



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

**BİR KENTSEL KATI ATIK TERMAL İŞLEME TESİSİNİN YAKIT
ÜRETİM VE ENERJİ VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

MERT KILINÇEL

**DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ETHEM TOKLU**

DÜZCE, 2018

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR KENTSEL KATI ATIK TERMAL İŞLEME TESİSİNİN YAKIT
ÜRETİM VE ENERJİ VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mert KILINÇEL tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Enstitü Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ethem TOKLU

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ethem TOKLU

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Suat SARIDEMİR

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Nedim SÖZBİR

Sakarya Üniversitesi

Doç. Dr. Kemal ERMİŞ

Sakarya Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 02/10/2018

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

02 Ekim 2018

Mert KILINÇEL

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği yardımdan dolayı danışman hocam Doç. Dr. Ethem TOKLU'ya teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında varlıklarından güç aldığım annem Fatma KILINÇEL, babam Atila KILINÇEL, ablam Meltem GÜRÜ'ye ve biricik yeğenlerim Ceren GÜRÜ ve Gülce GÜRÜ'ye sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tanıştığım günden bu yana hayatımın her aşamasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, daha da önemlisi acı tatlı her günümde bana destek olan ve hayatıma anlam katan kıymetli eşim ve hayat arkadaşım Özge KILINÇEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca varlığı ile bana sonsuz mutluluk ve sevinç veren, hayat ışığım biricik oğlum Gökalp KILINÇEL'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Gerek meslek hayatımda gerekse günlük telaşelerde her zaman yanımda olan, bana güç ve destek veren meslektaşım ve yol arkadaşım Yakup Okan ALPAY ve eşi Emel TÜRKER ALPAY'a minnetlerimi sunarım.

Tez çalışmamın birçok aşamasında beni yönlendirerek, akademik bilgi ve teknik desteğini sonuna kadar sunan Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye minnetlerimi sunarım.

Tez çalışmamda her türlü bilgi birikimi ve altyapı olanaklarını cömertçe paylaşarak en kritik anlarda desteğini esirgemeyen, Dr. Öğr. Üyesi Gökçen AKGÜL'e tüm samimiyetimle minnetlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam süresince her türlü desteğini eksik etmeyen, Doç.Dr. Hüsnü GERENGİ ve çalışma arkadaşları, Mesut YILDIZ, Mine KURTAY ve Ertuğrul KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Düzce Üniversitesi BAP-2016.06.06.405 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

02 Ekim 2018

Mert KILINÇEL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XII
KISALTMALAR.....	XIV
SİMGELER	XVI
ÖZET	XVII
ABSTRACT	XVIII
EXTENDED ABSTRACT.....	XIX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ.....	1
1.2. LİTERATÜRDE YER ALAN İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	2
2. KENTSEL KATI ATIK YÖNETİMİ	8
2.1. TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI	8
2.2. UYGULAMA VE KAPSAMI.....	10
2.2.1. Katı Atık Hiyerarşisi	10
2.2.1.1. Önleme	11
2.2.1.2. Azaltma	11
2.2.1.3. Yeniden Kullanma.....	12
2.2.1.4. Geri Dönüşüm.....	12
2.2.1.5. Kompostlama	12
2.2.1.6. Depolama.....	13
2.3. KKA TÜRKİYE İSTATİSTİK VERİLERİ.....	13
2.4. YASAL ÇERÇEVE	15
2.5. KKA OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ.....	16
2.5.1. KKA'ların Önlenmesinin Ekonomik Avantajları	17
2.5.2. KKA'ların Önlenmesinin Çevresel Avantajları.....	17
2.6. TOPLANMASI VE TAŞINMASI	18

3. KKA BERTARAF YÖNTEMLERİ.....	21
3.1. GERİ DÖNÜŞÜMÜ.....	21
3.2. DÜZENLİ DEPOLAMA YÖNTEMİ	22
3.2.1. Düzenli Depolama Sahası Tasarım Kriterleri.....	22
3.2.2. Depo Gazı Oluşumu ve Özellikleri.....	23
3.3. ISIL VE KİMYASAL BERTARAF YÖNTEMLERİ	23
3.3.1. Yakma	24
3.3.1.1. Yakma İşlemi ve Sistemleri	25
3.3.1.2. Atığın Yanabilirliği	26
3.3.1.3. Isı Geri Kazanım Sistemleri.....	26
3.3.2. Gazlaştırma	26
3.3.3. Piroliz	26
3.4. BİYOLOJİK BERTARAF YÖNTEMLERİ.....	27
3.4.1. Anaerobik Çürütme Prosesleri.....	27
3.4.2. Aerobik Kompostlaştırma.....	27
4. TERMAL BERTARAF YÖNTEMİ OLARAK PİROLİZ.....	28
4.1. PİROLİZE GİRİŞ.....	28
4.1.1. Piroliz İşleminin Termal ve Kimyasal İşlem Basamakları	29
4.2. PİROLİZ YÖNTEMLERİ.....	29
4.2.1. Yavaş Piroliz.....	30
4.2.2. Geleneksel Piroliz.....	30
4.2.3. Hızlı Piroliz.....	30
4.3. PİROLİZ REAKTÖR ÇEŞİTLERİ.....	30
4.3.1. Sabit Yataklı Reaktör	31
4.3.2. Döner Yataklı Reaktör	32
4.3.3. Akışkan Yataklı Reaktör	32
4.3.4. Borusal Şekilli Reaktörler.....	33
4.3.5. Diğer Piroliz Reaktörleri ve Teknolojileri.....	34
4.4. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER	35
4.4.1. Hammadde Fiziksel Özellikleri ve Ayrıştırma.....	35
4.4.2. Isıtma Hızı, İşlem Sıcaklık ve Basıncı	35
4.4.3. Nem İçeriği	37
4.4.4. İşlem Süresi	37

4.4.5. Katalizör	38
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
5.1. DENEYSEL DÜZENEGİN KURULUMU.....	39
5.1.1. Döner Yataklı Piroliz Reaktörü.....	39
5.1.2. Döner Yataklı Laboratuvar Ölçekli (DYLