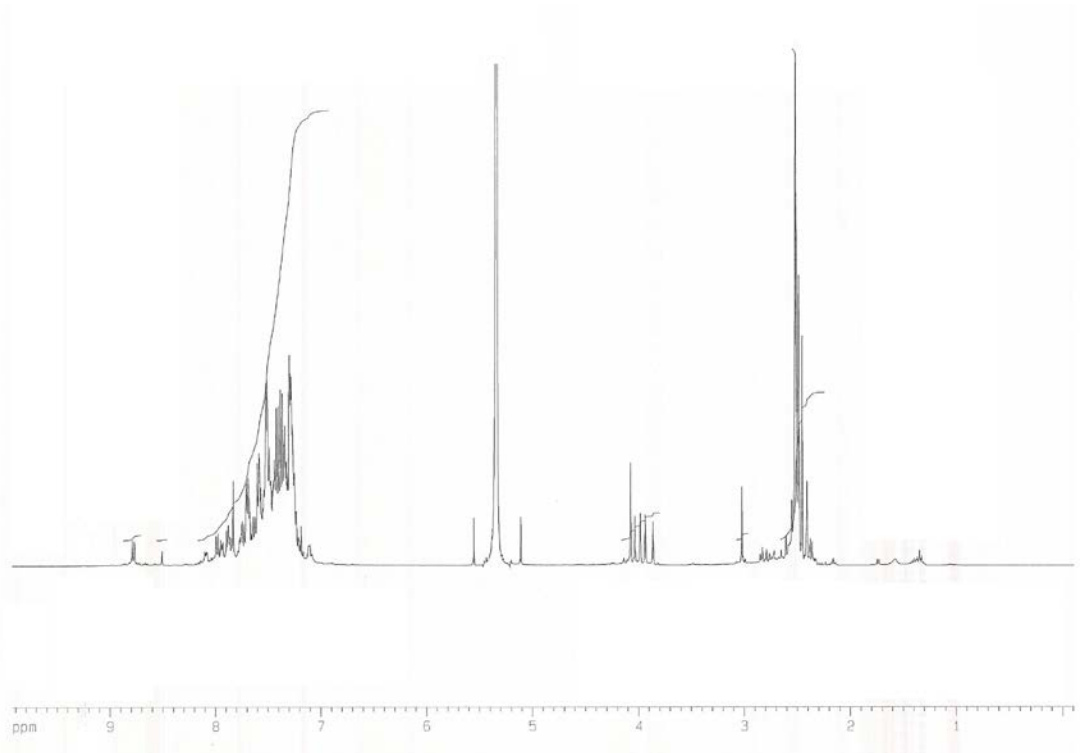
Piklerin bağlı alanlarını gösteren integral çizgilerinin yüksekliğinin artması o yapıdaki hidrojenlerin artışını göstermektedir. Atık lastik ve linyite kıyasla, atık lastik-linyit karışımının yapısındaki aromatik hidrojenleri gösteren integral çizgisi daha belirgindir.



Şekil 9.34 Atık lastiğin 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

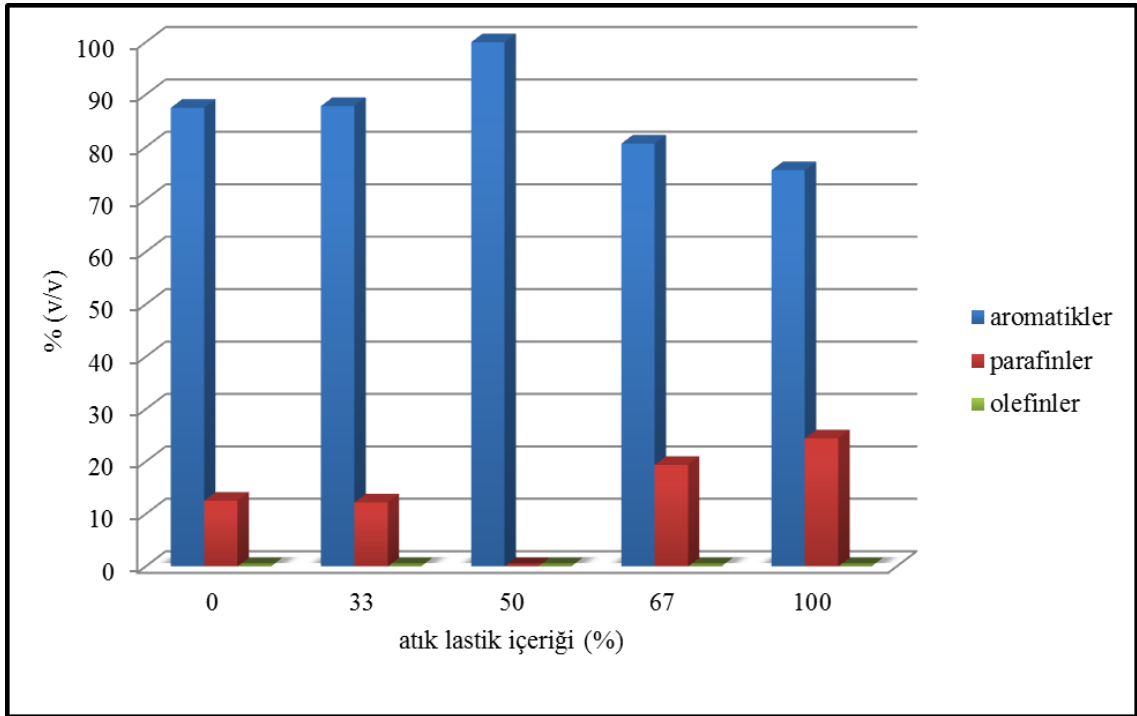


Şekil 9.35 Linyitin 500°C’deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 9.36 Atık lastik ve linyitin % 50 oranındaki karışımının 500°C’deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

¹H-NMR spektrumlarındaki integral yapılarından Myers'ın önerdiği (3-5) eşitliklerine göre hesaplanan sıvı fazların aromatik, parafin ve olefin içerikleri Şekil 9.37'de verilmiştir. Şekil, 500°C'de kritik üstü toluen ekstraksiyonu işlemine tabi tutulmuş tek linyit ve tek atık lastik ile üç farklı orandaki karışımdan elde edilen sıvı fazların aromatik, parafin ve olefin içeriklerini göstermektedir. GC-MS kromatogramında olduğu gibi burada da aromatikliğin atık lastik içeren karışımların ekstraksiyonundan elde edilen sıvıda arttığı gözlenmektedir. Parafin oluşumu ise atık lastikte en büyüktür. Olefin oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 9.37 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları

Çizelge 9.4'de farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvıların H/C oranı, izoparafin indeksi ve RON (research octane number) değerleri verilmiştir. Bu değerler benzinin özellikleriyle karşılaştırılarak ele geçen sıvıların yakıt özelliği taşıyıp taşımadıkları irdelenmiştir. Linyit

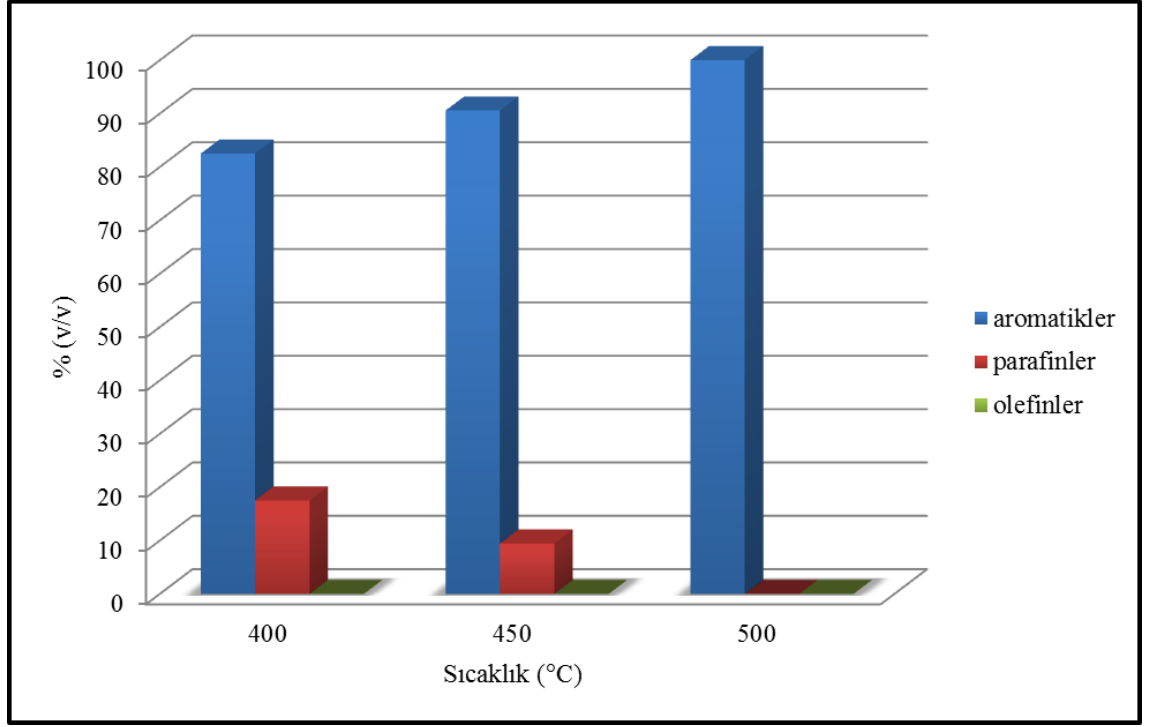
ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünün H/C oranı 1,02'dir. Bu değer %67 oranında atık lastik ilavesiyle yükselmekte ve benzinin H/C değerine yaklaşmaktadır. Aromatik yapının az, parafinik hidrokarbon yapıların fazla olması istenen sıvı yakıtlarda, izoparafin indeksi bunun bir başka göstergesidir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, atık lastik/linyit karışımının %50 oranındaki ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler içinde aromatiklik daha fazla olduğundan izoparafin indeksi sıfırdır.

Çizelge 9.4 ¹H-NMR sonuçlarına göre farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı fazların özellikleri

Atık lastik içeriği (%)	0	33	50	67	100	Benzin
H/C	1,02	0,93	0,94	1,04	0,89	1,85
İzoparafin indeksi	0,30	0,32	0	0,41	0,48	0,77
RON	89,56	89,59	90,90	88,29	85,38	90-100

H/C oranına H ve C içerikleri birlikte etkimektedir. Karışımda atık lastik oranı artınca Şekil 9.37 gereği daha fazla aromatik bileşik oluşması nedeniyle önce H/C oranı azalmakta; %67 atık lastik içeren karışımda ise hem aromatik bileşiğin azalma eğilimi göstermesi; hem de atık lastikten gelen H miktarının artması nedeniyle H/C oranı artmaktadır.

Çizelgede verilen oktan değerleri benzin için verilen ortalama değerlere yakın büyüklüktedir. %50 oranındaki atık lastik-linyit karışımının ekstraksiyonundan elde edilen sıvının RON değerinin benzinin RON değerine daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 9.38 %50 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü tolüen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR sonuçlarına göre bileşim oranları

Şekil 9.38, %50 atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımlarının farklı üç sıcaklıktaki kritik üstü tolüen ekstraksiyonundan elde edilen sıvının içerdiği aromatik, parafinik ve olefinik bileşenleri göstermektedir. Sıcaklıkla birlikte sıvıların parafin içeriğinin azaldığı, buna karşılık aromatikliğin arttığı görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda olefin içeriğine rastlanmamaktadır. Sıvı veriminin en yüksek olduğu 500°C'deki sıvıda parafinik ve olefinik bileşenler gözlenmemekte tamamıyla aromatik bir yapı ortaya çıkmaktadır. Aromatik yapı alifatik ve aromatik serbest radikaller arasında gerçekleşen birleşme reaksiyonları sonucu oluşmaktadır (Rodriguez vd. 2001). Sıcaklıkla birlikte aromatik bileşen miktarının arttığı literatürde de rapor edilmektedir (Cunliffe vd. 1998).

Çizelge 9.5'de %50 oranında atık lastik içeren karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen sıvıların H/C oranı, izoparafin indeksi ve RON değerleri verilmiştir.

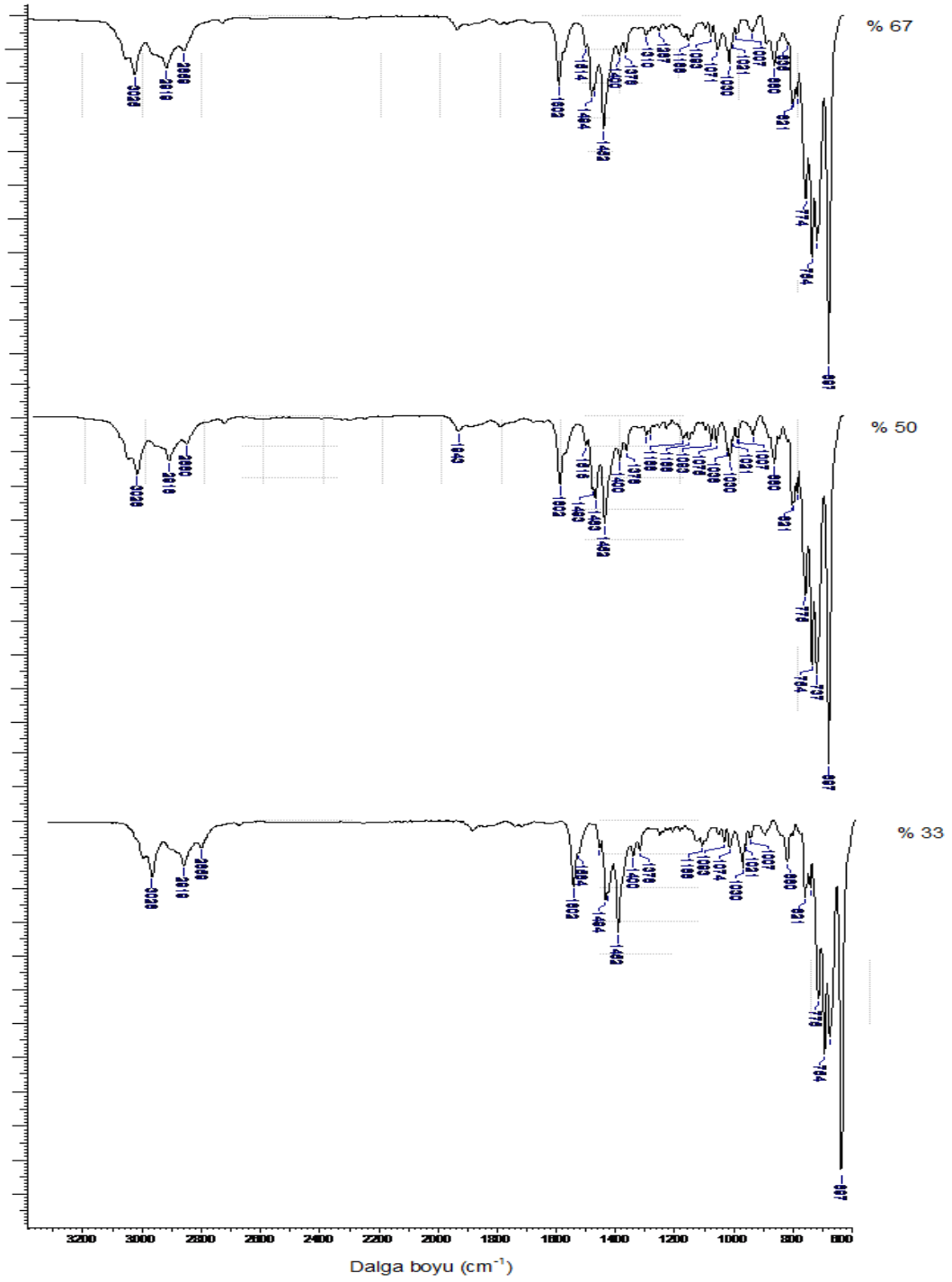
Çizelge 9.5 ¹H-NMR sonuçlarına göre %50 oranında atık lastik içeren karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı fazların özellikleri

