

**T.C.**  
**BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN YENİDEN KULLANIMI:**  
**DERİ SANAYİ ÖRNEĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BÜŞRA KONCA**

**BOLU, ARALIK - 2019**

T.C.  
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN YENİDEN KULLANIMI:  
DERİ SANAYİ ÖRNEĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA KONCA

BOLU, ARALIK - 2019

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Büşra KONCA** tarafından hazırlanan “**ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN YENİDEN KULLANIMI: DERİ SANAYİ ÖRNEĞİ**” adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 30.10.2019 tarihinde savunularak **Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

30.10.2019

### Jüri Üyeleri

Danışman  
Prof. Dr. Nusret KARAKAYA  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye  
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Murat SOLAK  
Düzce Üniversitesi

### İmza

  
.....  
  
.....  
  
.....

Prof. Dr. Ömer ÖZYURT   
.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

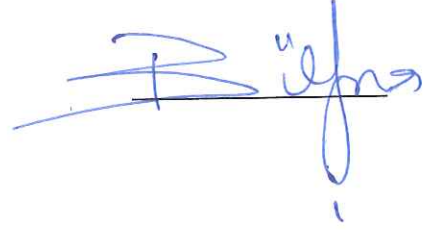
## ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

**Büşra KONCA**



## ÖZET

**ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN YENİDEN KULLANIMI: DERİ SANAYİ  
ÖRNEĞİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
BÜŞRA KONCA  
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NUSRET KARAKAYA)**

**BOLU, ARALIK - 2019**

Günümüzde biyokütle enerjisi, fosil yakıtlara önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyokütle enerji kaynakları enerji üretmek amacıyla farklı süreçler ve prosesler kullanılarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla kullanılan karbonizasyon ve piroliz, biyokütlenin inert ortamda ısıtılarak katı ve yoğunlaşmayan gaz ürünlere dönüşmesini sağlayan termokimyasal dönüşüm prosesleridir.

Bu çalışmada deri endüstrisi biyokütle atıklarının(deri traş atıkları) 300°C sıcaklığında karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün termal özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla örneklerin 20°C/dk, 30°C/dk ve 40°C/dk ısıtma hızlarında TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Kinetik parametrelerin hesaplanmasında Coats-Redfern ve Broido metotları kullanılmıştır. Kinetik parametrelerin sıcaklığa bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Deri traş atıklarının karbonizasyon ile yakıt performansının iyileştiği sonucuna varılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Deri Sanayi, Biyokütle Enerjisi, Atık Deri, Karbonizasyon

## **ABSTRACT**

**INDUSTRIAL WASTE REUSE: A CASE OF TANNERY INDUSTRY**  
**MSC THESIS**  
**BÜŞRA KONCA**  
**BOLU ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF**  
**NATURAL AND APPLIED SCIENCES**  
**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**  
**(SUPERVISOR: PROF. DR. NUSRET KARAKAYA)**

**BOLU, DECEMBER 2019**

Recently, biomass energy has come to the forefront as an important alternative to fossil fuels. Biomass energy feedstocks are applied to generate energy using different processes. In this regard, carbonization, and pyrolysis are the thermochemical conversion processes that thermally degrade biomass in the inert atmosphere into solids and non-condensate gases.

In this study, the carbonization of biowaste (shaved leather) from tannery industry was performed at 300°C. Thermogravimetric (TG) properties of products obtained were determined. In so doing, TG analysis of the samples was conducted using the heating rates of 20°C/min, 30°C/min and 40°C/min. Kinetic reaction parameters were computed using the Coats-Redfern and Broido methods. Estimated kinetic parameters were found to be primarily dependent on temperature regime. The carbonization of shaved leather wastes improved its fuel performance for energy generation.

**KEYWORDS:** Tannery Industry, Biomass Energy, Leather Waste, Carbonization

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. DERİ ENDÜSTRİSİ</b> .....	<b>2</b>
2.1 Deri İşleme Endüstrisi .....	2
2.1.1 Deri İşlemede Kullanılan Hammadde ve Ürünler .....	2
2.2 Deri İşleme Prosesleri.....	3
2.2.1 Kireçleme İşlemleri.....	5
2.2.2 Tabaklama İşlemleri .....	5
2.2.3 Boyama ve Yağlama İşlemleri .....	7
2.2.4 Son İşlemler.....	8
2.3 Deri Endüstrisinde Oluşan Atıklar .....	8
2.3.1 Atıksu.....	8
2.3.1.1 Ham Derileri Islatma ve Yıkama .....	10
2.3.1.2 Kavaleta.....	10
2.3.1.3 Kireçleme-Kıl Sökme.....	11
2.3.1.4 Kireç Giderme- Sama- Piklaj.....	11
2.3.1.5 Kromlama .....	12
2.3.1.6 Sepileme .....	12
2.3.2 Deri Endüstrisinden Kaynaklanan Diğer Atıklar.....	12
2.3.2.1 Katı Atıklar .....	12
2.3.2.2 Hava Emisyonları.....	13
2.3.3 Deri Endüstrisinden Kaynaklanan Traşlama Atıkları ve Geri Kazanımı.....	13
2.3.3.1 Deri Mukavva Üretimi .....	14
2.3.3.2 Kimyasal Hidroliz.....	14

2.3.3.3 Termal Muamele.....	15
2.3.3.4 Enzimatik Muamele .....	15
2.3.3.5 Tuğla Yapımı .....	15
2.3.3.6 İleri Oksidasyon İşlemi ile Oksitleme .....	15
2.3.3.7 Enerji Kazanımı .....	16
<b>3. KARBONİZASYON İŞLEMİ İLE ENERJİ GERİ KAZANIMI.....</b>	<b>19</b>
3.1 Biyokütlenin Karbonizasyonu ve Pirolyzi .....	19
3.1.1 Karbonizasyonu Etkileyen Parametreler .....	22
<b>4. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>25</b>
4.1 Ön Hazırlık ve Karbonizasyon İşlemi .....	25
4.2 Atığın Kimyasal Özellikleri .....	27
4.3 Termogravimetrik Analizler .....	27
4.4 Termal Kinetiklerin Hesaplanmasında Kullanılan Metotlar .....	28
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>35</b>
5.1 Termogravimetrik Analiz Sonuçları (TGA).....	35
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>58</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>60</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Deri işleme iş akım şeması.....	4
Şekil 2.2. Tabaklama prosesi akım şeması .....	7
Şekil 2.3. Deri işleme endüstrisi atıksu oluşumu .....	9
Şekil 2.4. Piroliz yöntemleri.....	17
Şekil 3.1. Biyokütleğe uygulanan dönüşüm süreçleri .....	21
Şekil 3.2. Biyokütlenin karbonizasyon ve pirolizini etkileyen parametreler.....	22
Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan traşlama atığı.....	25
Şekil 4.2. 300 °C' de farklı sürelerdeki ısıtma işlemi sonuçları .....	26
Şekil 4.3. 300 °C' de 1 saat ısıtma işlemi sonucunda elde edilen numune.....	27
Şekil 5.1. 1.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları.....	35
Şekil 5.2. Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2. bölge bulguları ...	36
Şekil 5.3. Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3.bölge bulguları ...	36
Şekil 5.4. Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4.bölge bulguları ...	37
Şekil 5.5. 1.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları.....	38
Şekil 5.6. 1.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2.bölge bulguları.....	39
Şekil 5.7. 1. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3.bölge bulguları.....	39
Şekil 5.8. 1.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4.bölge bulguları.....	40
Şekil 5.9. 1.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları.....	41
Şekil 5.10. 1.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2.bölge bulguları.....	42
Şekil 5.11. 1.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3.bölge bulguları.....	42
Şekil 5.12. 1.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4.bölge bulguları.....	43
Şekil 5.13. 2.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları.....	44
Şekil 5.14. 2.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2.bölge bulguları.....	45
Şekil 5.15. 2.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3.bölge bulguları.....	45
Şekil 5.16. 2.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4.bölge bulguları.....	46
Şekil 5.17. 2.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 5.bölge bulguları.....	46
Şekil 5.18. 2.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları.....	48
Şekil 5.19. 2.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2.bölge bulguları.....	49
Şekil 5.20. 2.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3.bölge bulguları .....	49

<b>Şekil 5.21.</b> 2.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4.bölge bulguları.....	50
<b>Şekil 5.22.</b> 2.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 5.bölge bulguları.....	50
<b>Şekil 5.23.</b> 2.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları .....	52
<b>Şekil 5.24.</b> 2.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2.bölge bulguları.....	53
<b>Şekil 5.25.</b> 2.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3.bölge bulguları.....	53
<b>Şekil 5.26.</b> 2.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4.bölge bulguları.....	54
<b>Şekil 5.27.</b> 2.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 5.bölge bulguları.....	54



# ÇİZELGE LİSTESİ

## Sayfa

<b>Çizelge 2.1.</b> Deri endüstrisi proses atıksularının fizikokimyasal özellikleri .....	10
<b>Çizelge 2.2.</b> Piroliz yöntemlerinin özellikleri .....	17
<b>Çizelge 3.1.</b> Karbonizasyon katı ürün kullanım alanları .....	20
<b>Çizelge 4.1.</b> Atığın elementel kompozisyonu .....	27
<b>Çizelge 4.2.</b> Termal kinetiğin hesaplanmasında kullanılan parametreler .....	31
<b>Çizelge 5.1.</b> Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 20 °C/dk ısıtma hızında).....	35
<b>Çizelge 5.2.</b> Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular.....	37
<b>Çizelge 5.3.</b> Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 30 °C/dk ısıtma hızında).....	38
<b>Çizelge 5.4.</b> 1.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular .....	40
<b>Çizelge 5.5.</b> Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 40 °C/dk ısıtma hızında).....	41
<b>Çizelge 5.6.</b> 1.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular .....	43
<b>Çizelge 5.7.</b> Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (2. numune 20 °C/dk ısıtma hızında).....	44
<b>Çizelge 5.8.</b> 1.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular .....	47
<b>Çizelge 5.9.</b> Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (2. numune 30 °C/dk ısıtma hızında).....	48
<b>Çizelge 5.10.</b> 2.numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular .....	51
<b>Çizelge 5.11.</b> Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 40 °C/dk ısıtma hızında).....	52
<b>Çizelge 5.12.</b> 2.numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular .....	55
<b>Çizelge 5.13.</b> Ham ve karbonizasyon yapılmış numunlerin maksimum DTG değerleri .....	56
<b>Çizelge 5.14.</b> Ham ve karbonize edilmiş deri traş atığının bölgelere göre kütle kayıpları .....	57

## TEŞEKKÜR

Tez sürecim boyunca yardımları, bilgi ve birikimiyle benden desteğini eksik etmeyen danışmanım Prof. Dr. Nusret KARAKAYA'ya, jüri üyeleri Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK'e ve Dr. Öğr Üyesi Murat SOLAK'a teşekkür ederim. Termografların analizlerindeki yardımları için Doç. Dr. Sema YURDAKULA'a da teşekkür ederim.

Ayrıca en az benim kadar çaba sarf eden Ulaş Fırat ÖZTAŐ'a ve her zaman arkamda duran anneme bu süreçte yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.



# 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ile insan ihtiyaçları da aynı doğrultuda artış göstermektedir. Özellikle gelişmiş toplumlarda teknolojinin oldukça ilerlemesi; yeni iş kollarına olanak sağlamak ve var olan endüstri sektörlerini giderek genişletmektedir. Tüketimin hızla artması, talebi karşılamak için kullanılan kaynağın yanında üretim nedeniyle oluşan atık miktarını da fazlasıyla etkilemektedir. Doğayı ve insan sağlığını olumsuz etkileyen atıkların çeşitleri ve miktarları zamanla artmaktadır. Bu nedenle; atıkların azaltılması, tekrar kullanımının ve geri kazanımının yanı sıra atıkların değerlendirilmesi konusu da atık probleminin çözülmesi aşamasında önemli bir yere sahiptir.

Çevre bilincinin de artması ile deri tabaklama işlemi sonucunda ortaya çıkan atık derilerin; insan sağlığı ve doğa üzerinde bırakabileceği zararlı etkilerin yanı sıra atık miktarının da azaltılabilmesi amacıyla derinin, belirli işlemler uygulanarak ısı ile işleme tabi tutulması konusu önem kazanmıştır.

Deri sanayinden kaynaklanan atıklar bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Deri traşlama atıklarının değerlendirilme yöntemleri ele alınarak, deri traşlama atıklarının yakıt olarak değerlendirilmesi olanakları deneysel çalışmalarla incelenmiştir. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemine tabi tutulan atığın termal özellikleri incelenerek termal kinetik katsayıları çalışma kapsamında hesaplanmıştır.

## **2. DERİ ENDÜSTRİSİ**

### **2.1 Deri İşleme Endüstrisi**

Derinin işlenmesi çok eski zamanlara dayanmaktadır. Deri, yüzyıllar boyunca insanoğlu tarafından giyecek, ayakkabı vb. diğer faydalı olabilecek ürünlerin yapımında kullanılmıştır.

İşlenmiş deri, herhangi bir nedenle kesimi yapılmış hayvan derilerinin kullanıldığı bir yan üründür. Derinin işlenmesindeki amaç; deriye sudan etkilenmeyen, mikrobiyal ve bakteriyolojik bozulmalar sonucu meydana gelebilecek koku oluşumunu engelleyici ve kullanma amacına göre estetik özelliklerin kazandırılmasının sağlanmasıdır. Kullanılacak derinin, üretim aşamasına gelene kadar oluşabilecek mikrobiyal bozulma, ısı, ter ya da nem gibi çevresel faktörlerden etkilenmesini önleyebilmek için en sık uygulanan yöntemlerden biri derinin tuzlanması işlemidir. Kurutulmuş ve tuzlanarak konservelenen ham deri, başta 'tabaklama' olmak üzere birçok kimyasal ve mekanik işlemden geçmekte ve sonrasında günlük hayatta kullanılan derinin fiziksel özelliklerine sahip olmaktadır.

#### **2.1.1 Deri İşlemede Kullanılan Hammadde ve Ürünler**

Deri işleme endüstrisinde kullanılan hammadde; ham ya da yarı işlenmiş derilerdir. Deriler, küçükbaş ve büyükbaş hayvan derileri olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Küçükbaş hayvanlar derileri; hafif ve kısa kıllara sahip olan koyun, kuzu, keçi ve oğlak derilerinden oluşmaktadır. Büyükbaş hayvan derileri ise; ağır ve kısa kıllara sahip sığır, dana, manda ve malak derilerinden oluşmaktadır (TÜBİTAK, 2013). Bunların dışında nadir olarak at, katır, deve ve av/kürk hayvanlarının derileri de işlenmektedir. Günümüz teknolojisi ile deri işleme endüstrileri her türlü ham ve yarı ham hayvan derilerinden vidala, yarma, yarma süet, napa, küçükbaş vidala, güderi, kösele, şirvet gibi işlenmiş deri çeşitleri elde edebilmektedirler. Bu kuruluşlar üretimlerinde kireçleme / kıl sökme, sepilme ve son işlemler olan sepilenmiş derilerin işlenmiş deriye dönüştürüleceği proseslere yer vermektedir. İşlenmiş derinin kıyafet, aksesuar gibi deri veya deriden yapılmış diğer ürünlere çevrilmesi deri işleme

endüstrisi kapsamı dışında kalır. Ayrıca deri talaşı, kösele kırpıntısı, tutkal ve diğer hammaddelerden ayakkabı taban astarı olarak kullanılan “aglomere deri” yapımı da kapsam dışındadır (EPA, 1979).

## 2.2 Deri İşleme Prosesleri

Deri endüstrisinde kullanılan ham ya da yarı ham deri, çeşitli prosesler ve uygulanan kimyasal işlemler sonucunda kullanılabilir hale getirilmektedir. Deri tabakası, uygulanan kimyasal işlemler sonucu (krom, bitkisel tanenler, alüminyum ve diğer sepileme araçları) kararlı ve dayanıklı hale getirilir. Derinin kullanıma uygun hale getirilmesi dört aşamada gerçekleştirilmektedir. Derinin kullanıma uygun hale getirilmesinin aşamaları aşağıda verilmiştir:

### 1. Kireçleme İşlemleri

- Islatma/ Yıkama İşlemleri
- Kireçleme İşlemi
- Kavaleta İşlemi
- Kireç Giderme İşlemi

### 2. Tabaklama İşlemleri

- Sama İşlemi
- Piklaj (Salamura) İşlemi
- I. Sepileme ( Kromlama ) İşlemi
- Sıkma İşlemi
- Yarma İşlemi
- Traşlama İşlemi
- Retanaj (II. Sepileme) İşlemi

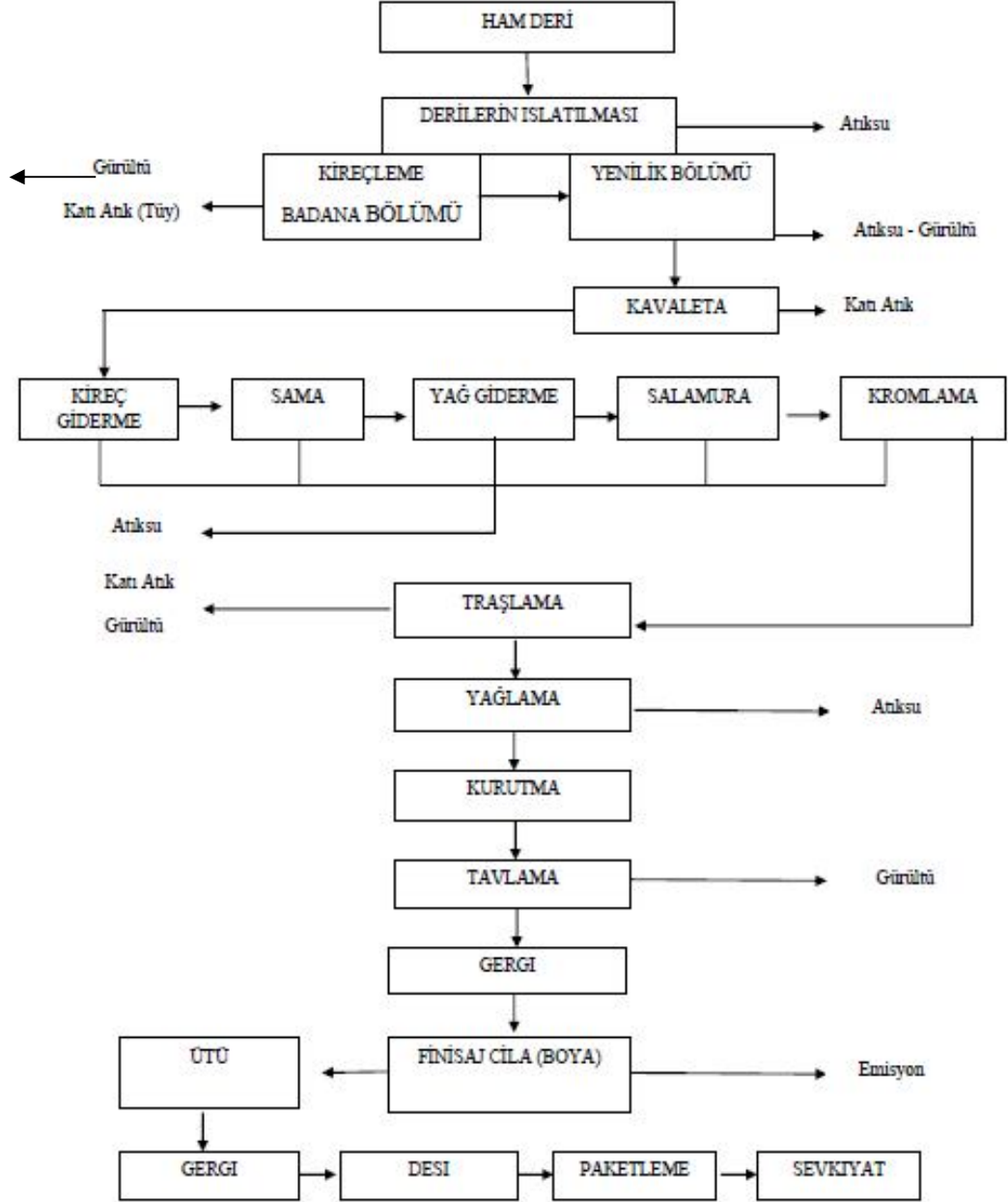
### 3. Boyama ve Yağlama İşlemleri

- Boyama İşlemi
- Yağlama İşlemi
- Sıkma, Açma ve Kurutma İşlemleri

#### 4. Bitirme İşlemleri

- Tavlama ve Zımparalama İşlemleri
- Cilalama ve Ölçme İşlemleri

Deri endüstrisi genel iş akım şeması Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Deri işleme iş akım şeması (TÜBİTAK, 2013)



### 2.2.1 Kireçleme İşlemleri

Herhangi bir mikrobiyal bozulmaya maruz kalmaması için tuzlanarak tesise getirilen hayvan derilerinin işlenemeyecek kısımları budanarak ayrılır. Derinin konservenlenmesi ve depolanması sırasında kaybettiği suyu deriye geri kazandırmak, deri işleminin ilk aşamasıdır. Deriler, ıslatma ve yıkama işlemi için hazırlanmış havuz, pervane vb. alanlarda 6-24 saat suda bekletilerek kaybetmiş olduğu nem tekrar kazandırılır. Bu sayede deriler yumuşar ve temizlenir.

Deri üzerindeki kılların giderilmesi işleminde birçok kimyasaldan yararlanılmaktadır. Bu kimyasallar; kireç ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ , zırnık), sodyum sülfürhidrat ve işlemi/prosesi hızlandırmak için dimethylamine'dir. Islatılmış deri ağırlığına göre %3-5 zırnık %2-10 sönmüş kireç kullanılarak yarım gün veya 10 gün arasında değişen süreçlerde giderme işlemi uygulanır. Prosesin hızı; kimyasal madde konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma ile doğru orantılıdır.

Bir sonraki aşama kavaleta (leş alma) işlemidir. Bu aşamada, derinin iç yüzeyindeki fazla yağ ve et parçaları kavaleta makineleri ile giderilir. Sonrasında deriye kalsiyum olarak bağlanmış sönmüş kireç ya da deri lifleri arasında bulunan kalsiyum sabununun giderilmesi için kireç giderme işlemi uygulanır. Bu işlemde, amonyum sülfat, amonyum klorür gibi tuzlar yardımıyla sönmüş kireç çözünür tuzlara çevrilir ve yıkama sırasında uzaklaştırılarak bir sonraki aşama olan ve tabaklama işlemleri arasında yer alan sama prosesi için uygun duruma getirilirler.

### 2.2.2 Tabaklama İşlemleri

Tabaklama prosesinin amacı deriyi olası çevresel faktörlerden korumaktır. Sama prosesinde enzimatik prosesler yer almaktadır. Sama maddesi olarak pankreas enzimleri ile %1-5 mantar ve bakteri içeren karışımlar kullanılmaktadır (Özçimen, 2007). Bu proses ile kıl kökleri, pigmentler gibi istenmeyen kalıntılar da uzaklaştırılmış olur. Sama işlemi sonucunda derinin kırışıklığı giderilmiş ve kayganlığı, pürüzsüzlüğü artırılmış olur.

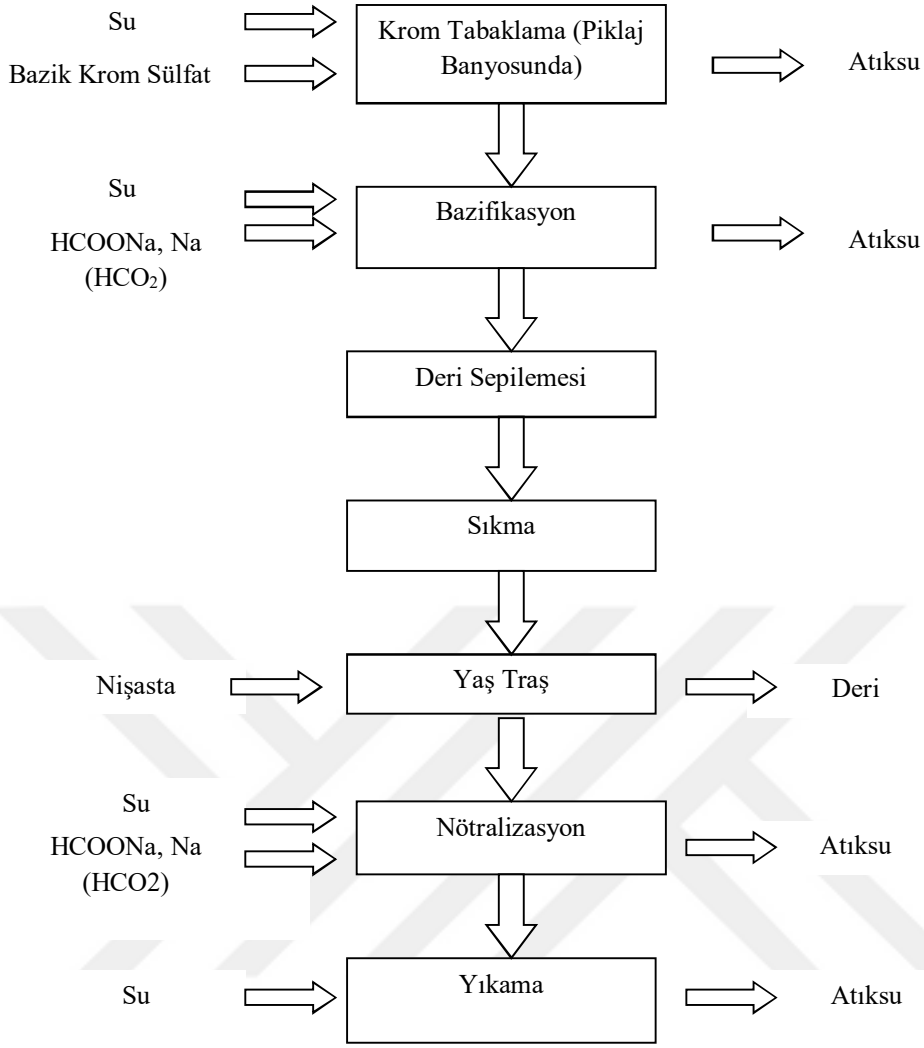
Ham derinin esas bileşeni olan lipid küçükbaş hayvanların derilerinde oldukça fazla miktarda bulunmaktadır. Bu fazla lipid giderilmediği sürece deride yağ kusmalarına, boya ve krom lekelerine sebep olmaktadır. Yağ giderimi işlemi tabaklama işleminden önce yapıldığı takdirde kimyasal maddelerin deriye girişi ve homojen dağılımı sağlanmış olur.

Bir sonraki aşama olan piklaj (salamura) işleminde pH düşürülerek ortamın asitliği artırılır ve bir sonraki aşama olan deri sepileme işlemine hazır hale getirilir. Genellikle sülfürik asit, formik asit, asetik asit kullanılmakla birlikte bu kimyasalların deriyi aşırı şişirmesini önlemek için sodyum klorür ve sodyum sülfat kullanılır. İşlem sırasında derinin bir miktar şişmesi sepinin deriye daha iyi işlenmesine olanak sağlar.

Sepileme işlemi; derinin kimyasallar yardımıyla çürümeye uğramayan ve kararlı bir ürün haline getirilmesi işlemidir. Bu işlem; derinin, esnekliği, ısı direnci, ıslanıp kurumaya dayanıklılığı gibi özelliklerini de iyileştirir. Sepileme prosesinde kullanılan kimyasallar; krom ve bitkisel tanen, sentetik tanen ve alüminyum'dur. Kromla sepileme işlemi uygulanırken sodyum bikarbonat ve formikasit kullanılır. 4-12 saat gibi kısa bir sürede sonuçlanır. Fakat kromla sepilemenin tersine bitkisel sepileme ağır derilere uygulanmaktadır ve 3-6 ay arası bir süreçte sonuç alınabilmektedir.

Kromla sepileme işleminden çıkan deri merdaneler arasında sıkılarak fazla nem uzaklaştırılır. Sonrasında derinin sabit bir kalınlığa ulaşabilmesi için yarma makinesi kullanılır. Yarma bıçağının alamadığı etli kısımlar traşlama işlemi ile giderilir. Bu işlem ile deri istenilen forma getirilir. Traşlama sonucunda meydana gelen atıklar traşlama atığı olarak isimlendirilir.

İşlenmiş deri özelliklerine bağlı olarak, ek sepileme işlemleri uygulanabilir. Ancak II. Sepileme işleminde ilk sepileme maddelerinden farklı sepileme maddeleri kullanılır. II. Sepileme yöntemiyle deri, daha fazla dolgunluk ve yumuşaklık kazanır. Prosesin akım şeması Şekil 2.2'de verilmektedir



**Şekil 2.2.** Tabaklama prosesi akım şeması (TÜBİTAK, 2013)

### 2.2.3 Boyama ve Yağlama İşlemleri

II. Sepileme işleminden sonra deriler boyanır. Kullanılan boyalar çoğunlukla asidik boyalardır.

Yağlama işlemi; sülfonasyon, sülfitasyona uğratılmış ya da oksitlenmiş bitkisel/hayvansal yağ çözeltileri ve diğer yağlama maddeleri ile gerçekleştirilir. Bu maddeler deriye yumuşaklık, esneklik ve dayanıklılık verir.

## 2.2.4 Son İşlemler

Yağlama prosesi sonrası deri, atık su oluşumuna sebep olmayan birçok işleme tabi tutularak işlenmiş deri haline getirilir. Bu işlemlerin bir kısmı; kurutma, tavlama, budama ve finisaj' dır.

Bahsi geçen işlemlerin bir kısmı ya da hepsi uygulandığı takdir de pek çok atık oluşumu söz konusu olmaktadır. Deri endüstrisi kaynaklı olarak dünya çapında her sene çok yüksek miktarlarda katı atık ve atık su meydana gelmektedir. Gelişen çevre bilinci ile birlikte bu atıklar doğayı ve insan sağlığını korumak amacı ile uzaklaştırılmaya, tekrar kullanılmaya ve geri kazanılmaya çalışılmaktadır.

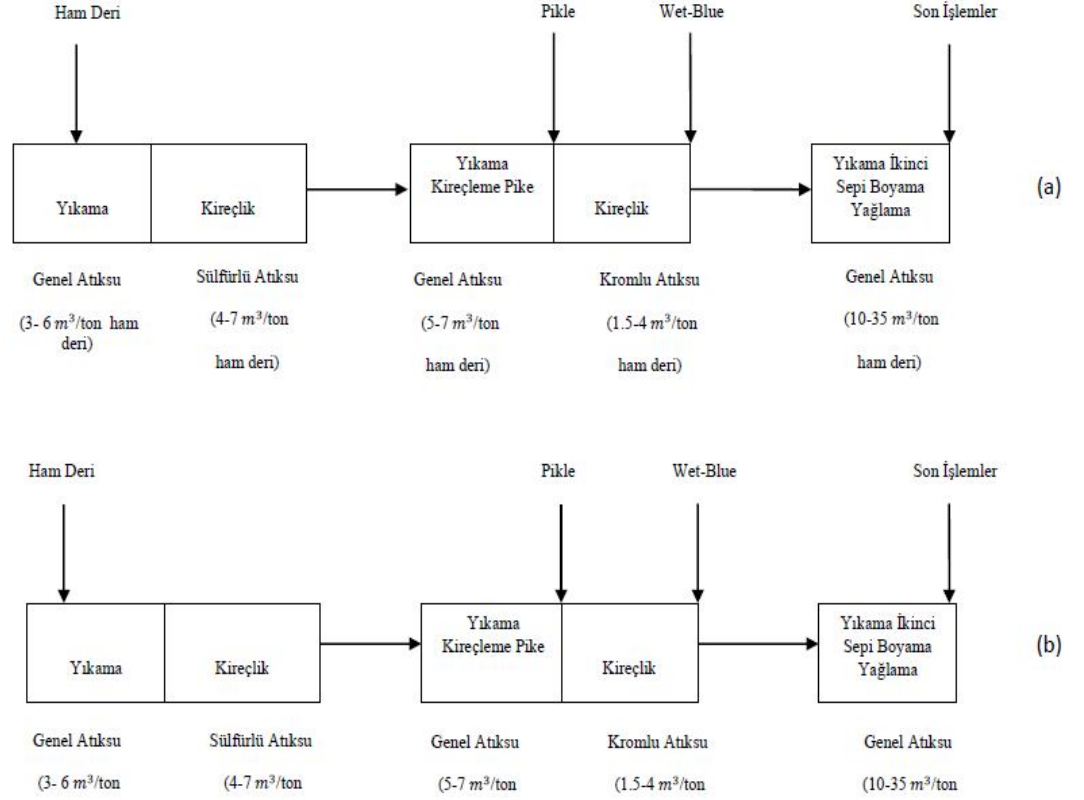
## 2.3 Deri Endüstrisinde Oluşan Atıklar

Deri endüstrisi, kirletme potansiyeli en yüksek endüstrilerden bir tanesidir. Ham ya da yarı ham derinin, işlenmiş deri haline gelmesi için uygulanan belli başlı işlemler sonucunda oluşan atıklar; işlemler sırasında kullanılan su, kimyasal maddeler, deriden uzaklaşan kopmuş lifler, erimiş proteinler, yağ içeren atıklardır. Atıklar çok fazla yer kapladıkları için değerlendirilme olanakları sınırlıdır. Fakat günümüzde hammadde kaybını önlemek ve atıkların kontrollü yok edilmesi için atıkların değerlendirilmesi konusu büyük önem taşımaktadır.

### 2.3.1 Atıksu

Deri atıksuları içeriklerinden dolayı arıtılması en zor atıksulardır. Atıksular; küçük deri parçaları, çözülmüş proteinler, kıllar, kan, çok miktarda kireç, sodyum sülfat, sodyum hidroksit, krom bileşikleri, şeker, nişasta, çeşitli glisitler, fenollü maddeler ve bütün bu maddelerin ayrışma ürünleri, alifatik asitler, gliserinler, boya maddeleri ve pigment gibi maddeleri içerirler. Tüm bu maddeler suda çözülmüş ve/veya kolloidal halde bulunurlar. Hacim olarak çok fazladır ve geri dönüşüm olanakları kısıtlıdır (TÜBİTAK, 2013; Topbaş vd., 1998). Deri endüstrisi atık sularındaki en önemli kirletici parametreler ise organik maddeler (KOİ ve BOİ<sub>5</sub>), AKM, yağ ve gres, pH, azot türleri (TKN, NH<sub>3</sub>-N), sülfür ve kromdur (TÜBİTAK,

2013; Apaydın vd., 2009). Bunun yanında krom, sülfat, sülfat konsantrasyonlarının yüksek olması, yüksek KOİ'li atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Bu parametrelerin yükselmesi ise aneorobik prosesleri inhibe edebilir (Özçimen, 2007). Deri endüstrisinde atıksu oluşturan önemli prosesler Şekil 2.3'de ve oluşan atıksuların fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (TÜBİTAK, 2013).



**Şekil 2.3.** Deri işleme endüstrisi atıksu oluşumu

**a.** Büyükbaş hayvan deri işleme

**b.** Küçükbaş hayvan deri işleme

**Çizelge 2.1.** Deri endüstrisi proses atıksularının fizikokimyasal özellikleri

Proses	Teknoloji	Kirlilik Yükü (kg/ton ham deri işlenmesi)								
		AKM	KOİ	BOİ <sub>5</sub>	Cr <sup>+3</sup>	S <sup>-2</sup>	NH <sub>3</sub> -N	TKN	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Islatma, Yıkama	Konv. T	11-17	22-33	7-11	-	-	0,1-0,2	1-2	85-113	1-2
	İleri T.	11-17	20-25	7-9	-	-	0,1-0,2	1-2	5-10	1-2
Kireçleme	Konv. T	53-97	79-122	28-45	-	3,9-8,7	0,4-0,5	6-8	5-15	1-2
	İleri T.	14-26	46-65	16-24	-	0,4-0,7	0,1-0,2	3-4	1-2	1-2
Kireç Giderme	Konv. T	8-12	13-20	5-9	-	0,1-0,3	2,6-3,9	3-5	2-4	10-26
	İleri T.	8-12	13-20	5-9	-	0-0,1	0,2-0,4	0,1-1,5	1-2	1-2
Sepileme	Konv. T	5-10	7-11	2-4	2-5	-	0,6-0,9	0,6-0,9	40-60	30-55
	İleri T.	1-1	7-11	2-4	0,05-0,1	-	0,1-0,2	0,1-0,2	20-35	10-22
İkinci Sepileme	Konv. T	6-11	24-40	8-1	1-2	-	0,3-0,5	1-2	5-10	10-25
	İleri T.	1-2	10-12	3-5	0,1-0,4	-	0,1-0,2	0,2-0,5	3-6	4-9
Son İşlemler	Konv. T	0-2	0-5	0-2	-	-	-	-	-	-
	İleri T.	0-2	0	0	-	-	-	-	-	-
Toplam	Konv. T	83-149	145-231	50-86	3-7	4-9	4,6	12-18	137-202	52-110
	İleri T.	35-61	96-133	33-51	0,15-0,5	0,4-0,8	0,6-1,2	5-8	30-55	17-37

Deri endüstrisinde atıksu oluşumu bakımından önemli prosesler ise aşağıda özetlenmiştir.

### 2.3.1.1 Ham Derileri Islatma ve Yıkama

Islatma ve yıkama prosesinde oluşan atıksu miktarı, tüm proses atıksu miktarının yaklaşık %20' si kadardır (EPA, 1979). Proses boyunca kullanılan alkali maddeler, enzimler, yüzey aktif maddeler ve bakterisitler işlem sonucunda atıksuda BOİ<sub>5</sub>, KOİ, AKM, tuz, bakterisit ve çözülmüş madde şeklinde bulunmaktadır.

### 2.3.1.2 Kavaleta

İşlem sonucunda, proses atık suyunda meydana gelen kirlilik ürünleri et ve yağ kirleticileridir. Bu kirleticiler değerlendirilmek üzere; doğal yağ kazanımında, hayvan yemi üretiminde ve en önemlisi kaliteli iç yağ üretiminde de kaynak olarak kullanılabilirler. Kavaleta prosesinde oluşan atıklar enzimatik proses için çok

az pH ayarlamasına ihtiyaç duymaktadırlar. Bu tarz atıklar uzun alkali muamelesine tabi tutulmadıkları için elde edilen verim yüksektir.

### 2.3.1.3 Kireçleme-Kıl Sökme

Kireçleme prosesi sonucunda oluşan atıksu miktarı tüm proses atık su miktarının %20-38'i civarındadır (TÜBİTAK, 2013). Bu işlem sırasında yüksek miktarda sönmüş kireç ve zırnık kullanıldığı için proses atık suyu alkali özellik göstermektedir. Aynı zamanda proses atıksuyu AKM, sülfür ( $S^{2-}$ ), hidrojen sülfür ( $H_2S$ ), kıl, kireç,  $BOI_5$ ,  $KOI$ ,  $NH_3-N$  ve organik azot kirleticilerini içermektedir. İşlem sonucunda oluşan atıklar kavaleta işleminde oluşan atıklarla birlikte kullanılarak ham yağ, jelatin, sosis zarı gibi ürünlerin üretiminde kullanılabilirlerken yine bu prosesin atıkları; metan üretimi, yağ- protein kazanımı ve kompost yapımında oldukça faydalı olmaktadır.

Atıksudaki kirletici parametreler arasında yer alan sülfür ( $S^{2-}$ ) arıtımında sık kullanılan yöntemler; havalandırma, klorlama, ozonlama, hidrojen peroksit ve permanganatla yükseltgeme ve adsorbsiyon işlemleridir (Denz, 2009).

### 2.3.1.4 Kireç Giderme- Sama- Piklaj

Bu proseslerin atıksuları toplam atıksuyun ortalama %25'i civarındadır (TÜBİTAK, 2013). Kireç giderme prosesi atıksuyunda azot yükü fazladır. Ayrıca atıksu içerisinde; organik ve alkali maddeler, AKM ve sülfür mevcuttur. Sama prosesinde ki amaç deriyi kayganlaştırmak, kırıklığı gidermek ve pürüzsüzleştirmektir. Bunlar için doğal katalizörler ve amino asitler birbirine bağlanarak kolajen protein elyafının yapıdan ayrılmasını sağlar. Uygulanan bu işlem sonunda da proses atık suyunda protein ve proteaz gibi maddelere rastlanmaktadır. Piklaj işlemi sırasında kromun deri üzerine çökmesini önlemek için kullanılan sodyum klorür ( $NaCl$ ), asitler (çoğunlukla formik asit ve sülfürik asit), mantar öldürücüler ve tuzlar işlem bitiminde proses atık suyunda sülfürik asit, tuz, organik maddeler, mantar öldürücüler ve çözülmüş proteinlerin oluşmasına sebep olmaktadır.

### **2.3.1.5 Kromlama**

Tabaklama işleminde kullanılan krom tuzları, atıksuyun karakterizasyonunu önemli ölçüde değiştirmektedir. Endüstriyel atıkların deşarj edilmesi sonucu toksik özellikte olan Cr(VI) bileşiklerinin azımsanamayacak miktarı çevreye ulaşmaktadır. İnsan sağlığı dikkate alındığında, Cr(VI) mutajen ve karsinogeniktir (IULTCS, 2013). Cr(VI) bileşiklerinin etkileri sadece çevre ve insan ile sınırlı kalmamaktadır. Çok düşük konsantrasyonlu Cr(VI) dahi biyolojik arıtımı olumsuz etkileyebilmektedir. Ağır metallerin söz konusu olduğunda kirlilik kontrolünde en sık kullanılan yöntem kimyasal arıtım teknikleridir. Cr(VI)'nın kontrol edilmesi işlemi ise kimyasal çöktürme ve kimyasal giderim olmak üzere iki adımdan oluşur. Kimyasal çöktürmede krom arıtımı için demir sülfür dışında sodyum sülfid, bisülfat, demir (II) sülfat, sodyum metabisülfid, sülfirik asit ve kükürt dioksit kullanılmaktadır (Olgun vd., 2000).

### **2.3.1.6 Sepileme**

Sepileme işlemi krom ile yapılsa sepileme maddelerinin esas bileşenleri Cr(III) tuzları ve asittir. Bu işlemde krom dışındaki sepileme maddeleri; bitkisel tanenler, alum, sentetik sepileyiciler ve aldehitlerdir. Krom sepileme prosesi sonucunda oluşan atıksular Cr(III), bitkisel sepileme sonucu oluşan atıksularda ise BOİ<sub>5</sub> ve renk parametreleri mevcuttur.

## **2.3.2 Deri Endüstrisinden Kaynaklanan Diğer Atıklar**

### **2.3.2.1 Katı Atıklar**

Deri endüstrisine ait katı atıklardan bazıları; jelatin, iç yağ, yağ, kolajenler, kıl ve tüy şeklinde örneklendirilebilirler. Oluşan bu katı atıklar için pek çok tesiste, tesis içi ürün geri kazanımı söz konusu değilken, kolajenler gibi bazı atıklar ise ilaç ve kozmetik sanayilerinde yardımcı ürün olarak kullanılmaktadırlar.