Sıcaklık (°C)	400 °C	450 °C	500 °C	Benzin
H/C	1,29	1,06	0,94	1,85
İzoparafin indeksi	0,36	0,28	0	0,77
RON	88,42	92,39	90,90	90-100

Çizelgeden de görüldüğü gibi 400°C’ de en yüksek H/C oranı elde edilirken, 500°C’de H/C oranı en düşük değeri almıştır. 400°C ve 450°C’de parafinik yapı bulunduğundan izoparafin indeksinin belli bir değeri vardır. 500°C’de sadece aromatik yapı bulunduğundan izoparafin indeksi sıfırdır. En yüksek RON değeri ise 450°C’de elde edilmiştir.

9.6.2.3 Sıvı fazın FTIR analiz sonuçları

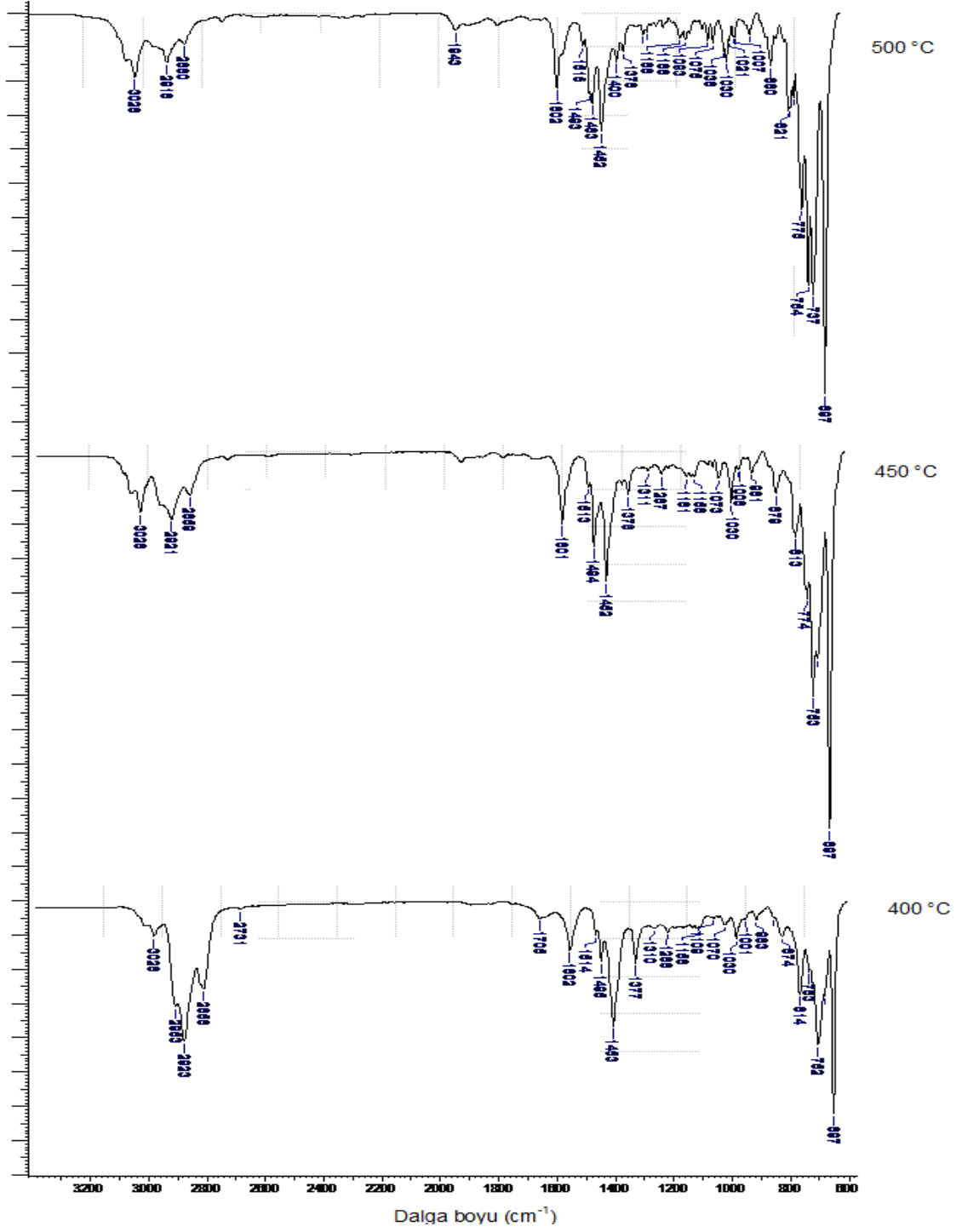
Atık lastik-linyit karışımlarının 500°C’deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan ele geçen sıvıların FTIR spektrumlarına bakıldığında göze çarpan ilk durum aromatik yapının baskın olmasıdır.



Şekil 9.39 Farklı atık lastik içeriğindeki karışımların 500°C'deki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları

Genel olarak 2800 – 3000 cm^{-1} aralığı alifatik C–H gerilmelerini vermektedir. 3000-3100 cm^{-1} aralığı aromatik C–H gerilmesini, 2800 – 2920 cm^{-1} $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ olmak üzere fonksiyonel grupları gösterir. Tüm karışım oranlarında 3026 cm^{-1} 'de göze çarpan aromatik C–H gerilmeleridir. %50 oranındaki karışımdan elde edilen sıvıda aromatik yapının daha baskın olduğu görülmektedir. 1480 – 1370 cm^{-1} aralığındaki pikler karşılaştırıldığında alifatik yapının %67 oranında en fazla olduğu görülmektedir. Spektrumda $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler aromatik yapıdaki C=C bağı göstermektedir. 675 – 900 cm^{-1} aralığındaki pikler kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvıdaki aromatik yapıyı ortaya koymaktadır.

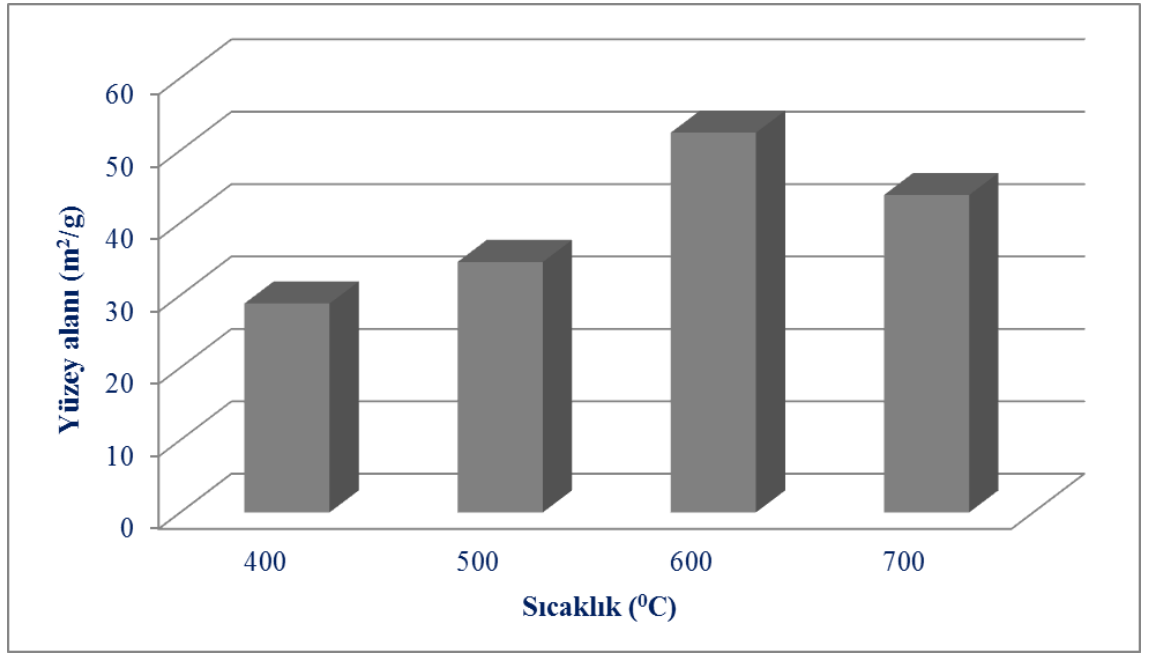
%50 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımının farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan ele geçen sıvıların FTIR spektrumlarındaki bölgelerin karşılık geldikleri gruplar genel hatları ile Şekil 9.40'da verilmiştir. 3020 cm^{-1} 'de aromatik yapıya ait pikin şiddeti sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Ayrıca 1600 cm^{-1} 'deki C=C bağına ait pikin 450 ve 500°C'de daha da belirginleştiği görülmektedir.



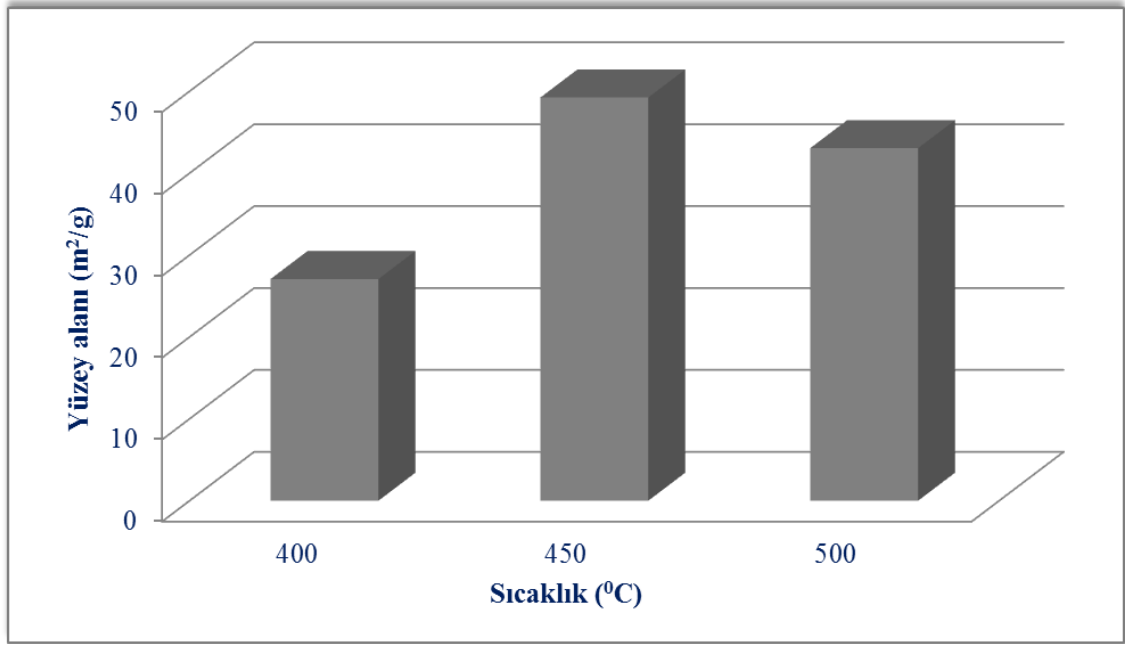
Şekil 9.40 %50 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları

9.7 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi

En iyi ürün verimleri piroliz işleminde %67 oranında, kritik üstü tolüen ekstraksiyon işleminde ise %50 oranında atık lastik içeren atık lastik-linyit karışımından elde edilmiştir. Katı fazın yüzey alanının bu oranlarda farklı sıcaklıklardaki değişimi aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 9.41 %67 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen katı fazın BET yüzey alanları



Şekil 9.42 %50 oranında atık lastik içeren atık lastik : linyit karışımların farklı sıcaklıklardaki kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen katı fazın BET yüzey alanları

Her iki grakikte de görüldüğü üzere belli bir sıcaklık değerine kadar yüzey alanları artmış daha sonra yüzey alanlarında azalma meydana gelmiştir. Yüzey alanlarındaki artış gözeneklerde bulunan hidrokarbonların (genellikle hafif katranımsı hidrokarbonlar) ortamı terk etmesi ve buna bağlı olarak yeni gözenek oluşumlarıyla ilişkilidir. Belli bir sıcaklıktan sonra meydana gelen azalma ise boşalan gözeneklerde meydana gelen yapı çökmeleridir. Yani gözenekler arasındaki duvarların yok olması söz konusudur.

10. SONUÇLAR

Bu çalışmada, atık lastik-linyit karışımının piroliz ve toluenle kritik üstü ekstraksiyon işlemlerine tabi tutularak elde edilen fraksiyonların karakterizasyonunun yapılması ve sıcaklık, basınç, linyit atık lastik oranı, katalizör, kullanılan sıvılaştırma tekniği gibi deney şartlarının ürün verimine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada öncelikle linyit numunesi ve atık lastik ayrı ayrı, daha sonra da bunların belli oranda karıştırılmasıyla ele geçen karışım, piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işlemlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sıvı fazın bileşimi GC-MS, ¹H-NMR, FTIR gibi spektroskopik tekniklerle analiz edilmiştir.

Piroliz deneylerinde dört farklı sıcaklık kullanılmış ve elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın atık lastik-linyit karışımlarının bozunmasında önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. 400°C radikallerin oluşumu için yeterli bir sıcaklık olmadığından bu sıcaklıkta sıvı ürün verimi düşük bulunmuştur. Atık lastiğin bozunması için 500°C ve üzeri sıcaklıklar gerektiğinden, 500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda sıvı ürün veriminde artış gözlenmiştir. Sıcaklığın artması linyit ve atık lastiğin yapısındaki bağların kopmasını sağlar. Ayrıca karışım içindeki atık lastik miktarının artmasıyla sıvı ürün miktarının arttığı bulunmuştur. Atık lastik muhtemelen hidrojen kaynağı gibi görev yaparak linyitin bozunmasıyla oluşan radikalleri doyurmakta ve bu radikallerin birbiriyle birleşerek artık kok yapısında büyük mol kütleli katı ürünlere dönüşümünü engellemektedir.