### **2.3.2.2 Hava Emisyonları**

Kurutma, budama ve gergef gibi işlemlerin yapıldığı son işlemler prosesinde ürünün türüne ve özelliğine göre kullanılacak solvent ve boya bağlama ajanları işlem sonucunda solvent buharına sebep olmaktadır. Kullanılan prosese bağlı olarak hava emisyonlarında; katı partikül, solvent, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> ve koku oluşabilmektedir. 1900 lü yıllarda deri endüstrisi tesislerinin en büyük problemlerinden birisi koku problemiydi, günümüzde ise gelişen teknoloji ile birlikte modern deri endüstrisi bir koku ve emisyon problemi yaşanmamaktadır.

### **2.3.3 Deri Endüstrisinden Kaynaklanan Traşlama Atıkları ve Geri Kazanımı**

Tabaklama işlemi; deriyi mikrobiyal bozulmalara, ısı, ter vb. çevresel faktörlerden koruma amaçlı uygulanmaktadır. Bu işlem, krom, bitkisel maddeler veya aldehit gibi tabaklama ürünleri kullanılarak derinin kolajen stabilizasyonunun gerçekleştirilmesi işlemine dayanmaktadır. Ham ya da yarı ham deri stabilize edilirken, oluşan yan ürün ve atık miktarı deri üretiminden oldukça fazladır. Yaklaşık bir ton ıslak deriden yalnızca 200 kg deri elde edilebilirken, geri kalan derinin büyük çoğunluğu katı atık ve yan maddeleri oluşturmaktadır. Ham derinin yaklaşık %40-50'si traşlama işlemi sırasında kaybedilmektedir (Erdem, 2005).

2008 yılı verilerine göre Türkiye'ye ait tekstil ve deri atıkları miktarı 423.935 ton civarındadır (TÜİK, 2012). 2010 yılında TÜİK'in yayımladığı "düzenli depolama tesislerinde depolanan atıkların atık tipine, bertaraf veya geri kazanım yöntemine göre dağılımı" sektörel çalışmasına göre ülkemizde yılda 3466 ton deri atığının depolandığı belirtilmektedir (TÜİK, 2010).

Tabaklama işlemi sırasında uygulanan tabaklama maddelerinin önemli bir kısmı atıksu ve katı atıklarda kalmaktadır. Tabaklama maddesi olarak kullanılan krom tuzlarının %60'ı ham deri ile reaksiyona girerken %40'ı traşlama atıklarında ve tabaklama sıvısında kalır.

Cr(III) tuzları, tabaklamadaki mükemmel özellikleri sebebiyle tabaklama maddeleri arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom tabaklamasında ki atık madde miktarı azımsanamayacak kadar fazla olduğu için atık yönetimi çok büyük önem taşımaktadır. Krom traşlama, tabaklama işlemi sırasında meydana gelen atıkların %75'ini oluşturmaktadır (Erdem, 2005). Oluşan bu atıkların kimyasal özelliklerinden dolayı geri kazanımları ekonomik açıdan oldukça yarar sağlamaktadır. Bu aşama da açığa çıkan atıklarla ilgili aşağıdaki iyileştirme işlemleri yapılabilir (Denz, 2009).

### **2.3.3.1 Deri Mukavva Üretimi**

Bu işlem için; kromlu ve bitkisel tabaklanmış deri traşlama atıklarından, kromlu derilerin yamalarından ve budama atıklarından, kürk traşlama atıklarından yararlanılmaktadır. Deri lifleri latex ile karıştırılarak bir koagülasyon işlemi uygulanmaktadır. Ardından karışım sıvısı uzaklaştırılmakta, preslenmekte ve kurutulmaktadır.

### **2.3.3.2 Kimyasal Hidroliz**

Kromlu deri talaşları magnezyum oksit (MgO) ile karıştırılarak ardından yapılan sıcak su ekstraksiyonu sonucunda %50 jelatin bulunan ekstrakt elde edilmektedir. Bu işlemde elde edilen en değerli ürün jelatindir.

Jelatin elde edilmesi sonucunda, içerisinde krom bulunan atık çamur da açığa çıkmaktadır. Oluşan krom keki geri kazanılarak krom tabaklama işleminde tekrar kullanılmaktadır. İşlem sırasında kullanılan MgO yerine kireç, sodyum hidroksit (NaOH) gibi alkaliler de kullanılabilir.

Hidrolizat, sülfürik asit ve buhar enjeksiyonunun kullanımı sonucunda elde edilmektedir. Bu hidrolizat fosfor ile nötrale edilerek gübre üretiminde kullanılmaktadır.

### **2.3.3.3 Termal Muamele**

Kromlu deri atıklarının termal muameleye tabii tutulması sonucunda %50 krom oksit barındıran kül elde edilmektedir. Külün içerisindeki krom oksit, sodyum kromitle benzerlik göstermektedir. Sodyum kromit sıklıkla krom kimyasalları sanayisinde hammadde olarak kullanılmaktadır.

### **2.3.3.4 Enzimatik Muamele**

Kromlu deri talaşlarının enzimlerle muamelesi sonucunda hidrolizat veya jelatinleşebilen protein ve yüksek miktarda protein bulunan krom çamuru elde edilmektedir. Krom çamuru krom sülfat üretmek amacıyla dikromat indirgeme tesislerinde kullanılmaktadır.

### **2.3.3.5 Tuğla Yapımı**

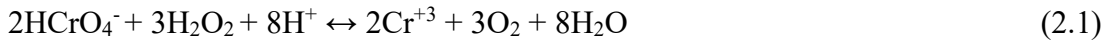
Kromlu talaş atıkları kil ile karıştırılarak tuğla yapımı amacıyla kullanılabilirler. Bu geri kazanım işlemine Güney Afrika' da oldukça sık rastlanmaktadır.

### **2.3.3.6 İleri Oksidasyon İşlemi ile Oksitleme**

Rodman ve arkadaşları (2006), Cr(III)'ün Cr(VI)' ya dönüşümünü incelemek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrojen peroksit), ozon ve mor ötesi ışınlarından yararlanıp ileri oksidasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. pH>4 olduğu durumda dönüşüm %90 civarında olmaktadır. pH<4 olduğu durumda ise ileri oksidasyon uygulanan örneklerde C(VI)' ya rastlanmamıştır (Rodman vd., 2006).

Rao ve arkadaşları (2002), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Cr(III)' ün alkalın çözeltileri içerisinde oksidasyon kinetiğini araştırmışlardır. pH seviyesini düşüren H<sup>+</sup> varlığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça oksidasyon oranı azalmıştır. Araştırmaları sonucunda düşük pH seviyesinin yavaş kinetiğe neden olduğu kanısına varmışlardır.

Adams ve arkadaşları (1968), asidik koşullarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Cr(VI) azalmasını incelemiş ve araştırmasında pH<4 olduğu durumlarda örneklerde Cr(VI)' ya rastlanmamasına açıklık getiren denklem 2.1'i önermiştir.



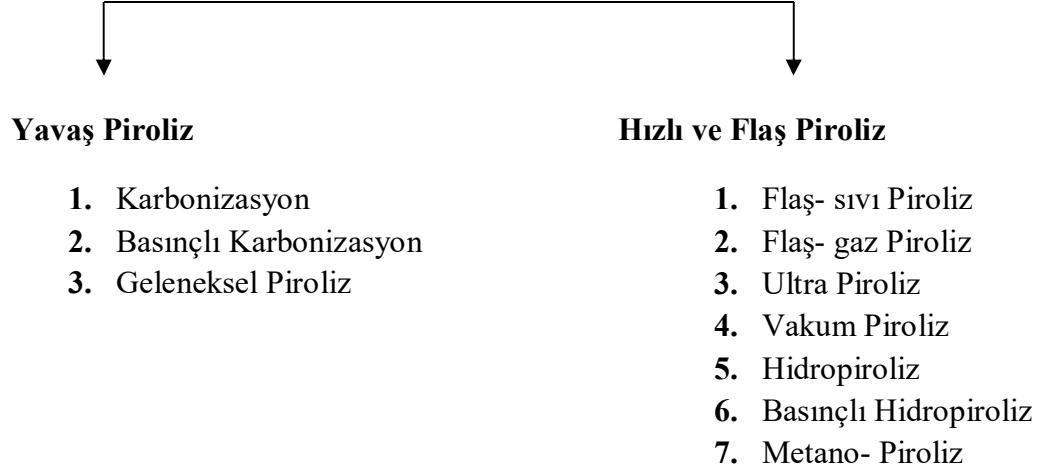
Cr(VI) varlığında Cr(III) eldesi söz konusu olabileceği gibi, kaliteli Cr(III) geri kazanımı yapılabildiği takdirde tabaklama işlemi için tekrar kullanımından bahsedilebilmektedir.

### 2.3.3.7 Enerji Kazanımı

Biyokütle kaynakları, enerji üretmek için doğrudan ya da belirli dönüşüm süreçleri ile değerlendirilmektedir (Bkz. Şekil 2.4). Isıl bozundurma süreçleri ile biyokütle katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek, bu ürünler enerji üretiminde kullanılmaktadır.

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oranda kül ve oksijen içermesi, asiditesi, aşındırıcı olması ve polimerizasyona yatkınlığı bu ürünlerin yakıt özelliklerini ve ısıl değerlerini kısıtlamaktadır. Bu sebeple, bahsi geçen ürünlerin motor yakıtları gibi yüksek hidrokarbon içeriğine sahip olmaları için önemli değişikliklere uğratılması gerekmektedir. Bunun doğrultusunda sıvı ürünlerin, doğrudan hidrojenle ya da prosesin ana ürünleri ile tepkimeye sokulması durumunda yüksek basınç ve sıcaklıklarda yüksek hidrojen/karbon oranına sahip yakıtlar elde edilebilmektedir (Özyurtkan, 2006).

## Piroliz Yöntemleri



Şekil 2.4. Piroliz yöntemleri (Bay, 2005)

Piroliz yöntemlerinin genel özellikleri ise Çizelge 2.2’de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Piroliz yöntemlerinin özellikleri (Bay, 2005)

Yöntem	Reaktörde Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık (K)	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	673	Katı
Basınçlı Karbonizasyon	15 dk- 2 sa	Orta	723	Katı
Geleneksek Piroliz	5-30 dk	Düşük	873	Yağ, gaz, katı
Hızlı	0,5-5 sn	Çok yüksek	923	Yakıt yağı
Flaş- sıvı	< 1 sn	Yüksek	< 923	Yakıt yağı
Flaş- gaz	< 1 sn	Yüksek	< 923	Kimyasallar, gaz
Ultra	< 0,5 sn	Çok yüksek	1273	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 sn	Orta	673	Yakıt yağı
Hidro- Piroliz	< 10 sn	Yüksek	<773	Yakıt yağı
Metano-Piroliz	< 10 sn	Yüksek	> 973	Kimyasallar

Isıl bozundurma süreci; yavaş pirolizde, biyokütlenin enerji içeriği yüksek ve daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile oksijensiz ortamda, uzun sürelerde gerçekleşmektedir. Yavaş piroliz 300-500°C civarında gerçekleşmektedir (Bay, 2005).

Hızlı pirolizde ise, ısıl bozundurma süreci yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte biyokütle, havasız ortamda hızla ısıtılır, bozunma işlemi sonucu açığa çıkan gazlar yoğunlaşarak koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür. Oluşan sıvı ürün piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyo-yağ, biyo-petrol, biyo-yakıt, odun sıvısı-yağı yada distilatı gibi birçok şekilde adlandırılmaktadır ve doğrudan yakıt,

benzin, dizel yakıt üretimi ve çeşitli kimyasalların eldesi için kullanılabilir (Bay, 2005).

İşlenmiş veya işlenmemiş maddenin doğrudan yakılmasıyla düşük sıcaklıkta ısı üretilir. Biyogaz ve piroliz gazı ise elektrik üretiminde kullanılır. Gaz ürünleri ileri bir aşamada işlenir ve metanol gibi sıvı yakıtlar üretilir (Bay, 2005).



### **3. KARBONİZASYON İŞLEMİ İLE ENERJİ GERİ KAZANIMI**

Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelerin hızları ile doğru orantılı olarak enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. Ve bu ihtiyaç doğrultusunda fosil yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması, yeni enerji teknolojilerinin gereksinimini açıkça göstermektedir ve bu doğrultuda birçok ülke yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma- geliştirme çalışmalarını hızlandırmışlardır.

Yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgar, hidrolik, jeotermal, dalga ve biyokütle enerjisi gibi kaynakları kapsamaktadır. Biyokütle enerji potansiyeli, bugünkü küresel ticari enerji kullanımının 10 katı ve besin enerji tüketiminin 200 katına eşdeğerdir (Bay, 2005).

Bu bağlamda biyokütle enerjisi, önemli bir seçenek olarak görülmektedir. Biyokütle; temel bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan, kısa zamanda yenilenebilen bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddelerdir. Bu biyokütleden elde edilen enerji ise 'biyokütle enerjisi' olarak tanımlanmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkeler için biyokütle, araştırma ve uygulama alanı geniş enerji kaynaklarından olup sadece yenilenebilir olması ile değil, her alanda üretilebilmesi ve elde edilmesi, elektrik üretimi, kimyasal madde ve en önemlisi araçlar için yakıt elde edilebilmesi sebebiyle stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır (Kaplukan, 2014).

#### **3.1 Biyokütlenin Karbonizasyonu ve Pirolyzi**

Karbonizasyon işleminde, biyokütle havasız veya inert ortamda ısı etkisiyle bozundurulur, karbon içeriği yüksek ürünler elde edilmektedir. Biyokütlenin karbonizasyonundaki temel tepkime, karbonhidrat bileşiğindeki suyun ayrılmasıdır (Yalçın, 1996).



3.1 denkleminin yanı sıra başka denklemler de gerçekleşmektedir. Karbonizasyon sırasında gaz ürün oluşumu da söz konusudur.



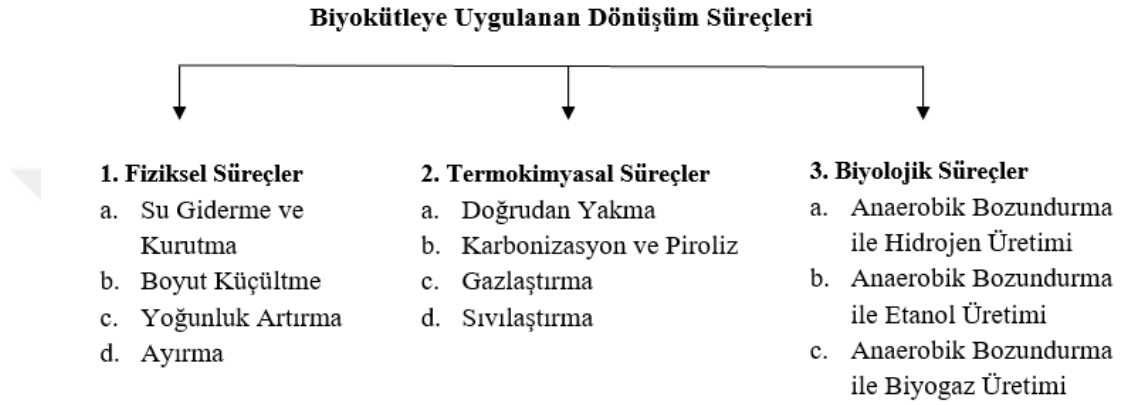
Karbonizasyon katı ürünü 'char' olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır. Karbonizasyon katı ürünün Çizelge 3.1'de özetlendiği gibi yakıt olarak, metalurjik amaçlarla ve çeşitli kimya endüstrilerinde kullanımı söz konusudur. Katı ürünün bütün kullanım alanları için önemli olan özellikleri; döküm yoğunluğu, kül, kükürt ve uçucu madde içeriği, gözeneklilik, yüzey alanı, ısıl değer, sertlik ve öğütülebilirlik olarak sıralanabilir (Özçimen, 2007).

**Çizelge 3.1.** Karbonizasyon katı ürün kullanım alanları (Bay, 2005)

<b>Yakıt Olarak</b>	<b>Metalurjik Amaçlı</b>	<b>Kimya Endüstrisinde</b>
Doğrudan yakıt olarak; <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pişirme</li> <li>• Isınma</li> <li>• Tütün Kurutma</li> </ul> Karışım yakıt olarak; <ul style="list-style-type: none"> <li>• Katı-su karışımları</li> <li>• Katı-fuel karışımları</li> <li>• Katı- bitkisel yağ kökenli yakıt karışımları</li> </ul> Briketleme ile yakıt olarak;	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bakır üretimi</li> <li>• Pirinç üretimi</li> <li>• Dökme demir üretimi</li> <li>• Çelik üretimi</li> <li>• Nikel üretimi</li> <li>• Alüminyum üretimi</li> <li>• Zırlı plaka üretimi</li> <li>• Dökme plaka üretimi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aktif karbon</li> <li>• Karbon isyahı</li> <li>• Karbondisülfür</li> <li>• Silisyum karbür</li> <li>• Potasyum siyanür</li> <li>• Karbonmonoksit</li> <li>• İlaç</li> <li>• Pastel boya</li> <li>• Toprak ıslahı</li> <li>• Isıl işlem</li> </ul>



Ön işlemlerden geçirilmiş atıkların elektrik, ısı ve ışık ihtiyacı olarak kullanılması durumunda teknolojiler başlıca üç grupta toplanır. Bunlar; termokimyasal dönüşüm, fizikokimyasal dönüşüm ve biyokimyasal dönüşümdür (Bkz. Şekil 3.1). Günümüzde enerji amaçlı kullanılan atıkların büyük bir kısmı termokimyasal yöntemle ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülmektedir (Koçer vd., 2007).



**Şekil 3.1.** Biyokütle uygulanan dönüşüm süreçleri (Bay, 2005)

Biyokütleden, karbonizasyon ve piroliz gibi termokimyasal dönüşüm teknolojileri uygulanarak enerji içeriği yüksek fosil yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir (Özyurtkan, 2006).

Teknolojide biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için biyokütlenin sahip olduğu bazı özelliklerin bilinmesi gerekmektedir. Bu özelliklerin başlıcaları; nem oranı( % olarak su miktarı), karbon/nitrojen oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümü için kullanılacak biyokütleyle ait olan bu özelliklerin bilinmesi son derece önemlidir. İçerisinde %35 oranından daha fazla su bulunduran biyokütle, termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretimi için uygun değildir.

Biyokütle içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa bu ürün alkol fermantasyonu ve anaerobik fermantasyon için uygundur (Kılıç, 2011). Nem oranı ile birlikte parçacık boyutu da uygun dönüşüm sisteminin seçimi için bilinmesi gereken önemli parametrelerdir.

### 3.1.1 Karbonizasyonu Etkileyen Parametreler

Karbonizasyon ya da piroliz sırasında sıvı/katı oranı ısıtma hızına ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işleminde maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleştirilen ısıl bozunma işleminde ise maksimum sıvı verimine ulaşılmaktadır. Biyokütlenin karbonizasyon ve pirolizini etkileyen parametreler Şekil 3.2’de sunulmuştur.

#### Biyokütlenin Özellikleri

- Organik yapı
- İnorganik yapı
- Nem içeriği
- Gözeneklilik
- Kül miktarı
- Uçucu bileşenler
- Tane boyutu
- Isıl değeri
- Sabit karbon/uçucu madde oranı
- Selüloz/ lignin oranı
- Alkali metal içeriği

#### Süreç Parametreleri

- Sıcaklık
- Isıtma hızı
- Gaz ortamın özellikleri (inert gaz, reaktif gaz, basınç)
- Reaktörde kalma süresi
- Reaktör geometrisi
- Katalizör

**Şekil 3.2.** Biyokütlenin karbonizasyon ve pirolizini etkileyen parametreler (Bay, 2005)

S. Katyal ve arkadaşları (2003) şeker kamışı posasının karbonizasyonunu sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirmişler ve sıcaklık, ısıtma hızı, inert gaz debisi ile tanecik boyutu gibi parametrelerin katı ürün bileşimi ve verimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Deneyler 250-700°C sıcaklık aralığında, 5-30° C/dk. Isıtma hızı ve debisi 0-700 mL/dk aralığında değişen azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Katı ürün verimi ve bileşimini etkileyen parametrelerden en önemlisinin karbonizasyon sıcaklığı olduğu görülmüştür. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı ve verimdeki düşüşün 500° C’ ye kadar hızlı olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Katı ürün veriminin ısıtma hızı ve tanecik boyutundan çok etkilenmediği gözlemlenmiştir. İnert gaz debisinin artması ile katı ürün verimi azalmıştır. Oluşan katı ürünün sabit karbon ve kül içeriğinin sıcaklıkla arttığı, 500°C’ den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün yüksek karbon

içeriğine sahip olduğu, yenilenebilir yakıt ve aktif karbon üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

A. Demirbaş (2001) fındık kabuğu ve mısır koçanının farklı sıcaklıklarda (280-880°C) karbonizasyonunu gerçekleştirmiş ve karbonizasyon ürün veriminin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimini incelemiştir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça gaz ürün veriminde artış, katı ürün veriminde düşüş gözlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 280°C'den, 880°C'ye çıkartıldığında fındık kabuğunun katı ürün verimi %47,1'den %31,8'e düşerken, mısır koçanının katı ürün verimi %31,8'den %19,1'e düşmüştür.

J.B. Kandpal ve R.C. Maheshwari (1993) okaliptüs, akasya ve kolza türü biyokütlelerden 0.6 m uzunluğunda ve 5-7 cm çapında örnekler hazırlayarak 1 m<sup>3</sup> hacmindeki kil fırında termokimyasal dönüşümünü incelemişlerdir. Artan ısı bozunum sıcaklığıyla birlikte odun kömürü verimi düşerken, odun kömürünün ısı değerinin arttığını saptamışlardır. %32-33 oranında odun kömürü verimi elde etmişlerdir.

B. Bay (2005) bitkisel biyokütle kaynakları olan şeftali çekirdeği, vişne çekirdeği ve melez kavağın farklı koşullardaki karbonizasyon davranımını incelemek amacıyla numunelerin termogravimetrik analiz cihazında karbonizasyonunu gerçekleştirmiştir. 450-550°C sıcaklık, 5°C/dk ısıtma hızında, 0.250-0.355mm ve 1-1.4 mm tanecik boyutu ve 0.40 cc/dk azot gazı debisinin karbonizasyon katı ürün verimine etkisi incelemiştir. Deney sonucunda biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün veriminin artan karbonizasyon sıcaklığı ile azaldığını, numune tanecik boyutunun artması ile de katı ürün veriminin arttığını gözlemlemiştir.

D. Özçimen (2007) kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu biyokütle numunelerinin, Jenkler tipi karbonizasyon retortu ve termogravimetrik analiz cihazı kullanarak, iki farklı sistemde karbonizasyonu gerçekleştirmiştir. 450-650°C sıcaklık aralığında, 5-20 °C/dk ısıtma hızı, 0.250-0.335 mm ve 1-1.4 mm aralığında tanecik boyutu ve 0-1000 ml/dk aralığında azot gazı debisinin karbonizasyon katı ürün verimlerini üzerindeki etkilerini gözlemlemiştir. Gerçekleştirmiş olduğu karbonizasyon deneyleri sonucunda tüm biyokütle numuneleri

için, karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün veriminin artan karbonizasyon sıcaklığı ile azaldığı, azot atmosferinde gerçekleştirilen karbonizasyon sonucunda elde edilen katı ürün verim değerinin, statik atmosferde elde edilen değerlere göre daha düşük olduğu ve artan azot gazı debisi ile azaldığını, biyokütle numunelerinin tanecik boyutlarının artması ile karbonizasyon katı ürün veriminin arttığını ancak ısıtma hızının artması ile katı ürün veriminin azaldığını gözlemlemiştir.



## 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1 Ön Hazırlık ve Karbonizasyon İşlemi

Çalışmada kullanılan deri traşlama atıkları Gerede Deri Organize Sanayi Bölgesindeki işletmelerden alınmıştır (Bkz. Şekil 4.1). Örnekler, birbirini takip eden farklı 5 günde kompozit numune olarak toplanmıştır.



**Şekil 4.1.** Çalışmada kullanılan traşlama atığı

Toplanan örnekler 45 °C'de nemini alana kadar kurutulmuş ve daha sonra öğütülmüştür. Öğütülen atıklar karbonizasyon işlemi için azot gazı (N<sub>2</sub>) ile inert ortamda, kademeli olarak 300 °C sıcaklığa gelinceye kadar ısıtılmıştır. Maksimum sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra ani şok etkisi yaratmaması için azot gazı eşliğinde soğumaya bırakılmıştır.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.2.** 300 °C' de farklı sürelerdeki ısıtma işlemi sonuçları

- a. 30 dk ısıtma işleminin numune üzerindeki etkisi
- b. 45 dk ısıtma işleminin numune üzerindeki etkisi
- c. 1 saat ısıtma işleminin numune üzerindeki etkisi



**Şekil 4.3.** 300 °C' de 1 saat ısıtma işlemi sonucunda elde edilen numune

## 4.2 Atığın Kimyasal Özellikleri

Çalışmada kullanılan deri traşlama atığının elementel kompozisyonunu belirlemek için Bolu BAİBÜ YeniGıdam Ar-Ge Merkezi'nden hizmet alımı yapılmıştır. Elementel kompozisyonun analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Atığın elementel kompozisyonu

	<b>C</b> (% kuru ağırlık)	<b>H</b> (% kuru ağırlık)	<b>N</b> (% kuru ağırlık)
<b>Deri Traşlama Atığı</b>	69,6	7,7	0,12

## 4.3 Termogravimetrik Analizler

Elde edilen ürünün termal özelliklerini belirlemek amacıyla TGA analizleri yaptırılmıştır. TGA analizleri için ODTÜ Merkez Laboratuvarı'ndan hizmet alımı yoluna gidilmiştir.

Karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış örnekler 20 °C/dk, 30 °C/dk ve 40 °C/dk ısıtma hızında, hava ortamında TA Instruments SDT650 TGA cihazında analiz edilmiştir.

#### 4.4 Termal Kinetiklerin Hesaplanmasında Kullanılan Metotlar

Tüm kinetik bilgiler çeşitli yöntemlerle dinamik deneylerin sonuçlarından çıkarılabilir. Tüm kinetik çalışmalar, izotermik dönüşüm oranının olduğunu varsayar.  $da/dt$  sıcaklık bağımlı hız sabitinin lineer bir fonksiyonudur ve  $k$ , sıcaklığın bağımsız fonksiyonunun dönüşümüdür ( Yurdakul, 2015).

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (4.1)$$

Bu, reaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonunu ve sabit bir sıcaklıkta hız sabiti olarak  $da/dt$  dönüşüm oranını ifade eder.

$$a = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_\infty) \quad (4.2)$$

$m_0$ = reaktanın başlangıç ağırlığı

$m_t$ = t anındaki ağırlığı

$m_\infty$ =son ağırlığı

Arrhenius Denklemine Göre;

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.3)$$

Pre-üstel olan faktör olan  $A$ , sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılır.  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $T$  sıcaklık,  $R$  gaz yoğunluğudur. Denklemin birleşimi (4.1) ve (4.3) de verilmiştir.

$$\frac{da}{dt} = Af(a)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

Termik ayrışma işleminde, dönüşüm oranının, tepki vermesi gereken malzemenin konsantrasyonu ile orantılı olduğu varsayılır.

$$f(a) = (1 - a)^n \quad (4.5)$$

$$\frac{da}{dt} = A(1 - a)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.6)$$



Numune sıcaklığı kontrollü ve sabit bir ısıtma oranı ile değiştirilirse;

$B = dT / dt$ , dönüşüm derecesindeki değişim sıcaklığın bir fonksiyon olarak analiz edilebilir. Bu sıcaklık, ısıtma süresine bağlıdır.

$$\frac{da}{(1-a)^n} = A/\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (4.7)$$

Bu, TG verileri temelinde kinetik parametreleri hesaplamak için analitik yöntemlerin temel ifadesidir. Bu yöntemler, dönüşüm ölçümünün derecesine (a) ve ısıtma oranına (B) dayalı olarak ayırt edilebilir.

Dönüşüm derecesindeki değişim, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak analiz edilebilir, bu sıcaklık, ısıtma süresine bağlıdır. Bu nedenle, dönüşüm oranı eşitlik 4.8' deki gibi yazılabilir:

$$\frac{da}{dt} = \frac{da}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{\beta da}{dT} \quad (4.8)$$

4.4 ve 4.8 eşitliklerinin birleşimi eşitlik 4.9' un elde edilmesini sağlar.

$$\frac{da}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) a^{-\frac{E_a}{RT}} f(a) \quad (4.9)$$

Bu denklemin integrali ile başlangıç sıcaklığında Eşitlik 4.10 elde edilir.

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = (A/\beta) \int_0^a e^{\frac{E_a}{RT}} dT \quad (4.10)$$

Eşitlik 4.10'un sağ tarafı kesin analitik bir çözüme sahip değildir ama bazı değişken ikameler yapılması ve Cauchy'nin kuralının uygulanması Eşitlik 4.11'i elde etmemize yardımcı olur.

$$\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \cong \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.11)$$

Denklemin sol tarafındaki integralin çözümlü Eşitlik 4.12 ile gösterilirse:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \int_0^a e^{\frac{Ea}{RT}} dT \quad (4.12)$$

$g(a)$ , dönüşümün integral fonksiyonudur. Çizelge 4.2 dinamik TG eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmini için bu çalışmada kullanılan altı farklı katı hal mekanizması için farklı  $g(a)$  ifadelerinin gösterimidir. Daha sonra,  $T^2$  logaritmaları olarak bölünmesinden sonra, Eşitlik 4.10, Eşitlik 4.13' e dönüştürülür:

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4.13)$$

$\frac{2RT}{E} \ll 1$  olduğunda Eşitlik 4.13 :

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4.14)$$

Coats ve Redfern, Eşitlik 4.10 için yaklaşık bir çözüm bulmak amacıyla asimptotik bir ifadeden yararlanır. Böylece; Denklem (4.14) bulunur. Coats ve Redfern yöntemi,  $f(a)$  veya  $g(a)$  fonksiyonel formu hakkında bir varsayımda bulunmayı gerektirir. Bu, her bir durumda reaksiyon sürecinin açıklamasının, reaksiyon sırası için bir değer verdiği anlamına gelir. TG a ve T arasındaki ilişkiyi verir. Bu yöntem integral bir yöntemdir ve integral yöntemlerde bu ilişki A,E ve n'nin uygun değerlerini belirlemek için Eşitlik 4.10'u entegre etme amacıyla kullanılır.

Coats Redfern yönteminin diğer varsayımları şunlardır:

- Bir kerede sadece bir reaksiyon mekanizması çalışır.
- Hesaplanan E değeri bu mekanizma içindir.
- Ürün kaybolması temel oran denklemi ile ifade edilebilir (4.1)

Eşitlik 4.14'e göre,  $\ln \frac{g(a)}{T^2}$  nin sıcaklığın tersine karşı bir çizimi  $-\frac{E}{RT}$ 'ye eşit bir eğime sahip düz bir çizgi ile sonuçlanmalıdır.

$f(a)$  ve  $g(a)$  fonksiyonlarının biçimsel ifadesi, dönüşüm mekanizmasına ve matematiksel modeline bağlıdır. Doğru  $g(a)$  kullanılırsa,  $\ln \frac{g(a)}{T^2}$  'nin  $\frac{1}{T}$  'ye karşı

grafığı, doğrusal regresyon analizinin yüksek korelasyon katsayısına sahip düz bir çizgi türetilir. Bu nedenle; lineer fonksiyonun eğimi aktivasyon enerjisini verecektir(E) ve hattın kesişimi, üs öncesi sabitini verecektir(A).

Bu çalışmada, 6 katı hal mekanizmasının (Bkz. Çizelge 4.2) aktivasyon enerjisi ve ön-üstel sabit gibi termal kinetiklerin hesaplanması için Coats-Redfern yöntemi kullanılmıştır.

$g(a)$  fonksiyonu, reaksiyonu kontrol eden mekanizmaya, reaksiyona giren parçacıkların boyutuna ve şekline bağlıdır. Difüzyon kontrollü bir reaksiyonda, katı hal difüzyon yoluyla katı haldeki çok sayıda kimyasal reaksiyon veya mikro-yapısal değişiklik, yani katı fazlarda gaz moleküllerinin hareketi ve taşınması yer alır. Difüzyon, katılarda kusurların varlığı nedeniyle gerçekleşir.

**Çizelge 4.2.** Termal kinetiğin hesaplanmasında kullanılan parametreler

<b>Mekanizma</b>	<b><math>g(a)</math></b>	<b>Sembol</b>
<b>Difüzyon Mekanizması</b>		
Tek yönlü çıkış	$\alpha^2$	D1
İki yönlü çıkış	$\alpha + (1 + \alpha)\ln(1 - \alpha)$	D2
Üç yönlü çıkış	$((1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2$	D3
Ginstling- Brounshtein denklemleri	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3}$	D4
<b>Her iki fazı sınırlayan yüzey reaksiyonları</b>		
Üç boyutlu	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	R3
<b>Kimyasal reaksiyon</b>		
Birinci derece	$-\ln(1 - \alpha)$	F1

D1, işlemin sabit difüzyon katsayısına sahip bir parabolik yasa tarafından yönetildiği tek boyutlu bir difüzyonun (örneğin x-yönünde) işlevidir. Difüzyon bir boyut ile sınırlandırıldığı için x, herhangi bir başka boyutta konsantrasyon gradyanı oluşmayabilir ve bu nedenle konsantrasyon, aynı x değeri için sistemdeki her yerde aynı değere sahip olmalıdır. D1 mekanizması, arayüz alanının sabit olduğu ve reaksiyon hızının azalmasının difüzyon bariyerinin artan kalınlığının bir sonucu olduğu iyi bir süreci tarif eder.

Silindirler ve kürelerdeki difüzyon için, her üç boyutun da muhafaza edilmesi gerekir, ancak koordinatlar avantajlı olarak sırasıyla dikdörtgen ve silindirik ve küresel sistemlerden değiştirilebilir (Jacobs, 1967).

D2, bir silindire iki boyutlu difüzyon kontrollü bir işlem içindir. Malzemenin dağılımı, konsantrasyonun tek başına bir fonksiyon olduğu zaman, yani z ile ölçülen yönde difüzyon olmadığı ve z eksenini etrafındaki malzemenin dağılımı her zaman simetrik olduğunda, iki boyutlu difüzyon silindirler için kontrollü bir süreç olarak kabul edilir.

D3, Jander'ın denklemdir. Bu model, bir alanda difüzyon kontrollü katı hal reaksiyon kinetiği için kullanılır. Küreler için üç boyutlu difüzyon uygulanır. Bu durumda, her üç yönde de difüzyon önemlidir. D4, küresel bir parçacığın dışından başlayan difüzyon kontrollü bir reaksiyon için bir işlemdir.

Faz sınır kontrollü reaksiyonlarda, reaksiyonun bir ara yüzün sabit hızda hareketi ile kontrol edildiği ve nükleasyonun hemen hemen anında meydana geldiği, böylece her bir parçacığın yüzeyinin bir ürün tabakası ile kaplandığı varsayılmaktadır. Bununla birlikte, reaktantın nükleasyonu, hızlı bir yüzey büyümesi izlemeyen rastgele bir işlem olabilir. R3, yüzeyden içeri doğru tepki veren bir küre (üç boyutlu faz sınır reaksiyonu) fonksiyonudur. Katı hal reaksiyonu, birinci mertebeden kinetikleri (F1 fonksiyonu) takip ediyorsa, hız belirleme adımı nükleasyon prosesidir ve her aktif bölgede eşit bir nükleasyon olasılığı vardır (Alshehri vd., 2000).

Kinetik parametreler için kullanılan başka bir yöntem Broido yöntemidir. Broido yönteminin varsayımları şunlardır: Tüm reaksiyonlar birinci dereceden reaksiyonlar olarak kabul edilir (Liu vd, 2006). Reaktanın hemen hemen hiç bir bölümü temel oran ile ifade edilebilir (Bkz. Denklem 4.17).

İki yaklaşım:

$$1. e^{-E/RT} \cong \left(\frac{T_m}{T}\right)^2 e^{-E/RT}$$

$$2. T_0 \leq T_m$$

$aA > bB + cC$  reaksiyonunda A'nın kaybolma oranı şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{dy}{dt} = -ky^n \quad (4.15)$$

Burada y, henüz t zamanında ayrışmayan A'nın fraksiyonudur, n, reaksiyon sırasını ve k ifadesi ile verilen oran sabitini ifade eder:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4.16)$$

Burada A'nın üs öncesi sabitidir ve E'nin reaksiyonun aktivasyon enerjisidir.

$$T = T_0 + \beta t \quad (4.17)$$

Burada B, ısıtma oranı ve Başlangıç sıcaklığıdır. Eşitlik (4.15) ve (4.17) kombine edilebilir.

$$\frac{dy}{y^n} = -\left(\frac{A}{\beta}\right)e^{\frac{-E}{RT}}dT \quad (4.18)$$

Böyle bir reaksiyon için TGA eğrisi,  $y = 1$  olan bir sıcaklığa bağlı olan bu son denklemi temsil eder.

Böylece;

$$\int_y^1 \frac{dy}{y^n} = A/\beta \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (4.19)$$

Broido iki yaklaşımdan söz etti. Bunlardan birincisi;

$$e^{-E/RT} \cong \left(\frac{T_m}{T}\right)^2 e^{-E/RT} \quad (4.20)$$

Burada  $T_m$  maksimum reaksiyon hızının sıcaklığıdır.  $T_0$ 'nun genel olarak  $T_m$ 'den çok daha küçük olmasından dolayı, bu yaklaşım

$$\ln\left(\frac{A}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT\right) \cong -E/RT + \ln\left(\frac{RAT_m^2}{\beta E}\right) \quad (4.21)$$

Sadece  $n = 1$  ise, (4.19) 'un sol tarafının integrali ifadesi Eşitlik 4.22' deki gibi elde edilebilir:

$$\ln\left(\int_y^1 \frac{dy}{y}\right) = \ln\left(\int_y^1 \frac{dy}{y}\right) = \ln\left[\ln\left(\frac{1}{y}\right)\right] \quad (4.22)$$

Eşitlik 4.19, 4.21 ve 4.22 birleştirerek, Eşitlik 4.23 elde edilebilir:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{y} \right) \right] = -\frac{E}{RT} + \ln(RAT_{max}^2 / E\beta) \quad (4.23)$$

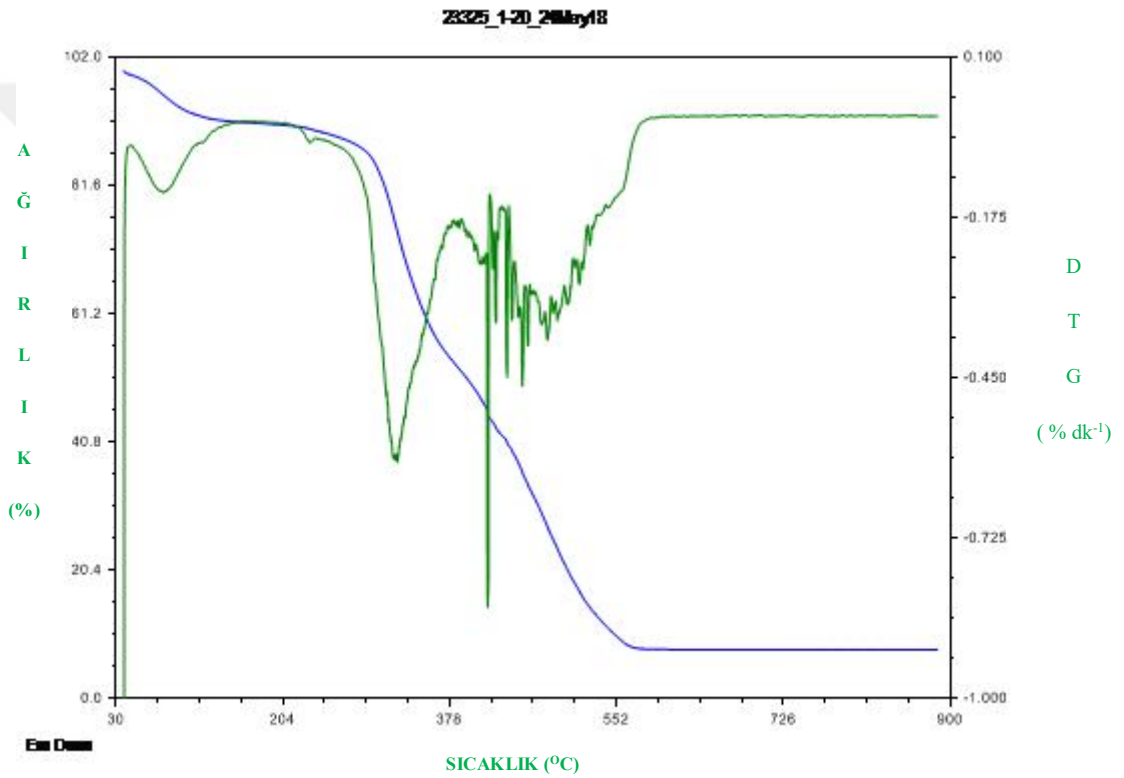
Denklem (4.23) Broido yöntemi olarak adlandırılır. Bu denklemde  $y$ , ayrıştırılmamış olan ilk numunenin kütle fraksiyonudur,  $T_{max}$  maksimum reaksiyon hızının sıcaklığıdır,  $B$  ısıtma oranıdır ( $Kmin^{-1}$ ),  $A$  öntanımlı sabittir,  $E$ , aktivasyon enerjisidir ve  $R$  ise  $8.314 Jmol^{-1} K^{-1}$ 'e eşit olan gaz sabitidir. Yukarıdaki derivasyondan, Broido yönteminin aslında tepki sırasının bir bütünlük olduğu varsayımına dayandığı sonucuna varılabilir. Broido yöntemini kullanarak, reaksiyonun aktivasyon enerjisi,  $1/\ln \left( \frac{1}{y} \right)$ 'ye karşı  $\frac{1}{T}$ 'ye karşılık gelen eğimden belirlenebilir.

Deri traş tığı ve karbonize edilmiş deri traş atığı için üç ısıtma hızında ( $20^\circ C/dk$ ,  $30^\circ C/dk$  ve  $40^\circ C/dk$ ) TG analizi yapıldıktan sonra, TG analiz sonuçları incelenmiştir ve atık deri örneklerinin DTG (türev termogravimetri) sonuçları ile birlikte, termogramlara bakılarak reaksiyon bölgeleri belirlenmiştir. Her bölge için, örneklerin aktivasyon enerjileri ve ön-üstel sabitleri Coats-Redfern Metodu ve Broido Metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 5.1 Termogravimetrik Analiz Sonuçları (TGA)

1 nolu numune (deri traş atığı) için 20 °C/dk, 30 °/dk ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen termograflar karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1’de verilmiştir. Termograflardaki sıcaklık bölgelerine ait sıcaklık aralıkları da Çizelge 5.1’de sunulmuştur.