Sonuç olarak linyitin atık lastik ile birlikte pirolize tabi tutulması, özellikle sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır. Bu durum sinerjik etki ile de desteklenmiş ve %67 oranında atık lastik içeren karışımın 700°C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu belirlenmiştir. Sıvı ürün için gözlenen bu sinerjik etki gaz ürün için negatif olarak belirlenmiştir.

Kritik üstü ekstraksiyon deneylerinde üç farklı sıcaklık kullanılmıştır. 400°C ve 450°C'deki karışım içindeki atık lastik miktarının artmasıyla sıvı ürün veriminde artış

olduğu, fakat bu verim değerlerinin atık lastiğin tek başına ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürün veriminden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Linyit ve atık lastiğin birlikte ekstraksiyonu sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi 500°C ve %50 karışım oranında elde edilmiştir. Bu sıcaklık ve orandaki numunenin sıvı fazı için fark edilir bir sinerjik etki gözlenmiştir. Sıvı ürün verimindeki bu artış, ekstraksiyon sırasında oluşan yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle linyit ve atık lastiğin yapısındaki bağların kırılarak daha düşük mol kütleli poliaromatik hidrokarbonların oluşmasıyla açıklanmıştır.

Atık lastik ve linyit karışımlarının piroliz ve kritik üstü ekstraksiyon işleminden elde edilen sıvı ve gaz ürün verimleri karşılaştırıldığında, kritik üstü ekstraksiyon işleminin piroliz işleminden daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu gözlem sonucunda kritik üstü ekstraksiyon deneylerinden elde edilen sıvı ürün verimini artırmak için katalizör kullanılmıştır. Deneylerde kütlece %1 ve %2 oranında üç farklı katalizör ilave edilerek ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin %1 oranında bentonitin katalizör olarak kullanıldığı ekstraksiyon deneyinden elde edildiği bulunmuştur.

Atık lastik ve linyit karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı ürüne uygulanan analizlerde genel olarak benzer bir tablo ortaya çıkmaktadır. Sıvı ürün yapısında alifatik hidrokarbonlar daha çoktur ve linyite atık lastik ilavesi linyitin yapısından gelen aromatik yapıları azaltmaktadır. GC-MS analiz sonuçlarına göre, linyitin tek başına pirolizinden elde edilen sıvı fazın işerdiği fenol ve fenol türevleri, atık lastik ve atık lastik linyit karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı faz içerisinde görülmemektedir. Atık lastikten sağlanan hidrojenin fenol gruplarının hidrojenasyonuna neden olduğu düşünölmüştür. ¹H-NMR analizinden elde edilen yüksek alkan yüzdeleri diğer analiz sonuçlarını desteklemektedir.

Pirolizden elde edilen sıvı ürün, sentetik yakıt potansiyeli taşımamakla birlikte GC-MS sonuçlarına göre atık lastik:linyit karışımının piroliziyle yüksek oranlarda oluşan D-limonen bileşeninin endüstriyel uygulamalarda kimyasal hammadde olarak kullanım

olanağı göz önüne alındığında, atık lastik ile linyitin birlikte pirolizinin bu bileşenin üretimi için alternatif bir metot olarak değerlendirilebileceği düşünölmektedir.

Atık lastik linyit karışımının ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürüne uygulanan GC-MS analizinde, aromatik yapının fazlalığı göze çarpmaktadır. Ekstraksiyon işlemleri sonucunda elde edilen bu aromatik bileşenlerin içinde endüstriyel uygulamalarda hammadde olarak kullanılabilir bileşenler bulunmaktadır. ¹H-NMR ve FTIR analizlerinden bulunan yüksek aromatik bileşen yüzdesi GC-MS analiz sonuçlarını desteklemektedir.

Sonuç olarak bu çalışma, önemli bir çevre sorunu oluşturan atık lastiğin ısı değeri düşük olan MKP linyiti ile birlikte değerlendirilebileceğini gösteren yeni bir metodu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- Adhikari, B., De, D. and Maiti, S. 2000. Reclamation and recycling of waste rubber. Progress in Polymer Science, Vol. 25, pp. 909-948.
- Agarwal, P.K., Genetti, W.E. and Lee, Y.Y. 1984. Model for devolatilization of coal particles in fluidized beds. Fuel, Vol. 63, 8, pp. 1157-1165.
- Altun, N.E., Hiçyılmaz, C. and Kök, M.V. 2003. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. J. Anal. App. Pyrolysis, Vol. 67, pp. 369-379.
- Anonim. 1998. ETKB, Türkiye 1. Enerji Şurası, İstanbul.
- Anonim. 2005. Dış Ticaret Müsteşarlığı Faaliyet Raporları.
- Anonim. 2005. ETKB, Enerji sektöründe sera gazı azaltımı çalışma grubu raporu.
- Anonim. 2004. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Genel Enerji Kaynakları, Poyraz Ofset, Ankara.
- Anonim. 2001b. DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. “Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu”, Ankara, DPT Yayını.
- Anonim. 2009. TKİ, Kömür Sektör Raporu (Linyit), Ankara.
- Anonim. 1986. MTA Genel Müdürlüğü, Türkiye Linyit Envanteri, Ankara.
- Anonim. 2001. TÜBİTAK, Akışkan Yataklı Kazan Teknolojilerine Dayalı Buhar-Elektrik Üretimi Paneli, Ankara.
- Anonim. 2003. TÜBİTAK, Vizyon 2023 Teknoloji Öngörü Projesi, Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli Raporu, Ankara.
- Anonim. 2001. Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, “Kauçuk Ürünleri Sanayii”, Ankara.
- Anonim. 2004. ETKB, Maden İşleri Genel Müdürlüğü Verileri, <http://www.migem.gov.tr>, Erişim tarihi: 14.12.2005
- Anonim. 2005. EÜAŞ, Kömür Sektör Raporu.
- Anonim. 2005. TKİ Faaliyet Raporları.

- Anonymous. 2004. BP Statistical Review of World Energy.
- Anonymous. 2005. Web sitesi: <http://www.BP.com>, Erişim tarihi: 28.11.2005
- Anonymous. 2007. BP Statistical Review of World Energy.
- Antonio, M.E.M. 2002. Improvements in reclaiming techniques. Tire Technology International, The Annual Review of Tire Material and Tire Manufacturing Technology, 86-87.
- Amari, T., Nickolas, J. and Iddo, K.W. 1999. Resource recovery from used rubber tires, Resources Policy, Vol. 25, pp. 179-188.
- Ateşok, G. 2004. Kömür hazırlama ve teknolojisi. Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı Yayını, İstanbul.
- Beukering, P.J.H. and Jansen, M.A. 2001. Trade and recycling of used tyres in Western and Eastern Europe. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 33, pp. 235-265.
- Boughton, P. 2001. New pyrolysis process helps alter economics of recycling scrap tyres. European Process Engineer, November.
- Boxiong, S., Chunfei, W., Cai, L., Binbin, G. and Rui, W. 2007. Pyrolysis of waste tyres: the influence of USY catalyst/tyre ratio on products. J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 78, pp. 243-249.
- Canel M. 1984. Sıvı yakıtların bileşim-kalite çevre kirliliği yönünden incelenmesi ve konu ile ilgili standartlar. Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 23, 270,11.
- Canel, E., Mısırlıoğlu, Z., Canel, M. and Ballice, L. 2010. Temperature programmed pyrolysis and supercritical extraction of Turkish lignites. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, Vol. 32, 14, pp. 1261-1272.
- Collins, K. 2002. Scrap tires. Tire Technology International, The Annual Review of Tire Material and Tire Manufacturing Technology, 50-52.
- Cunliffe, A.M. and Williams, P.T. 1998. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 44, pp. 131-152.
- Cypres, R., and Bettens, B. 1989. Pyrolysis and gasification. Elsevier Applied Science, London, UK.