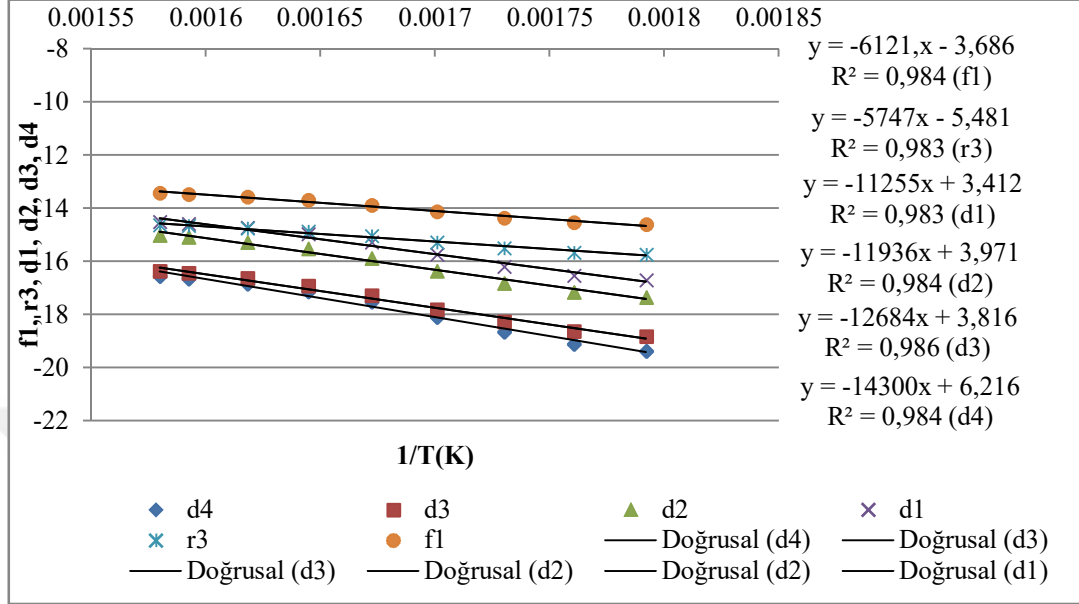


Şekil 5.1. 1.numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları

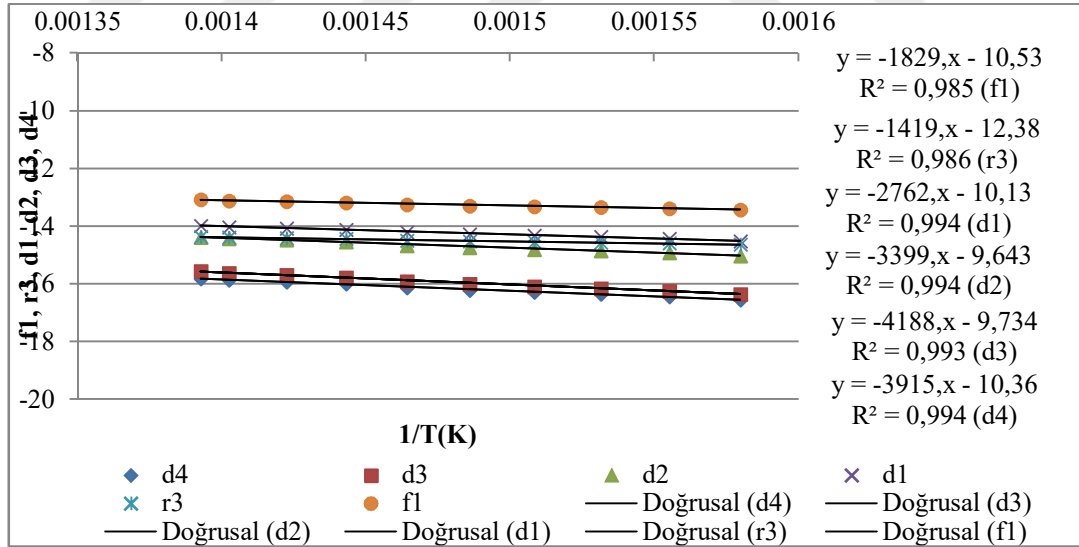
Çizelge 5.1. Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 20 °C/dk ısıtma hızında)

Bölgeler	Sıcaklık aralıkları (°C)	Sıcaklık farkları (°C)
Bölge I	30-110	80
Bölge II	285-360	75
Bölge III	360-445	85
Bölge IV	445-560	115

Bu bilgilere istinaden 1. numune için elde edilen Coats-Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular sırası ile Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4 ile Çizelge 5.2’de verilmiştir.

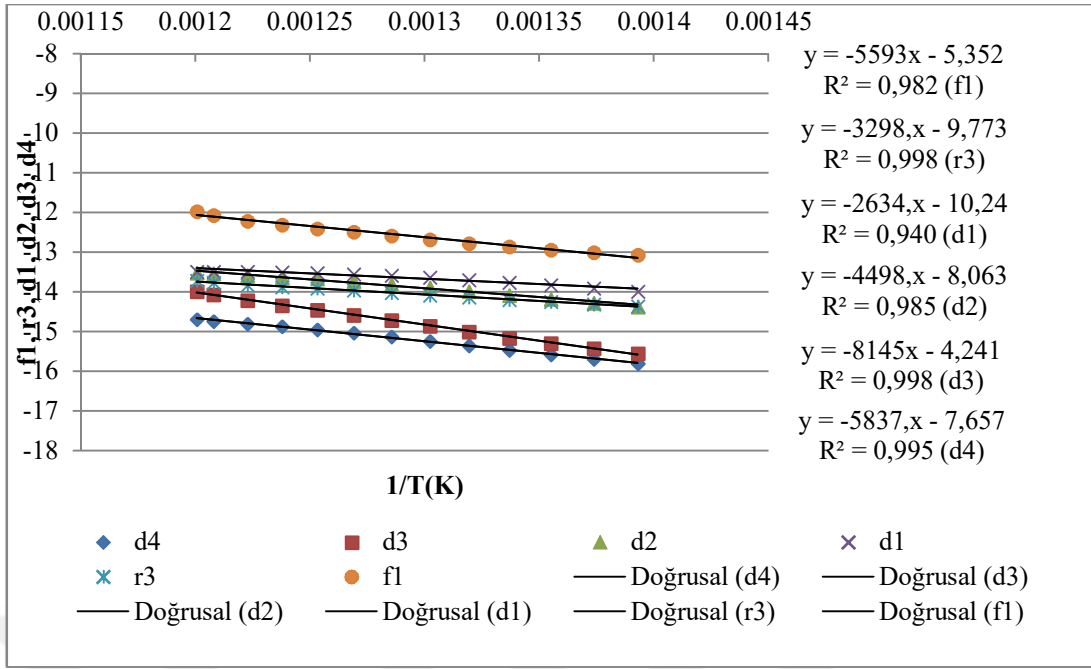


Şekil 5.2. Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2. bölge bulguları



Şekil 5.3. Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3. bölge bulguları





Şekil 5.4. Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4. bölge bulguları

Çizelge 5.2. Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular

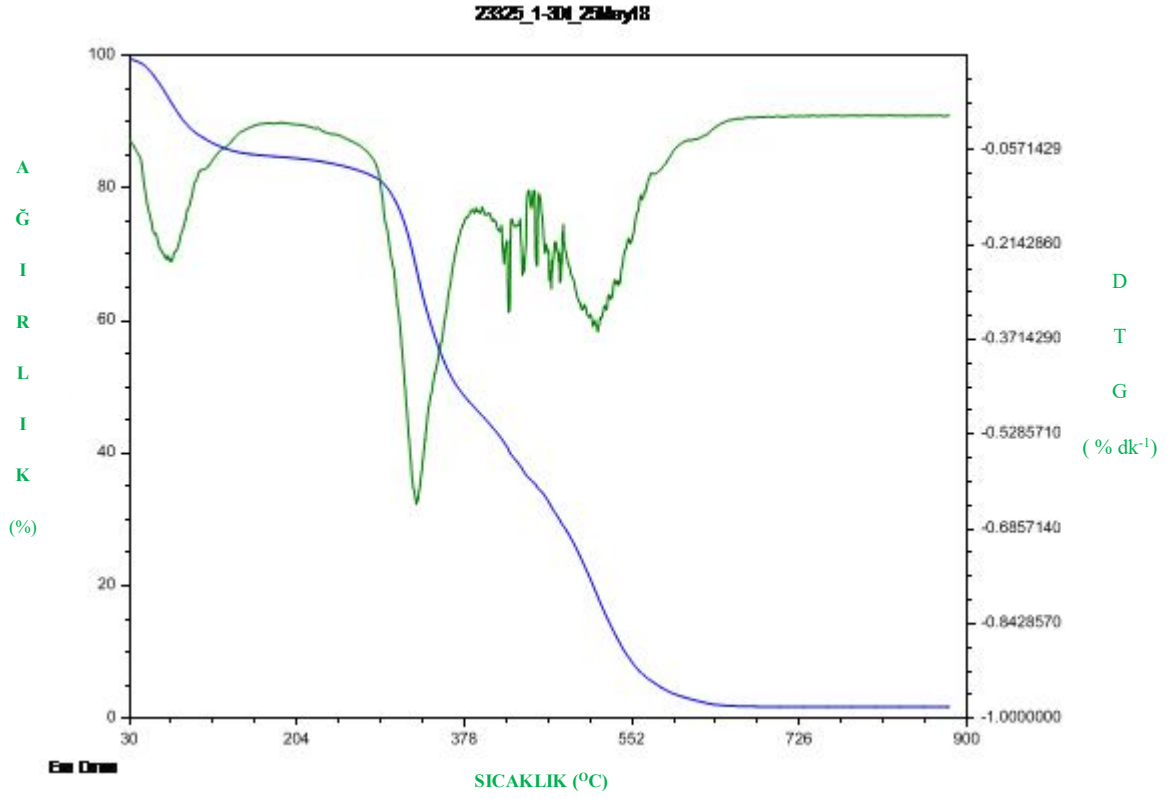
Bölgeler	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	A (1/zaman)	Mekanizmalar
II	0,984	50,89	0,025013762	f1
	0,983	47,78	0,004150762	r3
	0,983	93,57	30,39128761	d1
	0,984	0,10	53,1707906	d2
	<b>0,986</b>	<b>105,45</b>	<b>45,5318124</b>	<b>d3*</b>
	0,984	118,89	502,6669221	d4
III	0,985	15,21	2,65454E-05	f1
	0,986	11,80	4,16905E-06	r3
	<b>0,994</b>	<b>22,96</b>	<b>3,96111E-05</b>	<b>d1*</b>
	<b>0,994</b>	<b>28,26</b>	<b>6,4484E-05</b>	<b>d2*</b>
	0,993	34,82	5,88717E-05	d3
	<b>0,994</b>	<b>32,55</b>	<b>3,14678E-05</b>	<b>d4*</b>
IV	0,982	46,50	0,004722666	f1
	<b>0,998</b>	<b>27,42</b>	<b>5,66185E-05</b>	<b>r3*</b>
	0,94	21,90	3,54825E-05	d1
	0,985	37,40	0,00031338	d2
	<b>0,998</b>	<b>67,72</b>	<b>0,014354672</b>	<b>d3*</b>
	0,995	48,53	0,000470442	d4

\*En uygun mekanizma.

Elde edilen  $R^2$  değerlerine istinaden Coats Redfern metodu için 2. bölgede d3 mekanizması, 3. bölgede d1,d2 ve d4 mekanizmaları ve 4.bölgede r3 ve d3 mekanizmalarının uygun olduğu belirlenmiştir. Buradan sonra aynı şekilde 1.

numunenin 30 °C/dk ve 40° C/dk ısıtma hızları ile 2. numunenin 20 °C/dk, 30 °C/dk ve 40° C/dk ısıtma hızlarına ait bulgular Şekil 5.5–Şekil 5.27 ile Çizelge 5.3–Çizelge 5.12 arasında sunulmuştur.

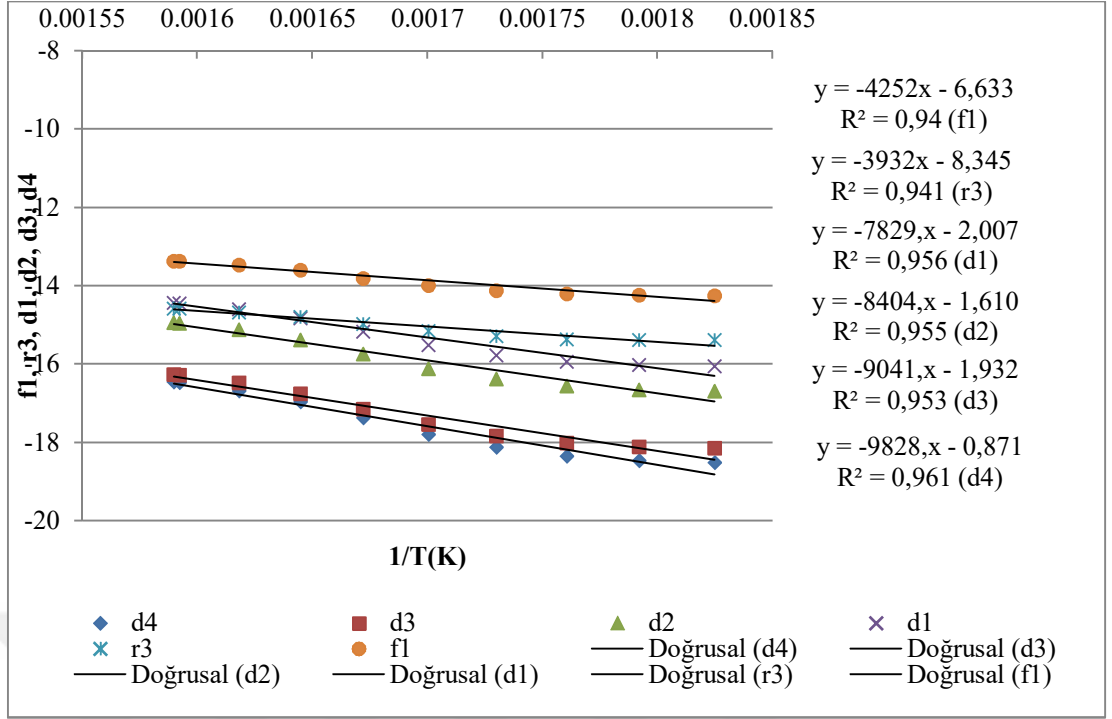
### **Numune 1 – 30 °C/dk**



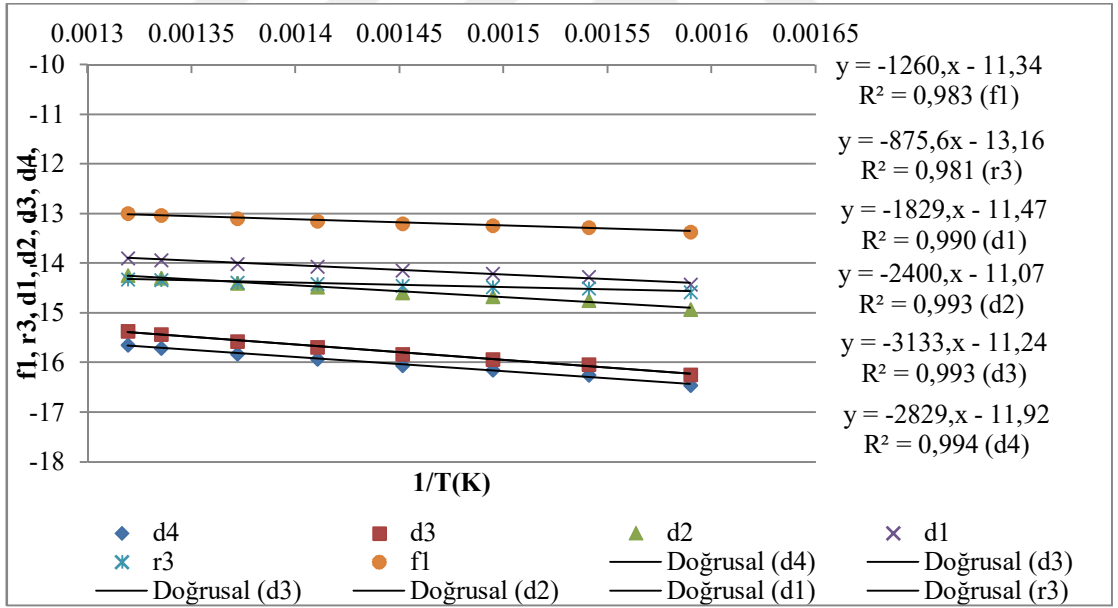
**Şekil 5.5.** 1. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları

**Çizelge 5.3.** Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 30 °C/dk ısıtma hızında)

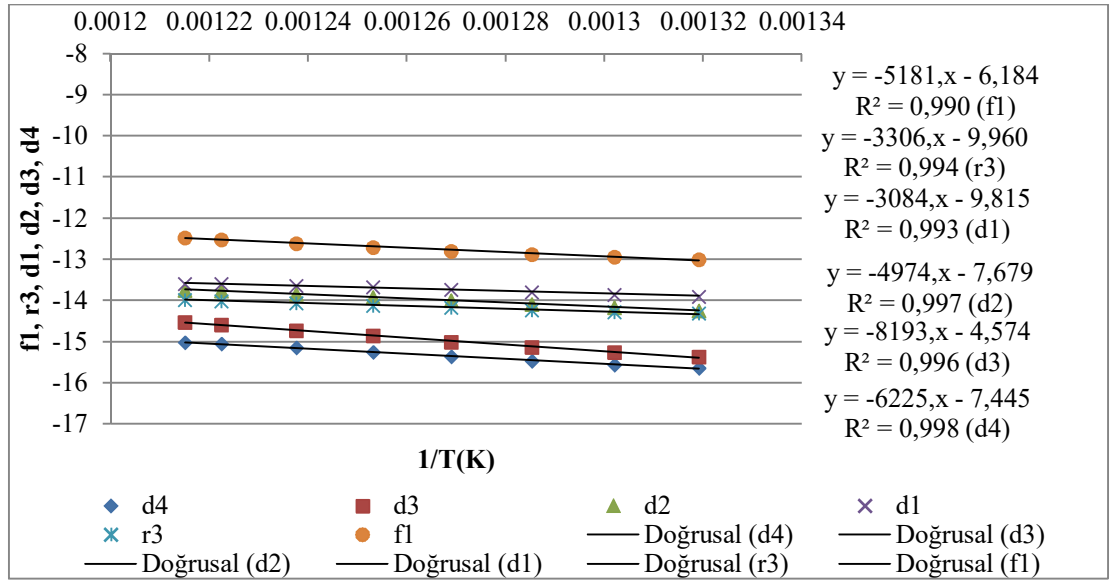
<b>Bölgeler</b>	<b>Sıcaklık aralıkları (°C)</b>	<b>Sıcaklık farkları (°C)</b>
<b>Bölge I</b>	30-110	70
<b>Bölge II</b>	275-356	81
<b>Bölge III</b>	356-485	129
<b>Bölge IV</b>	485-550	65



Şekil 5.6. 1. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2. bölge bulguları



Şekil 5.7. 1. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3.bölge bulguları



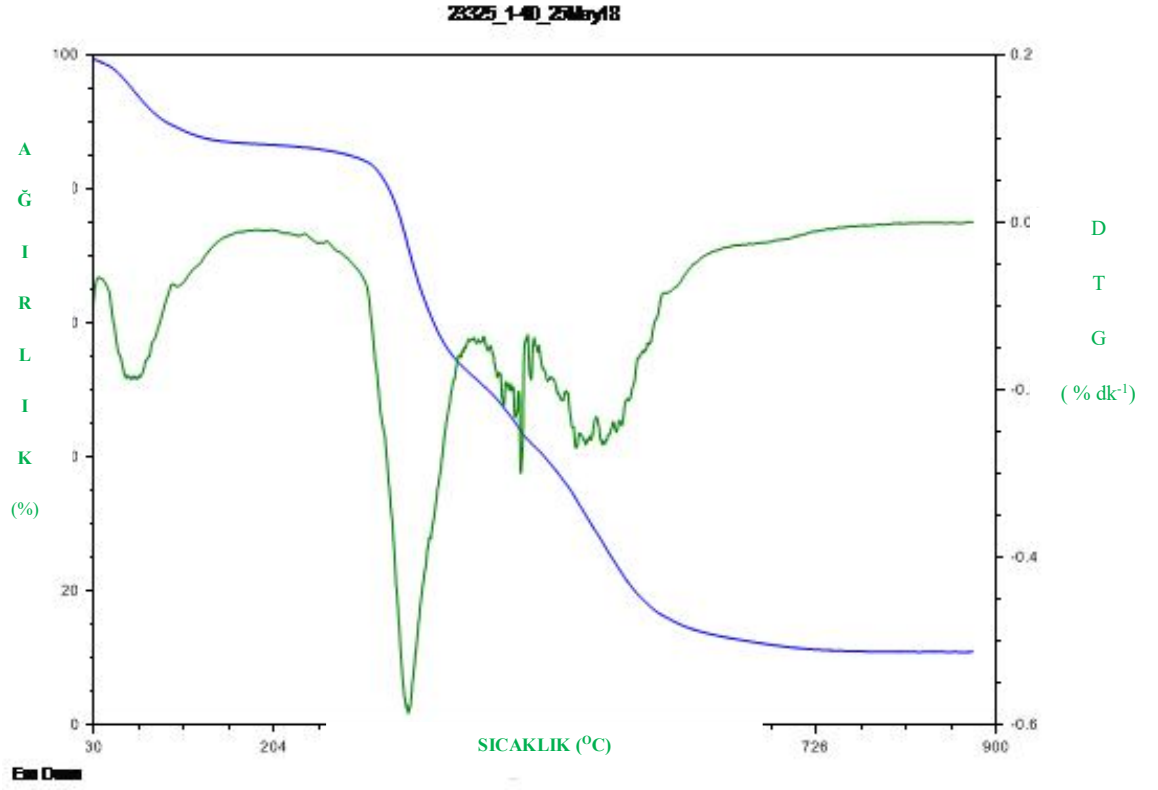
Şekil 5.8. 1. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4.bölge bulguları

Çizelge 5.4. 1. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular

Bölgeler	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (1/zaman)	Mekanizmalar
II	0,94	35,35	0,001310704	f1
	0,941	32,69	0,000236332	r3
	0,956	65,09	0,134220919	d1
	0,955	69,87	0,199684366	d2
	0,953	75,17	0,144681458	d3
	<b>0,961</b>	<b>81,71</b>	<b>0,418302524</b>	<b>d4*</b>
III	0,983	10,48	1,18029E-05	f1
	0,981	7,28	1,91018E-06	r3
	0,99	15,21	1,03632E-05	d1
	0,993	19,95	1,5464E-05	d2
	0,993	26,05	1,3045E-05	d3
	<b>0,994</b>	<b>23,52</b>	<b>6,606E-06</b>	<b>d4*</b>
IV	0,99	43,07	0,00205412	f1
	0,994	27,49	4,69563E-05	r3
	0,993	25,64	5,42883E-05	d1
	0,997	41,35	0,000460199	d2
	0,996	68,12	0,010286836	d3
	<b>0,998</b>	<b>51,75</b>	<b>0,000581614</b>	<b>d4*</b>

\*En uygun mekanizma.

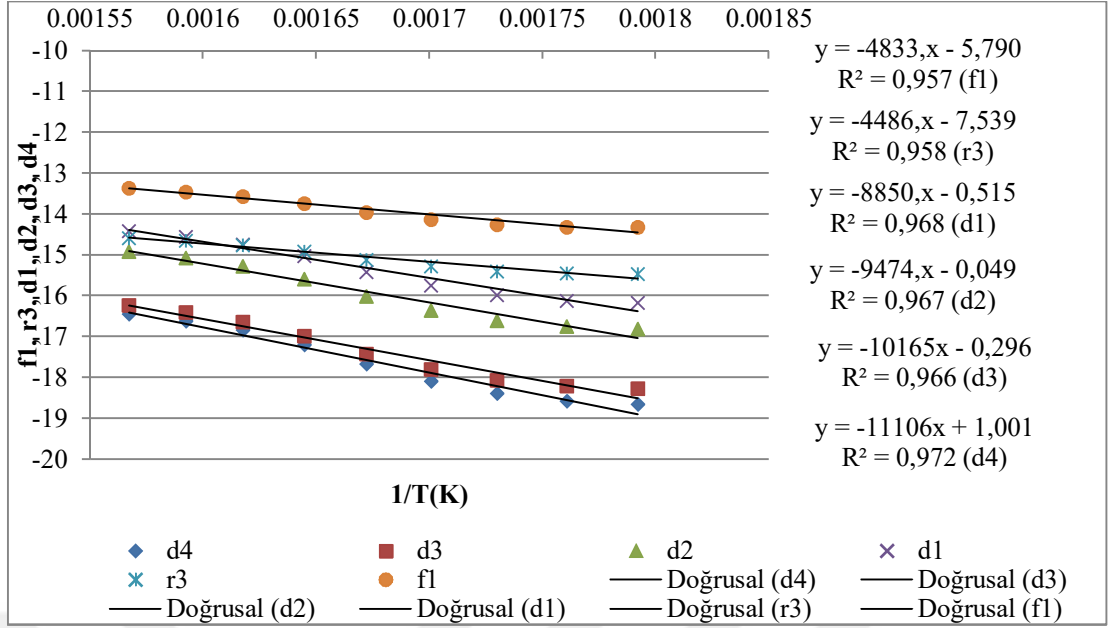
## Numune 1 – 40 °C/dk



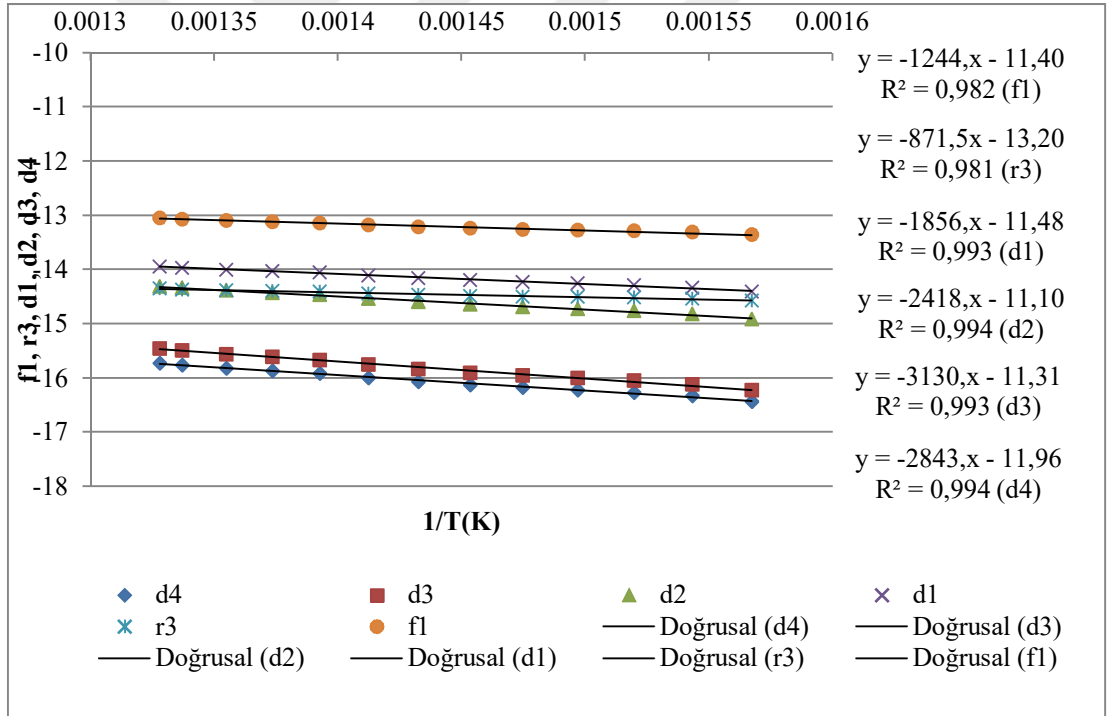
**Şekil 5.9.** 1. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları

**Çizelge 5.5.** Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 40 °C/dk ısıtma hızında)

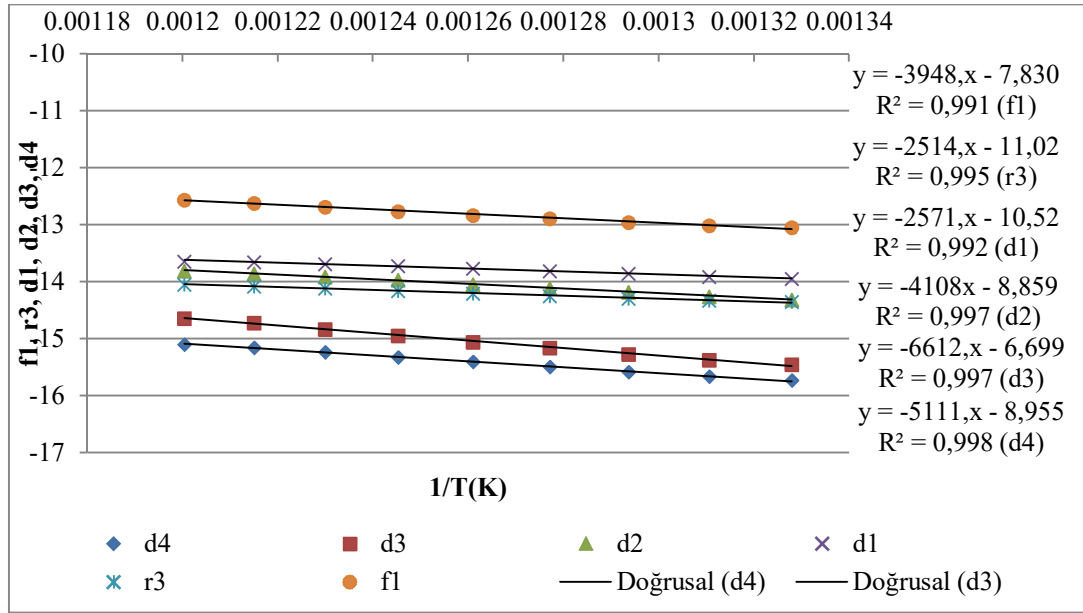
<b>Bölgeler</b>	<b>Sıcaklık aralıkları (°C)</b>	<b>Sıcaklık farkları (°C)</b>
<b>Bölge I</b>	30-95	65
<b>Bölge II</b>	285-365	80
<b>Bölge III</b>	365-480	115
<b>Bölge IV</b>	480-565	85



Şekil 5.10. 1. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2. bölge bulguları



Şekil 5.11. 1. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3. bölge bulgular



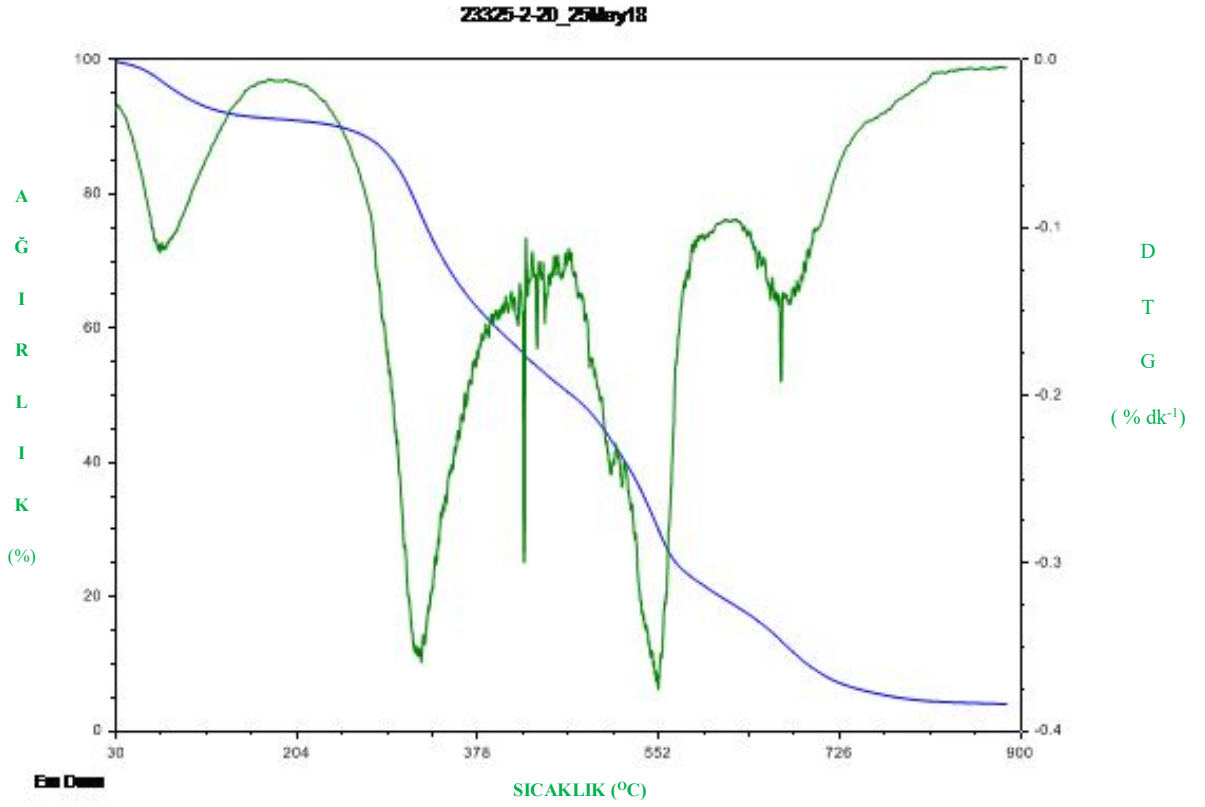
Şekil 5.12. 1. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4. bölge bulguları

Çizelge 5.6. 1. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular

Bölgeler	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (1/zaman)	Mekanizmalar
II	0,957	40,18	0,00305	f1
	0,958	37,30	0,00053	r3
	0,968	73,58	0,59731	d1
	0,967	78,77	0,95215	d2
	0,966	84,51	0,74365	d3
	<b>0,972</b>	<b>92,34</b>	<b>2,72272</b>	<b>d4*</b>
III	0,982	40,18	0,00305	f1
	0,981	37,30	0,00053	r3
	0,993	73,58	0,59731	d1
	<b>0,994</b>	<b>78,77</b>	<b>0,95215</b>	<b>d2*</b>
	0,993	84,51	0,74365	d3
	<b>0,994</b>	<b>92,34</b>	<b>2,72272</b>	<b>d4*</b>
IV	0,991	32,82	0,000395663	f1
	0,995	20,90	1,62574E-05	r3
	0,992	21,38	2,68124E-05	d1
	0,997	34,15	0,000141304	d2
	0,997	54,97	0,001226939	d3
	<b>0,998</b>	<b>42,49</b>	<b>0,000128362</b>	<b>d4*</b>

\*En uygun mekanizma.

## Numune 2 – 20 °C/dk

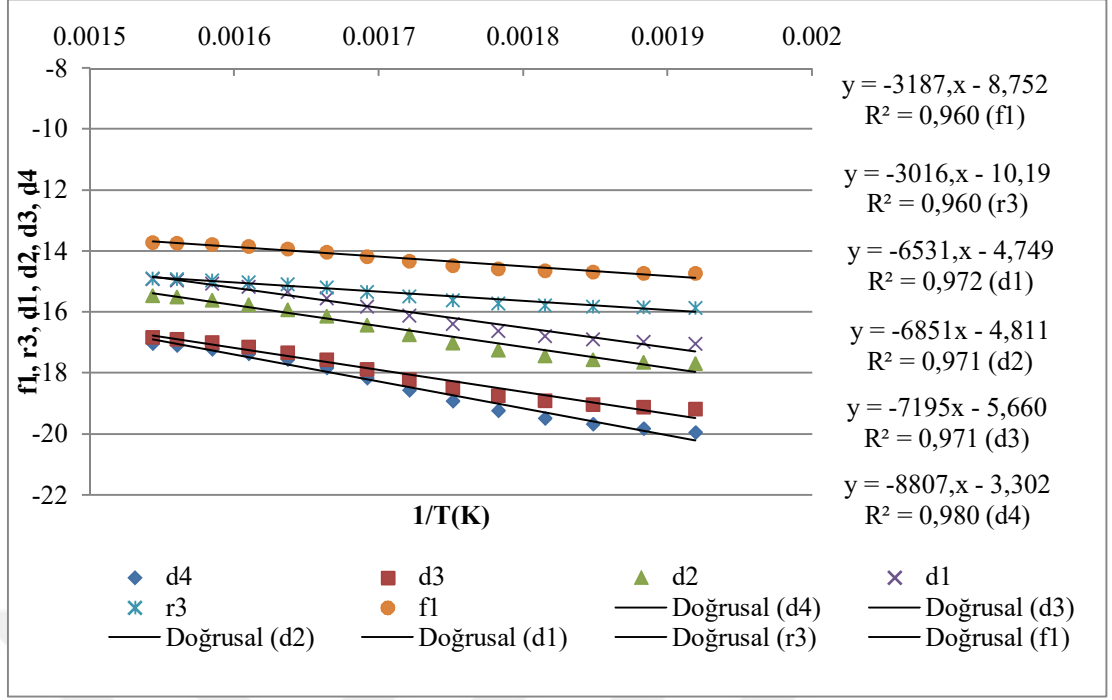


Şekil 5.13. 2. numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları

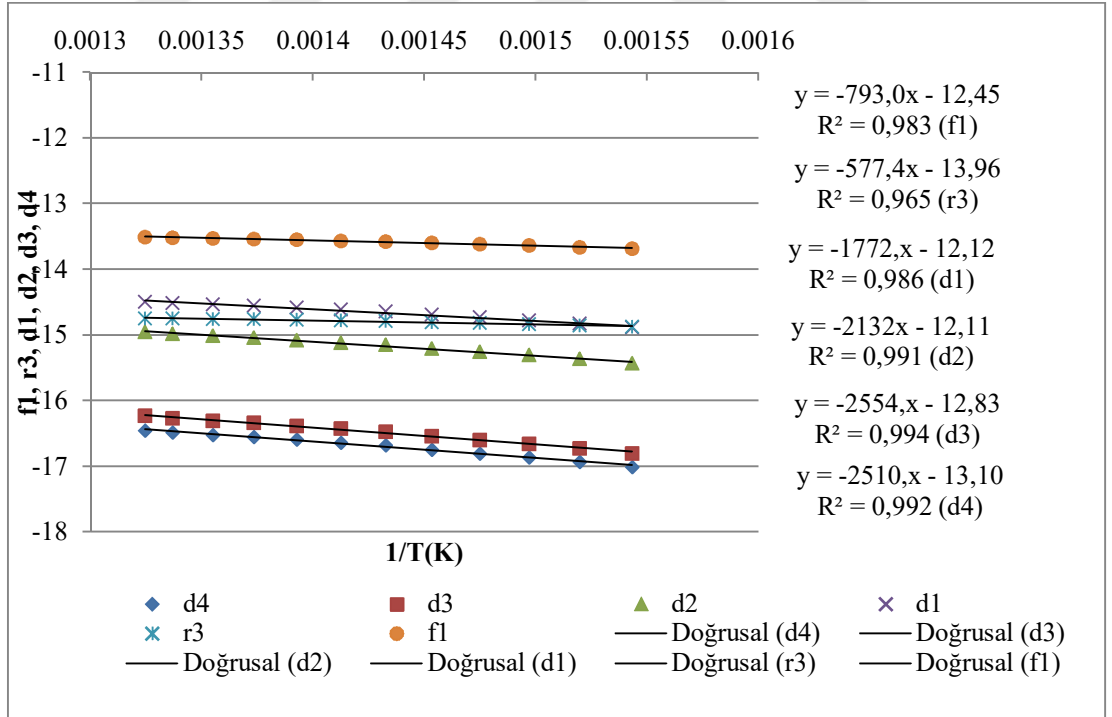
Çizelge 5.7. Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (2. numune 20 °C/dk ısıtma hızında)

Bölgeler	Sıcaklık aralıkları (°C)	Sıcaklık farkları (°C)
Bölge I	30-127	97
Bölge II	248-375	127
Bölge III	375-482	107
Bölge IV	482-563	81
Bölge V	563-706	143