- Çit İ., Sınağ A., Tekeş A.T., Acar P., Mısırlıoğlu Z. and Canel M. 2007. Effect of polymers on lignite pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 80 , pp. 195-202.
- Deniz, V. ve Alataş, C. 2001. Atık lastik yönetimi. IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Mersin.
- Dominguez, A., Blanco, C.G., Barrlocanal, R.A. and Diez, M.A. 2001. *J. Chromatography, A*, 918, pp. 135-144.
- Doppler, C. 1849. *Sitz. Akad Wiss. Wien III*, 2-239.
- Dorrestijn, E., Laarhoven, L.J.J., Arends, I.W.C.E. and Mulder, P. 2000. The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 54, pp. 153-192.
- Ekinci, E. ve Okutan, H. 1991. Piroiz-düşük sıcaklık karbonizasyonu, Kömür, Kural, O. (ed.), İstanbul.
- Fang, Y., Zhan, M. and Wang, Y. 2001. The status of recycling of waste rubber. *Materials and Design*, Vol. 22, pp. 123-127.
- Feng Z., Zhao J., Rockwell J., Bailey D. and Huffman G. 1996. Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal plastic mixtures. *Fuel Processing Technology*, Vol. 49, pp. 17-30.
- Galvagno, S., Casu, S., Casabianca, T., Calabrese, A. and Cornacchia, G. 2002. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. *Waste Management*, Vol. 22, pp. 917-923.
- Giray, E.S. and Sönmez, Ö. 2004. Supercritical extraction of scrap tire with different solvents and the effect of tire oil on the supercritical extraction of coal. *Fuel Processing Technology*, Vol. 85, pp. 251-265.
- Güldoğan, Y. 2000. Çeşitli Türk kömürlerinin piroliz kinetiklerinin termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, H.Ü. Fen Bil. Enst., Ankara.
- Güven, Ö. 1991. “Kömür ve Kömür Teknolojisinin Önemi”, Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri, Didim, s.135-146.
- Joung, S., Park, S., Kim, S., Yoo, K. and Bae, S. 1999. Thermolysis of scrap tire using supercritical toluene. *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 16(5), pp. 602-607.
- Kershaw, J. 1998. Supercritical fluid extraction of scrap tyres. *Fuel*, Vol. 77, pp. 1113-1115.

- Kim, J.K. 1997. Study on powder utilization of waste tires as a filler in rubber compounding. *Rubber Chemistry and Technology*, 71, 1028-1041.
- Kural, O. 1998. Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Laresgoiti, M.F., Carballero, B.M., Torres, A., Cabroero, M.A. and Chomon, M.J. 2004. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 71, pp. 917-934.
- Lehmann, C.M.B., Rostram A.M., Rood, M.J. and Sun, J. 1998. Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems. *Energy and Fuels*, Vol. 12, pp. 1095-1099.
- Liu, Z., Zondlo, J.W. and Dadyburjori D.B. 1995. *Energy Fuels*, Vol. 9, pp. 673.
- Liu, Y., Qian, J. and Wnag, J. 2000. Pyrolysis of plastic wastes via pyrolysis. *Resource Conservation*, Vol. 29, pp. 273-283.
- Luo, M. and Curtis, C.W. 1996. Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal. *Fuel Process Technol.*, Vol. 49, pp. 177-196.
- Luo, M. 1997. Waste plastics liquefaction and coprocessing with coal. PhD Thesis, Auburn University, 254 p., Alabama.
- Mastral, A.M., Murillo, R., Callen M.S., Garcia, T. and Torres, N. 2000. Optimization of scrap automotive tyres recycling into valuable liquid fuels. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 29, pp. 263-272.,
- Matsunami, J., Yoshida, S., Yokota, O., Nezuka, M., Tsuji, M. and Tamaura, Y. 1999. Gasification of waste tyre and plastic (PET) by solar thermochemical process for solar energy utilization. *Solar Energy*, Vol. 65, pp. 21.
- Myers, M.E., Stollstelmer, J. and Wims, A.M. 1975. Determination of hydrocarbon-type distribution and hydrogen/carbon ratio of gasolines by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytical Chemistry*, Vol. 47, pp. 2010-2015.
- Napoli, A., Soudais, Y., Lecomte, D. and Castillo, S. 1997. Scrap tyre pyrolysis are the effluents valuable products. *J. Anal. Pyrolysis*, Vol. 40/41, pp. 373-382.
- Orr, E.C., Shi, Y., Shao, L., Liang, J., Ding, W., Anderson, L.L. and Eyring, E.M. 1996. *Fuel Process Technology*, Vol. 49(1-3), pp. 233.

- Önal, G. 1991. Kömür ve kömür teknolojilerinin önemi. Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri, Didim.
- Özdoğan, S. ve Karaosmanoğlu, F. 1998. Kömürün pirolizi, kömür özellikleri teknolojisi ve çevre ilişkileri, Kural, O. (ed.), İstanbul.
- Qu, W., Zhou, Q., Wang, Y., Zhang, J., Lan, W., Wu, Y., Yang, J. and Wang, D. 2006. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Deg. and Stability*, Vol. 1, pp. 2389-2395.
- Pakdel, H., Pantea, D.M. and Roy, C. 2001. Production of d-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 57, pp. 91-107.
- Palmer, S.R., Hippo, E.L. and Tandan, D. 1995. Co-conversion of coal/waste plastic mixtures under various pyrolysis and liquefaction conditions. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, Vol. 40 (1), pp. 29-33.
- Pinto, F., Casta, P. and Gülyurtlu, I. 2001. Pyrolysis of plastic wastes 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 51, pp. 39-55.
- Rodriguez, I.M., Laregoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomon, M.J. and Cabellero, B. 2001. Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology, Piroliz ve yakma olayının karşılaştırması* Vol. 72, pp. 9-22.
- Romine, R.A. and Romine, M.F. 1998. Rubbercycle: A bioprocess for surface modification of waste tyre rubber. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 59, pp. 353-358.
- Sarikaya, Y., Önal, M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T. 2002. The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 26, pp. 409-416.
- Scholz, H., Michael, H. and Chemnitz, T. 2002. *Tire Technology International, The Annual Review of Tire Material and Tire Manufacturing Technology*, pp. 150-151.
- Sharma, V.K., Fortuna, F., Mincarini, M., Berillo, M. and Cornaccia, G. 2000. Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment. *Applied Energy*, Vol. 65, pp. 381-394.
- Shulman, V.L. 2000a. Introduction to tyre recycling:2000. *European Tyre Recycling Association*.