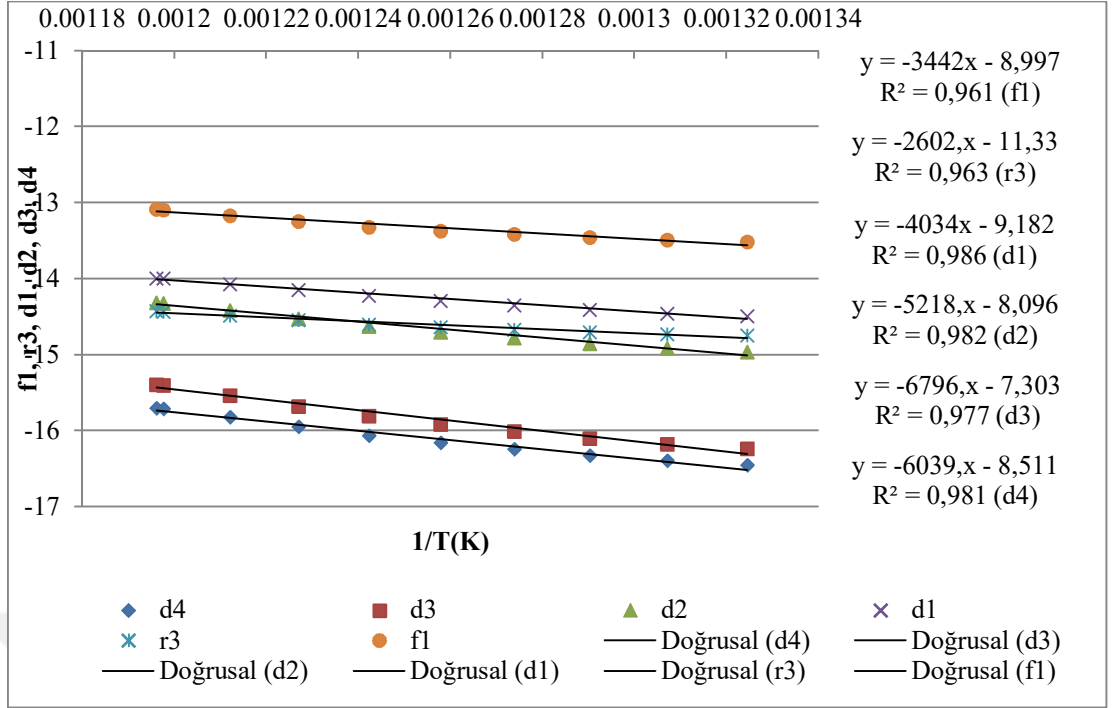




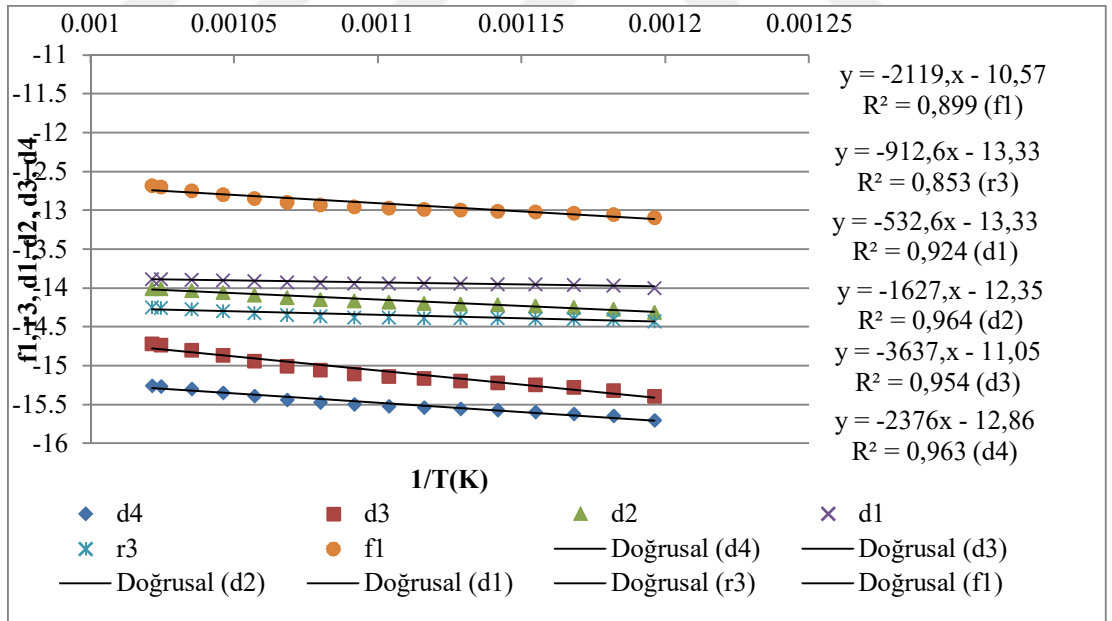
Şekil 5.14. 2. numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2. bölge bulguları



Şekil 5.15. 2. numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3. bölge bulguları



Şekil 5.16. 2. numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4. bölge bulguları



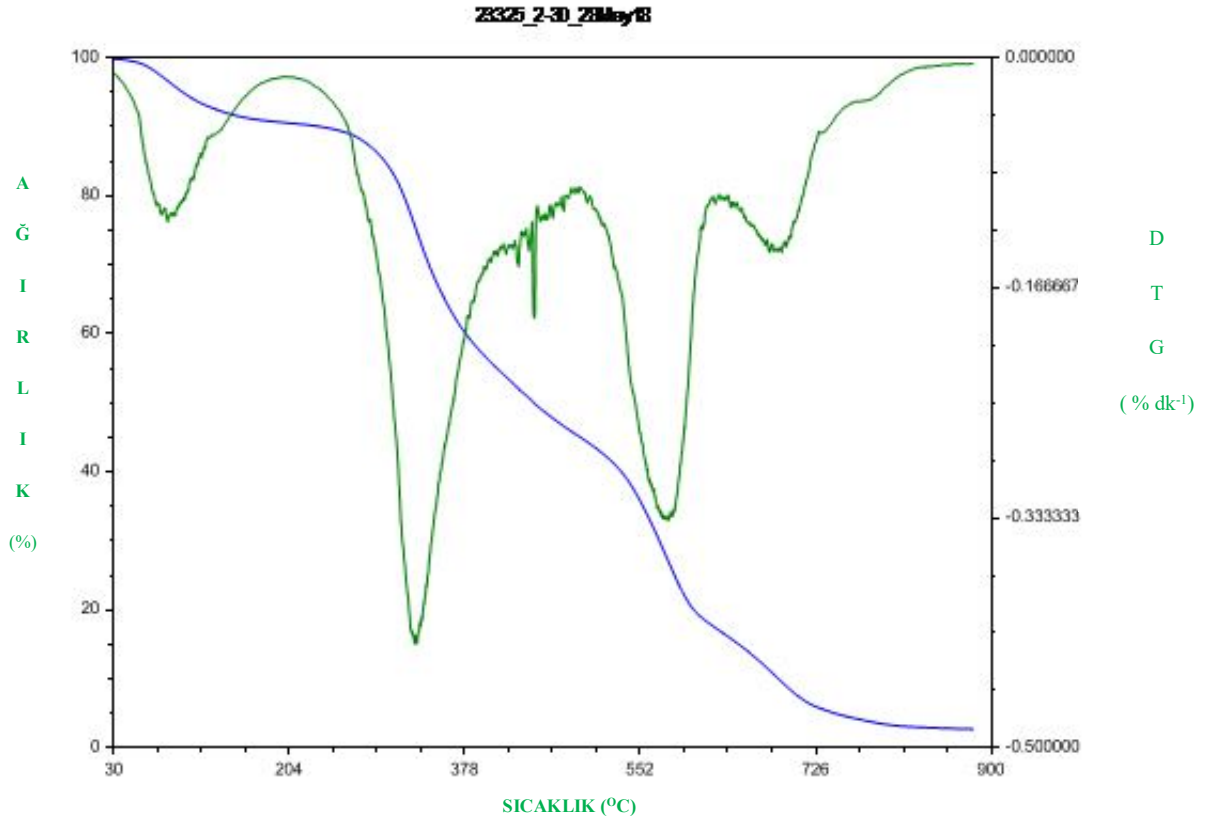
Şekil 5.17. 2. numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 5. bölge bulguları

**Çizelge 5.8.** 2. numunenin 20 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular

Bölgeler	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (1/zaman)	Mekanizmalar
II	0,96	26,50	0,000157273	f1
	0,96	25,08	3,73029E-05	r3
	0,972	54,30	0,008634402	d1
	0,971	59,82	0,008115009	d2
	0,971	73,22	0,003470084	d3
	<b>0,98</b>	<b>42,49</b>	<b>0,036732753</b>	<b>d4*</b>
III	0,983	6,59	3,88702E-06	f1
	0,965	4,80	8,57863E-07	r3
	0,986	14,73	5,40785E-06	d1
	0,991	17,73	5,46224E-06	d2
	<b>0,994</b>	<b>21,23</b>	<b>2,65755E-06</b>	<b>d3*</b>
	0,992	20,87	2,02837E-06	d4
IV	0,961	28,62	0,000123079	f1
	0,963	21,63	1,19216E-05	r3
	0,986	33,54	0,000102279	d1
	<b>0,982</b>	<b>43,38</b>	<b>0,000303201</b>	<b>d2*</b>
	0,977	56,28	0,000670414	d3
	0,981	50,21	0,000200163	d4
V	0,899	17,62	2,55039E-05	f1
	0,853	7,59	1,61137E-06	r3
	0,924	4,43	1,61137E-06	d1
	<b>0,964</b>	<b>13,53</b>	<b>4,2961E-06</b>	<b>d2*</b>
	0,954	30,24	1,57766E-05	d3
	0,963	19,75	2,57896E-06	d4

\*En uygun mekanizma.

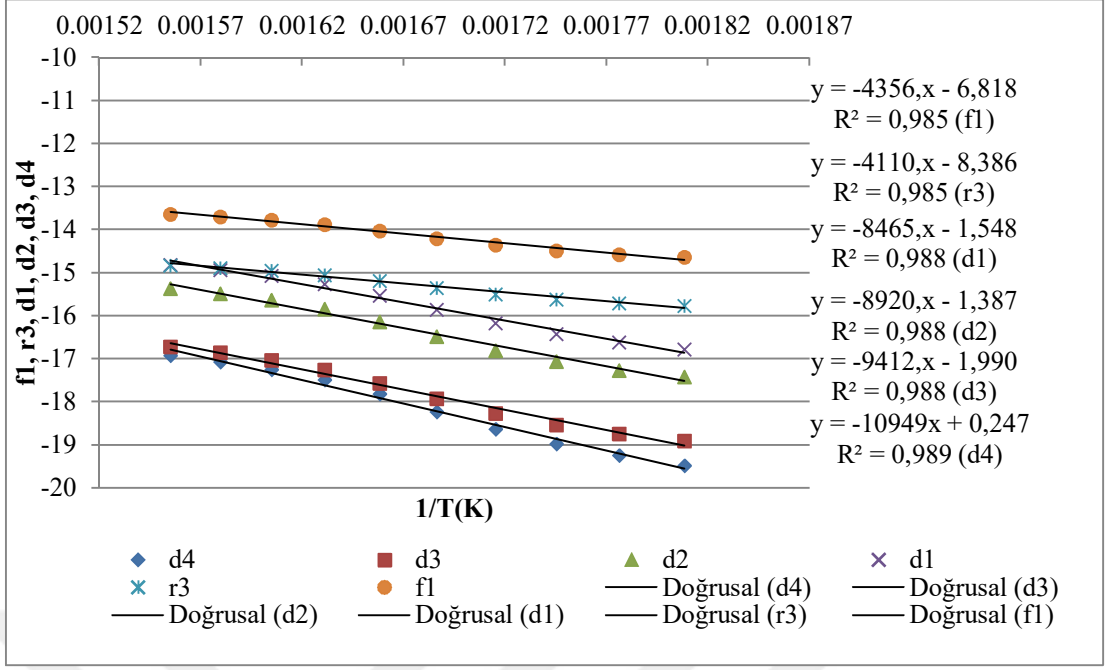
## Numune 2 – 30 °C/dk



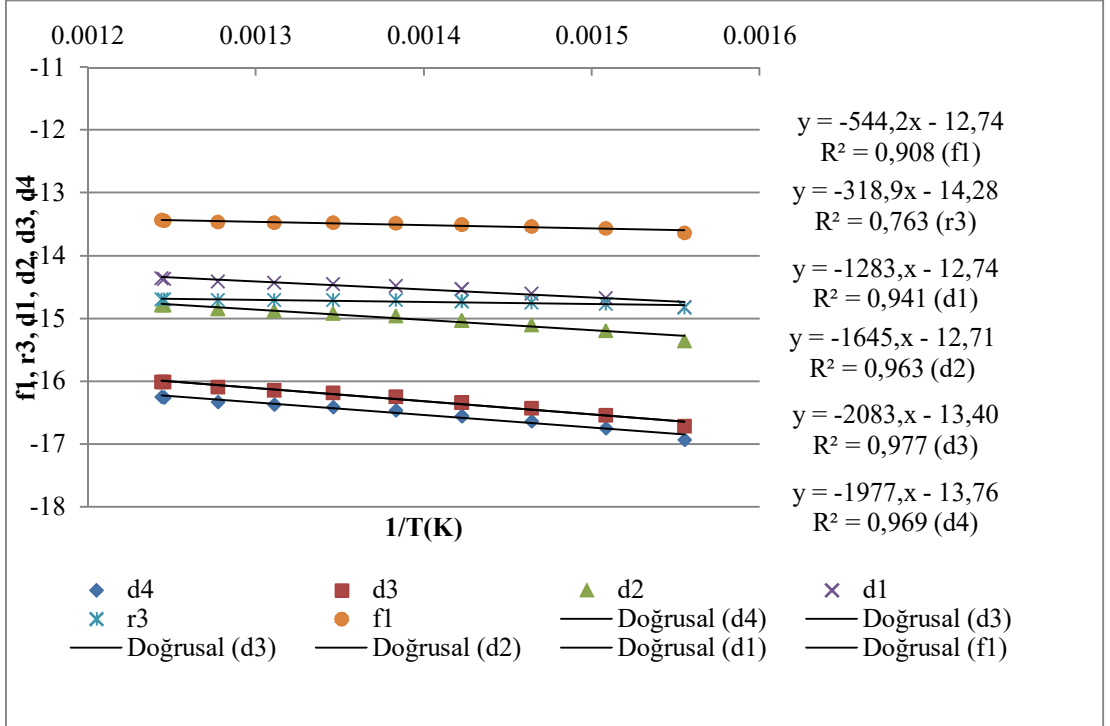
Şekil 5.18. 2. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında elde edilen termografları

Çizelge 5.9. Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 30 °C/dk ısıtma hızında)

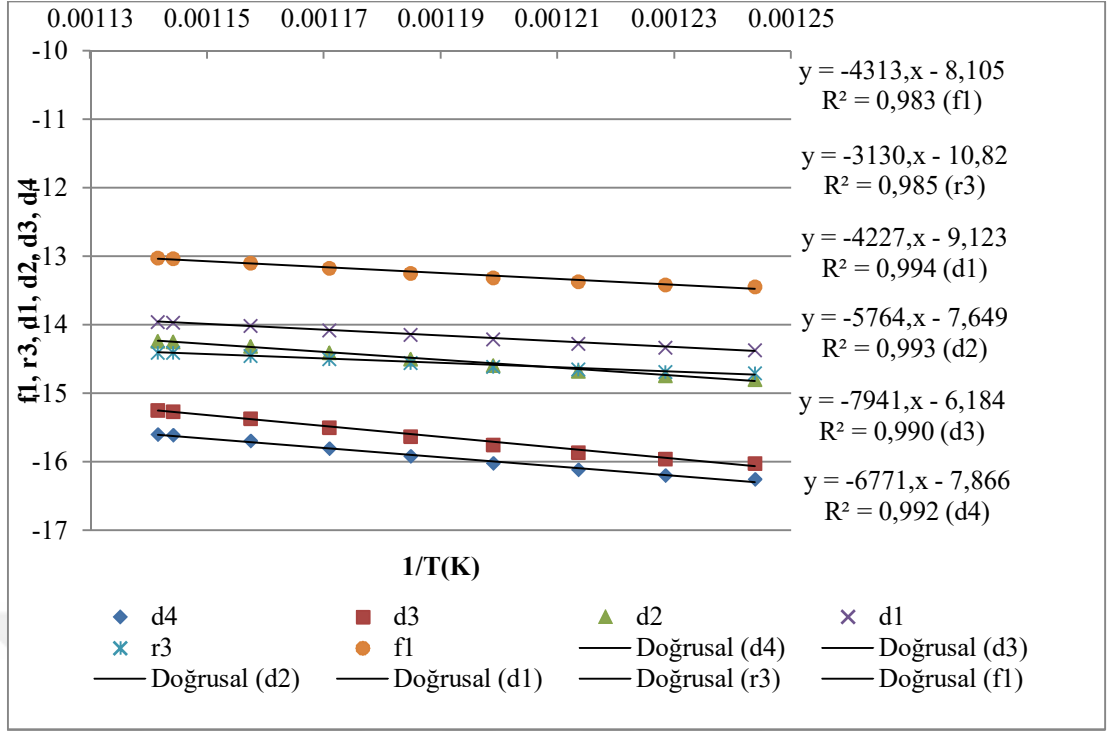
Bölgeler	Sıcaklık aralıkları (°C)	Sıcaklık farkları (°C)
Bölge I	30-120	90
Bölge II	280-370	90
Bölge III	370-531	161
Bölge IV	531-603	72
Bölge V	603-721	118



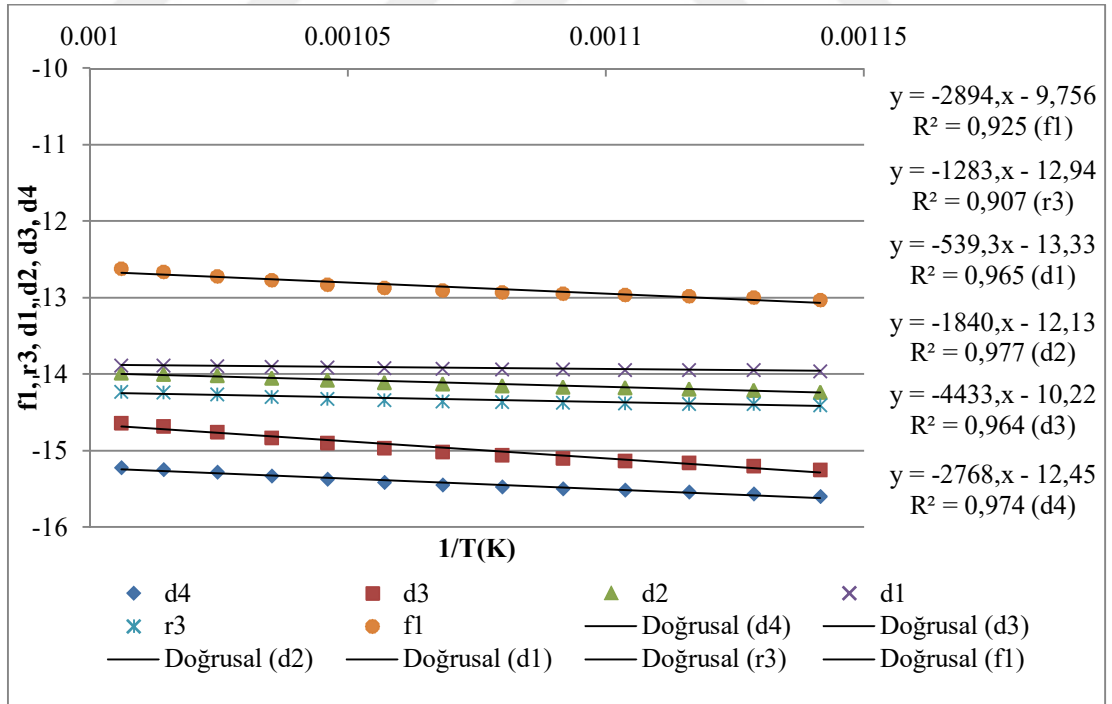
Şekil 5.19. 2. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2. bölge bulguları



Şekil 5.20. 2. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3. Bölge bulguları



Şekil 5.21. 2. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4. bölge bulguları



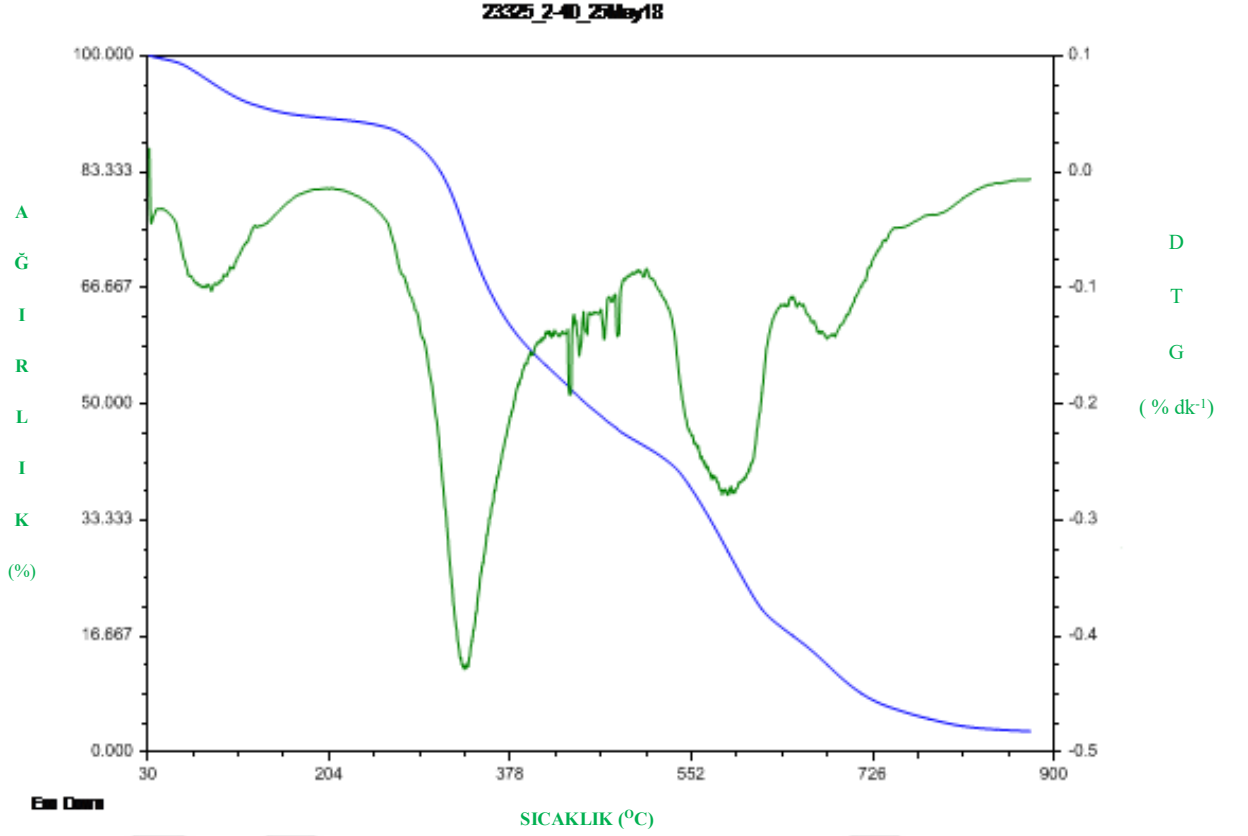
Şekil 5.22. 2. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 5. bölge bulguları

**Çizelge 5.10.** 2. numunenin 30 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular

Bölgeler	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (1/zaman)	Mekanizmalar
II	0,985	36,22	0,001089204	f1
	0,985	34,17	0,000226832	r3
	0,988	70,38	0,21246497	d1
	0,988	74,16	0,249604798	d2
	0,988	78,25	0,136523647	d3
	<b>0,989</b>	<b>91,03</b>	<b>1,280378932</b>	<b>d4*</b>
III	0,908	4,52	2,90799E-06	f1
	0,763	2,65	6,22811E-07	r3
	0,941	10,67	2,90799E-06	d1
	0,963	13,68	2,9966E-06	d2
	<b>0,977</b>	<b>17,32</b>	<b>1,50237E-06</b>	<b>d3*</b>
	0,969	16,44	1,04793E-06	d4
IV	0,983	35,86	0,000300482	f1
	0,985	26,02	1,98593E-05	r3
	<b>0,994</b>	<b>35,14</b>	<b>0,0001085</b>	<b>d1*</b>
	0,993	47,92	0,000474223	d2
	0,99	66,02	0,00205412	d3
	0,992	56,29	0,000381664	d4
V	0,925	24,06	5,75898E-05	f1
	0,907	10,67	2,38056E-06	r3
	0,965	4,48	1,61137E-06	d1
	<b>0,977</b>	<b>15,30</b>	<b>5,35401E-06</b>	<b>d2*</b>
	0,964	36,86	3,61998E-05	d3
	0,974	23,01	3,88702E-06	d4

\*En uygun mekanizma.

## Numune 2 – 40 °C/dk

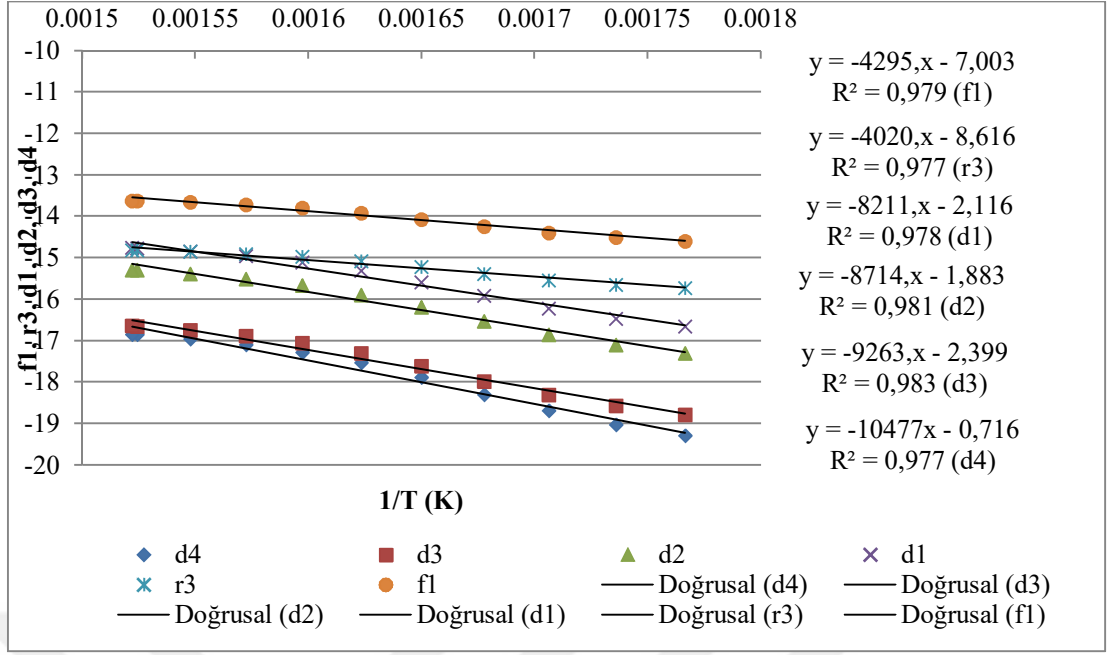


Şekil 5.23. 2. numunenin 40 °C /dk ısıtma hızında elde edilen termografları

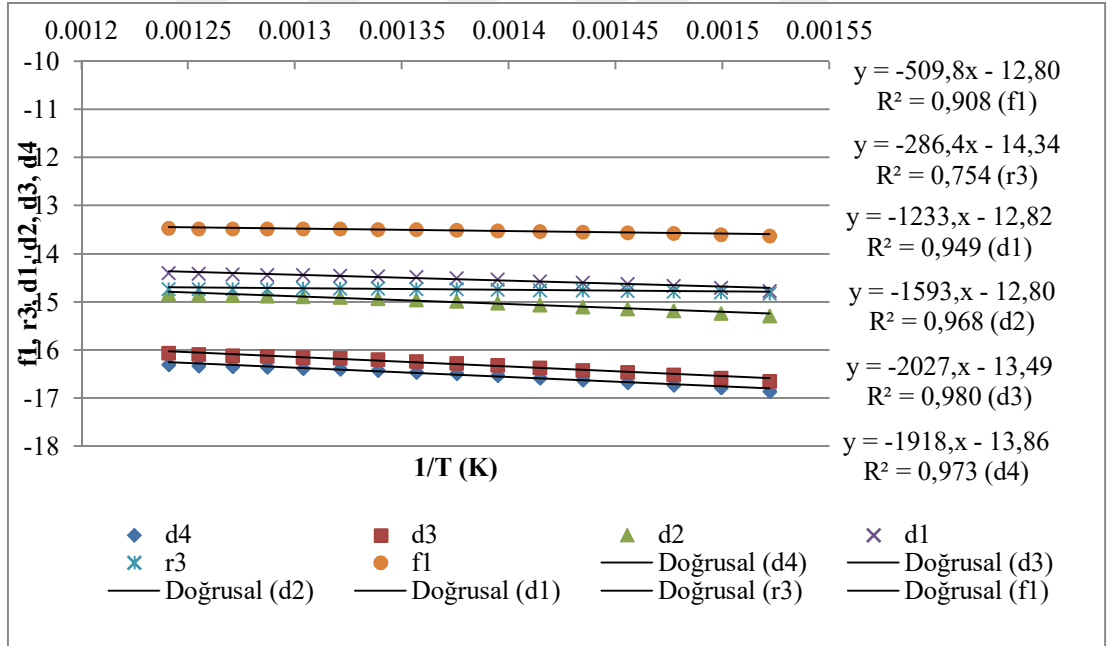
Çizelge 5.11. Isıl bozulmanın gerçekleştiği bölgelere ait sıcaklıklar (1. numune 40 °C/dk ısıtma hızında)

Bölgeler	Sıcaklık aralıkları (°C)	Sıcaklık farkları (°C)
Bölge I	30-120	90
Bölge II	293-384	91
Bölge III	384-533	149
Bölge IV	533-622	89
Bölge V	622-732	110

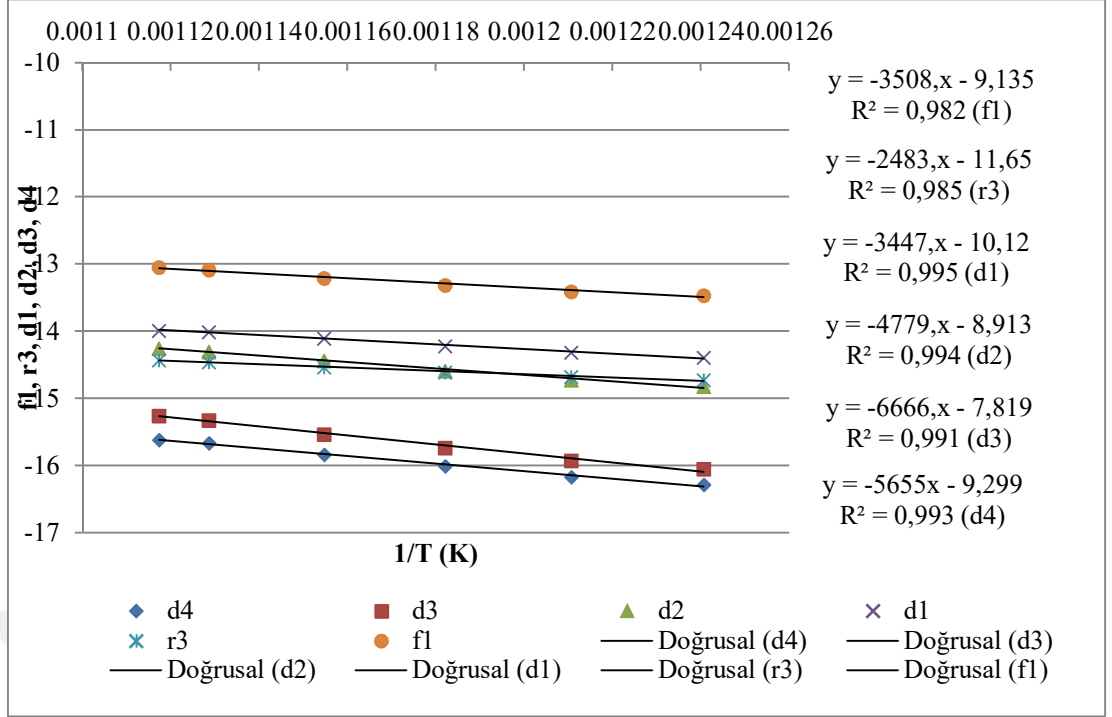




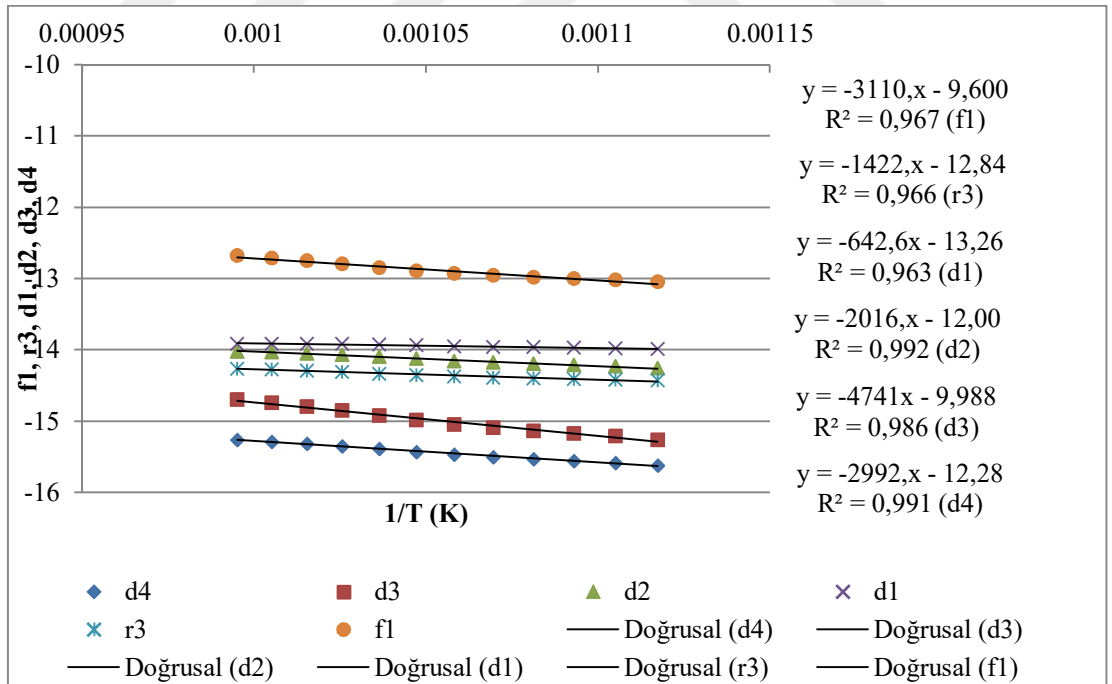
Şekil 5.24. 2. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 2. bölge bulguları



Şekil 5.25. 2. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 3. bölge bulguları



Şekil 5.26. 2. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 4. bölge bulguları



Şekil 5.27. 2. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait 5. bölge bulguları

**Çizelge 5.12.** 2. numunenin 40 °C/dk ısıtma hızında Coats- Redfern temelli mekanizma çalışmalarına ait bulgular

Bölgeler	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A (1/zaman)	Mekanizmalar
II	0,979	35,71	0,000905136	f1
	0,977	33,42	0,0001802	r3
	0,978	68,27	0,120351692	d1
	0,981	72,45	0,151952117	d2
	<b>0,983</b>	<b>77,01</b>	<b>0,090671166</b>	<b>d3*</b>
	0,977	87,11	0,488482112	d4
III	0,908	4,24	2,73853E-06	f1
	0,754	2,38	5,86519E-07	r3
	0,949	10,25	2,68427E-06	d1
	0,968	13,24	2,68427E-06	d2
	<b>0,98</b>	<b>16,85</b>	<b>1,37298E-06</b>	<b>d3*</b>
	0,973	15,95	9,48146E-07	d4
IV	0,982	29,17	0,000104034	f1
	0,985	20,64	8,6551E-06	r3
	<b>0,995</b>	<b>28,66</b>	<b>4,00095E-05</b>	<b>d1*</b>
	0,994	39,73	0,000133871	d2
	0,991	55,42	0,000400042	d3
	0,993	47,02	9,09795E-05	d4
V	0,967	25,86	6,73191E-05	f1
	0,966	11,82	2,63109E-06	r3
	0,963	5,34	1,72829E-06	d1
	<b>0,992</b>	<b>16,76</b>	<b>6,0978E-06</b>	<b>d2*</b>
	0,986	39,42	4,56589E-05	d3
	0,991	24,88	4,6078E-06	d4

\*En uygun mekanizma.

Günümüz ihtiyaçlarının büyük bir bölümünü karşılayan fosil enerji kaynaklarının yakın zamanda tükenecek olmaları ve çevreye verdikleri büyük çaptaki zararlar sebebi ile alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gelecek nesiller için önem kazanmaktadır. Bilindiği gibi güneş, rüzgar, hidrolik, dalga ve biyokütle en önemli yenilenebilir enerji kaynakları arasındadır. Biyokütle aynı zamanda stratejik bir enerji kaynağı da sayılmaktadır.

Deri endüstrisi atıklarından biri olan deri traşlama atıklarından krom (Cr<sup>+3</sup>) uzaklaştırılsa organik madde (azot, fosfor) içeriği açısından oldukça zengin olacağı için gübre olarak da kullanılabilir. Deri kazanım işlemleri için özel olarak üretilmiş makinelerde gerekli işlemler (Cr<sup>+3</sup> uzaklaştırılması vb.) uygulandıktan sonra tekrar deri geri kazanımı da mümkün olmaktadır. Bununla birlikte atık derilerden krom

(Cr<sup>+3</sup>) geri kazanımı işlemi de fizibilite sonuçlarına bakılarak ayrı bir araştırma konusu olarak ele alınabilir.

Bu çalışmada deri traşlama atıkları karbonize edilmiş ve elde edilen malzemenin termal özellikleri belirlenmiştir. Ham malzemenin termografları incelendiğinde; DTG'lere ait piklerin başlama ve bitiş noktaları göz önüne alındığında 4 farklı bölge gözlenmiştir. Birinci bölgenin nemden, ikinci bölgenin daha az kompleks moleküllerin oksidatif bozulmasından, üçüncü bölgenin kompleks maddelerin oksidatif bozulmasından ve dördüncü bölgenin ise örnekteki inorganik içeriğin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Coats-Redfern temelli mekanizma ile elde edilen kinetik sonuçlar değerlendirildiğinde difüzyon temelli mekanizmaların her üç ısıtma hızı için neredeyse tüm bölgelerde oksidatif bozunma sırasında en etkin mekanizma olduğu görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça alev alma, pik sıcaklıklarının ve son yanma sıcaklıklarının termografda sağa doğru yani yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Ayrıca elde edilen aktivasyon enerjilerinin ve frekans faktörünün de ısıtma hızında etkilendiği görülmektedir. Çünkü DTG eğrileri ısıtma rejimi ile doğrudan ilişkilidir. Karbonizasyon işlemine tabi tutulan numunelerin DTG'leri incelendiğinde ise 5 bölgenin varlığı görülmektedir. Sonuçlar Çizelge 5.13'de verilmiştir.

**Çizelge 5.13.** Ham ve karbonizasyon yapılmış malzemenin maksimum DTG değerleri

Malzeme	Isıtma Hız (°C/dakika)	Maksimum DTG Değeri		
		2. Bölge	4. Bölge	5. Bölge
Ham Malzeme	20	0.567	0.350	-
	30	0.640	0.360	-
	40	0.600	0.300	-
Karbonize Edilmiş Malzeme	20	0.350	0.375	0.150
	30	0.418	0.330	0.145
	40	0.450	0.250	0.150

Maksimum DTG incelendiğinde asıl oksidasyonun gerçekleştiği bölge olan 2. bölgede karbonizasyondan dolayı maksimum DTG değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu duruma karbonizasyonun etkisinden dolayı örneğin içindeki uçucu madde içeriğinin azalmasının neden olduğu düşünülmektedir. Karbonizasyonun etkisi aynı zamanda termogramlarındaki DTG eğrilerinde değişikliklere neden olmuştur. Ham numunelerin termogramlarında inorganik kısmın okside olduğu 4. bölgede karbonizasyondan sonra 2 pik oluşmuş ve malzemenin karbonizasyonuna paralel olarak maksimum DTG değerleri 4. ve 5. bölgelerde karbonize edilmiş malzemede düşüş göstermiştir.

Çizelge 5.14’de ham ve karbonize edilmiş malzemelerin bölgelere göre gerçekleşen kütle kayıpları verilmiştir.

**Çizelge 5.14.** Ham ve karbonize edilmiş deri traş atığının bölgelere göre kütle kayıpları

Malzeme	Isıtma Hız (°C/dakika)	Kütle Kayıpları (%)			
		2. Bölge	3. Bölge	4. Bölge	5. Bölge
Ham	20	28.8	20.4	30.0	-
Malzeme	30	30.0	15.0	25.0	-
	40	32.0	15.0	20.0	-
Karbonize Edilmiş Malzeme	20	25.0	15.0	35.0	15.0
	30	28.3	20.0	21.0	14.0
	40	15.0	20.0	24.0	9.0

Karbonize edilmiş malzemelerin 4. ve 5. bölgelerinde meydana gelen kütle kayıplarının oksidasyon ile artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Böylece malzemelerin karbonizasyon ile yakıt performansının iyileştiği sonucuna varılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Alshehri SM, Monshi MAS, Abd El-Salam NM, Mahfouz RM (2000) "Kinetics of the Thermal Decomposition of  $\gamma$ -irradiated Cobaltous Acetate", *Thermochimica Acta*, 363: (61-70).
- Apaydın O, Kurt U, Gonullu M (2009) "An Investigation on The treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation", *Global NEST Journal*, 11(4):(546-555).
- Bay B. (2005) Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Denz W (2009) "Türkiye' de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi", *Deri Sektörü Rehber Doküman*, Türkiye.
- EPA (1979), Development Document for Effluent Limitations Guidelines & Standards, Leather Tanning & Finishing Point Sources Category, EPA, 440/1 - 79/016.
- Erdem M (2005) "GEKA Denizli Deri İhtisas OSB Katı Atıkların Karakterizasyon ve Geri Kazanım Metodları Raporu"
- IULTCS (2013) International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Kom ve Deri Araştırma IUR-1, (5-6).
- Jacobs MH (1967) "Diffusion Processes", Springer, New York.
- Kapluhan E (2014) "Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme; Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu", *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30: (97-125).
- Kılıç Çanka F (2011) "Biyogaz, Önemi, Genel Durumu ve Türkiye'deki Yeri", *Mühendis ve Makine Dergisi*, 52(617): (94-106).
- Koçer Nacar N, Ünlü A (2007) Doğu Anadolu Bölgesinin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ.
- Liu S, Ye H, Zhou Y, He J, Jiang Z, Zhao J, Huang X (2006) "Study on flame-retardant mechanism of polycarbonate containing sulfonate-silsesquioxane-fluoro retardants by TGA and FTIR", *Polymer Degredation and Stability*, 91: (1808-1814).
- Olgun H, Doğru M, Howart C, (2000) "Katı Atıkların Enerji Dönüşümünde Kullanılması ve Gazlaştırıcılar", *Makine Mühendisleri Odası Yayınları, Tesisat Mühendisliği. Sayı 56: (42-59)*, İstanbul.
- Özçimen D. (2007) Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Özyurtkan ME (2006) Melez Kavağın Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Rodman DL, Carrington NA, Xue ZL (2006) “Conversion of Chromium(III) Propionate to Chromate(VI) by the Advanced Oxidation Process Pretreatment of a Biomimetic Complex for Metal Analysis”, Science Direct, 70: (668-675), Talanta.
- Topbaş M, Brohi A, Karaman M (1998) “Çevre Kirliliği”, TC Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara.
- TÜBİTAK (2013) Kamag Projesi El Kitabı, TÜBİTAK, 109G083,(44), Erzurum.
- Yalçın M (1996) Use of Activated Carbon Produced from Indigenous Raw Materials in Gold Metallurgy as an Alternative to Coconut Shell Carbons, The Middle East Technical University, Ankara.
- Yurdakul S (2015) “Determination Co-combustion Properties and Thermal Kinetics of Poultry Litter/Coal Blends Using Thermogravimetry”, Renewable Energy, 89: (215-2013).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** :Büşra KONCA

**Doğum Yeri ve Tarihi** : 05.08.1992

**Lisans Üniversite** : Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

**Y. Lisans Üniversite** : Abant İzzet Baysal Üniversitesi

**Elektronik posta** : busrakonca@gmail.com

**İletişim Adresi** :Çamlık mah. Şehit Burak Kurtuluş cad.  
No:98 Daire:3 Ümraniye/ İstanbul