- Sınağ, A., Sungur, M. and Canel M. 2006. Effect of experimental conditions on the yields during the copyrolysis of Mustafa Kemal Paşa (MKP) lignite (Turkey) with low-density polyethylene. *Energy and Fuels*, Vol. 20, pp. 1609-1613.
- Sombatompop, N. and Kumnuantip, C. 2003. Rheology, cure characteristics, physical and mechanical properties of tire tread reclaimed rubber/natural rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, pp. 1723-1731.
- Suelves, I., Moliner, R. and Lazaro, M.J. 2000. Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 55, pp. 29-41.
- Sungur, M. 2006. Linyit-düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bil. Enst., Ankara.
- Sunol, G. 1994. Pyrolysis of coal, *Coal Resources, Properties, Utilization, Pollution*, Kural, O. (ed.), İstanbul, 337-351.
- Şenatalar, E. 1991. Kömürlerin sıvılaştırılması, Kömür, Kural, O. (ed.), İstanbul.
- Taghieı, M.M., Feng, Z., Huggins, F.E. and Huffman, G.P. 1994. Coliquefication of waste plastics with coal. *Energy Fuels*, Vol. 8, pp. 1228-1232.
- Tang, Y. and Curtis C.W. 1996. *Fuel Process Tehnolg.*, Vol. 46, pp. 95.
- Tanoğlu, A. 1971. İktisadi Coğrafya, Enerji Kaynakları, İstanbul Üniversitesi Yayını, s: 2-4.
- Thomsan, T.1807. *A System of Chemistry*.
- Tuncalı, E. 2002. Türkiye tersiyer kömürlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri, MTA Genel Müdürlüğü Yayınevi, Ankara.
- Vaquelin, C. 1797. *Ann.Chim*, 21, 39.
- Warner, W.C. 1994. *Methods of Devulcanization. Rubber Chemistry and Technology*, 67, 559-566.
- Williams, P.T., Besler, S. and Taylor, D.T. 1990. The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition. *Fuel*, Vol. 69, pp. 1474-1482.
- Williams, P.T. and Brindle, A.J. 2002. Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature. *Fuel*, Vol. 81, pp. 2425-2434.

- Williams P.T. and Brindle, A.J. 2003. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 67, pp. 143-164.
- Zabaniotou, A.A. and Stavropoulos, G. 2003. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization. *Journal of Anal. App. Pyrolysis*, Vol. 70, pp. 711-722.

EKLER

EK 1 Atık lastik, linyit ve %67 oranındaki atık lastik/liniyit karışımlarının 700°C'de pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

EK 2 %67 oranındaki atık lastik/liniyit karışımının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

EK 3 Atık lastik, linyit ve %50 oranındaki atık lastik/liniyit karışımlarının 500°C'de kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

EK 4 %50 oranındaki atık lastik/liniyit karışımının farklı sıcaklıklarda kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

EK 1 Atık lastik, linyit ve %67 oranındaki atık lastik/liniyit karışımlarının 700°C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

Bileşenler	Alan (%)		
	Linyit	Atık lastik	Atık lastik / linyit (2:1)
heksadekan	1,52	0	0
eikosan	1,56	0	0
heneikosan	1,35	0	0
tetrakosan	1,21	0	0
oktadekan	1,08	0	0
1-metil-4-(1-metiletiliden)-sikloheksen	0	0	1,76
1,5,5-trimetil-6-metilen-sikloheksen	0	0	1,12
D-limonen	0	6,56	25,59
toluen	0	6,65	1,86
strien	0	0,58	0
benzen	0	2,28	0
anilin	0	0	1,30
inden	0	1,77	0
1,2,3-trimetil inden	0	2,29	1,48
1,3-dimetil-1H-inden	0	2,71	1,40
2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-inden	0	0,52	1,40
2,3-dihidro-2-ethenil-1H-indene	0	0	1,29
dibenzofuran	1,01	0	0
p-ksilen	0	8,05	0
o-ksilen	0	0	4,69
1-etil-3-metil-benzen	0	2,11	1,28
1-etil-3,5-dimetil-benzen	0	1,63	0
2-etil-1,3-dimetil-benzen	0	0	1,19
1,2,3-trimetil-benzen	0	3,64	2,97
1-metil-2-(1-metiletil)-benzen	0	3,08	4,27
1-metil-4-(1-metilethenil)-benzen	0	2,26	0
1-metil-4-(1-metilpropil)-benzen	0	0,27	1,47
1-fenil-1-büten-benzen	0	1,14	1,99
1-bütinil-benzen	0	3,55	0,79
etilbenzen	0	1,49	0,88

EK 1 Atık lastik, linyit ve %67 oranındaki atık lastik/liniyit karışımlarının 700°C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları (devamı)

Bileşenler	Alan (%)		
	Linyit	Atık lastik	Atık lastik / linyit (2:1)
(1-metilpenta-1,3-dienil)-benzen	0	0	1,11
2-metil-1, 1'-bifenil	0	1,34	1,83
benzotiyazol	0	1,11	2,21
n-heksadekanoik asit	0	1,57	3,64
fenol	5,45	0	1,31
2-metil-fenol	3,06	0	0
3-metil-fenol	0	0	1,01
4-metil-fenol	10,97	0	0
3,5-dimetil-fenol	3,37	0	0
2-propil-fenol	1,48	0	0
2-(1,1-dimeteil)-4-metil-fenol	0	0	1,91
naftalin	0,48	5,57	1,16
2-metil-naftalin	1,39	9,14	3,17
1-etil- naftalin	0	1,67	0
1,6-dimetil-4-(1-meteil)-naftalin	5,55	0	0
1,4-dimetil-naftalin	0,45	2,21	0
2,7-dimetil-naftalin	1,57	0	0,49
2,6-dimetil-naftalin	0	3,24	2,26
1-metil-7-(1-meteil)-naftalin	1,50	0	0
1,4,6-trimetil-naftalin	0,56	1,78	1,64
1,6,7-trimetil-naftalin	0	1,79	0,82
1,2,3,4-tetrametil-naftalin	1,09	0	0
9-(1-meteil)-antrasen	1,57	0	0
fenantren	0,86	1,32	0
2-metil-fenantren	0,84	1,07	0
3,6-dimetil-fenantren	2,91	0	0
perhidro-fenantren	10,19	0	0
2,3,5-trimetil-fenantren	1,27	0	0
1-metil-7-(1-meteil)-fenantren	3,14	0	0

EK 2 %67 oranındaki atık lastik/linyit karışımının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

Bileşenler	Alan (%)			
	400°C	500°C	600°C	700°C
pentadekan	2,74	0,63	0,73	0,89
heptadekan	2,18	1,03	0	0
3,7-dimetil-1,3,6-octatrien	0	1,05	0	0
5-(1-metilpropiliden)-1,3-siklopentadien	1,37	0	0	0
1-metil-4-(1-metiletiliden)-sikloheksen	1,37	0	0	1,30
1,5,5-trimetil-6-metilen-sikloheksen	1,06	1,25	1,16	1,12
1,2,3,4,5,6-heksametil-1,3-sikloheksadien	1,83	0	0	0
D-limonen	24,97	27,92	24,34	25,59
(+)-4-karen	1,37	1,41	1,25	0
toluen	0,34	1,16	3,03	1,86
anilin	0	0	0	1,30
azulen	0	0,90	1,63	0
1,2,3-trimetilinden	1,26	1,15	1,27	1,48
1,3-dimetil-1H-inden	0,88	0,78	1,72	1,40
2,3-dihidro-5-metil-1H-inden	0	1,72	1,91	0
2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-inden	1,10	0,88	2,32	1,40
2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden	1,17	0	0	0
2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden	1,06	0	0	0
2,3-dihidro-2-etil-1H-inden	1,08	1,07	1,29	1,29
o-ksilen	2,52	3,89	6,44	4,69
benzotriazol	2,52	2,10	1,85	2,21
etilbenzen	0	0,65	1,15	0,88
1-etil-3-metil-benzen	0,81	1,11	2,76	1,28
1-etil-2-metil-benzen	1,36	1,41	2,01	0,55
1-etenil-4-etil-benzen	1,34	0,53	0	0,56
2-etil-1,3-dimetil-benzen	0	0	0	1,19
1,2,3-trimetil-benzen	0	0	2,05	2,97

EK 2 %67 oranındaki atık lastik/linyit karışımının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları (devamı)

Bileşenler	Alan (%)			
	400°C	500°C	600°C	700°C
1,3,5-trimetil-benzen	0	1,57	0	0
1-metil-2-(1-metiletil)-benzen	0,91	5,17	1,34	4,27
1-metil-4-(1-metiletil)-benzen	5,20	0	5,19	0
1-metil-4-(1-metilethenil)-benzen	0	2,03	0,84	0
1-metil-4-(1-metilpropil)-benzen	0,74	0,70	0,66	1,47
2-metil-1-bütenil-benzen	0	1,10	0	0
1-fenil-1-büten-benzen	1,78	0	0,69	1,99
1-bütinil-benzen	0,32	0,51	2,24	0,79
(1-metilpenta-1,3-dienil)-benzen	0	0	0	1,11
2-metil-1, 1'-bifenil	1,34	0,93	1,85	1,83
fenol	1,04	1,24	1,40	1,31
3-metil-fenol	0,98	0,50	0	1,01
4-metil-fenol	0	1,02	0,40	0
2-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol	0	0	0	1,91
naftalin	0	0	0	1,16
1-metil-naftalin	0	1,96	0	0
2-metil-naftalin	1,89	0	4,08	3,17
1-etil- naftalin	0	0	1,23	0
1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-naftalin	1,75	0,98	0,61	0
1,3-dimetil-naftalin	0	1,88	0	0
2,7-dimetil-naftalin	2,47	0	2,65	0,49
2,6-dimetil-naftalin	0	0	0	2,26
1,4,6-trimetil-naftalin	0	0	0,12	1,64
2,3,6-trimetil-naftalin	0,22	2,03	1,62	0
1,6,7-trimetil-naftalin	2,93	0	0,85	0,82
1,4,5,8-tetrametil-naftalin	1,25	0	0	0
n-heksadekanoik asit	4,00	5,90	4,20	3,64
oktadekanoik asit	0,44	1,39	0,67	0,62

EK 3 Atık lastik, linyit ve %50 oranındaki atık lastik/liniyit karışımlarının 500°C’de kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

Bileşenler	Alan (%)		
	Linyit	Atık lastik	Atık lastik / linyit (1:1)
azulen	0	0	1,17
fluoren	3,37	2,50	5,02
1-metil-9H-fluoren	1,09	11,98	7,10
2-metil-9H-fluoren	15,30	1,33	7,43
1-metil-3-(fenilmetil)-benzen	5,12	0	0
1-metil-4-(fenilmetil)-benzen	3,44	1,58	1,78
1,1'-(1,2-ethanedil)bis-benzen	6,17	7,94	2,50
difenilmetan	9,52	6,98	13,51
metildifenilmetan	0	0	3,51
bifenil	0,76	1,49	2,28
4-metil-1, 1'-bifenil	6,61	13,82	8,98
2,2'-dimetilbifenil	0	4,04	0
2,2'-dimetil-1, 1'-bifenil	1,31	0	0,62
4,4'-dimetilbifenil	32,30	30,55	27,26
2,2'-dimetilbifenil	6,58	0	0
naftalin	0,29	2,33	0
1-metil-naftalin	0	3,80	1,23
(E)-stilben	0	1,36	0
9-fenilantrasen	0	0	1,18
5,6-dihidro-7,12-dimetilbenz(a)antrasen	0	0	2,13
fenantren	5,39	4,24	7,02
2-metil-fenantren	0,42	0	2,14

EK 4 %50 oranındaki atık lastik/linyit karışımının farklı sıcaklıklarda kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları

Bileşenler	Alan (%)		
	400°C	450°C	500°C
azulen	0	0	1,17
o-ksilen	1,03	0	0
1,3-dimetil-1H-inden	1,39	0,21	0
1,1,3-trimetil-1H-inden	1,19	0	0
2,3-dihidro-4-metil-1H-inden	0	1,02	0
2,3-dihidro-5-metil-1H-inden	2,62	0,41	0
2,3-dihidro-1,2-dimetil-1H-inden	1,29	0	0
2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-inden	2,29	0,67	0
fluoren	0	1,36	5,02
1-metil-9H-fluoren	0	0	7,10
2-metil-9H-fluoren	0	6,64	7,43
propil-benzen	1,18	0,25	0
pentilbenzen	1,00	0,26	0
n-bütilbenzen	1,72	0,46	0
1-etil-2-metil-benzen	2,17	0,34	0
1-etil-2,4-dimetil-benzen	1,17	0	0
1-metil-2-(1-metiletil)-benzen	7,09	0,76	0
1-metil-4-(fenilmetil)-benzen	3,34	4,13	1,78
2-metil-1-propenil-benzen	1,28	0	0
1,2,4-trimetil-benzen	2,30	0,42	0
1,1'-etiliden-bis-benzen	0	1,29	0
1,1'-(1,2-ethanadil)bis-benzen	22,15	17,39	2,50
1,1'-metilenebis-(4-metil)-benzen	2,60	0	0
difenilmetan	1,97	5,34	13,51
metildifenilmetan	0	0	3,51
bifenil	0	0,96	2,28
3-metil-1, 1'-bifenil	2,54	0	0
4-metil-1, 1'-bifenil	0	4,30	8,74
2,4'-dimetil-1, 1'-bifenil	2,82	5,50	0
3,3'-dimetil-1, 1'-bifenil	3,59	0	0
4,4'-dimetil-1, 1'-bifenil	1,66	2,09	0

EK 4 %50 oranındaki atık lastik/linyit karışımının farklı sıcaklıklarda kritik üstü ekstraksiyonundan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları (devamı)

Bileşenler	Alan (%)		
	400°C	450°C	500°C
2,2'-dimetilbifenil	7,27	3,90	0
3,3'-dimetilbifenil	0	9,92	0
4,4'-dimetilbifenil	6,50	13,60	27,26
naftalin	1,70	1,73	0
1-metil-naftalin	0	3,37	0,50
2-metil-naftalin	5,61	0	0,73
1,3-dimetil-naftalin	1,23	1,14	0
2,7-dimetil-naftalin	2,72	1,33	0
(E)-stilben	1,73	2,85	0
9-fenilantrasen	0	0	1,18
5,6-dihidro-7,12-dimetilbenz(a)antrasen	0	0	2,13
fenantren	0	3,04	7,02
2-metil-fenantren	0	0,24	2,14

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Pınar ACAR BOZKURT

Doğum Yeri : Pınarhisar / Kırklareli

Doğum Tarihi: 09 / 08 / 1980

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Özel Evrensel Fen Lisesi (1997)

Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2001)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2004)

Doktora: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2011)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya A.B.D (2001-)

Yayımları (SCI ve diğer):

Pınar Acar, Ayça Demirel Özel, Esin Canel, Ümmühan Ocak, H.Basri Şentürk, Yaşar Gök and Esmâ Kılıç. 2007. Mercury (II)-Selective PVC Membrane Electrodes Based on Novel Cryptand Derivatives. Main Group Metal Chemistry Vol. 30, No:2-3, pp. 117-133.

İlkay Çit, Ali Sınağ, Ahmet Turan Tekeş, **Pınar Acar**, Zarife Mısırlıoğlu and Muammer Canel. 2007 Effect of Polymers on Lignite pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Vol. 80, pp. 195-202.

Pınar Acar, Ali Sınağ, Zarife Mısırlıoğlu, Muammer Canel. 2009. Pyrolysis of scrap tyre with lignite. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects (In press)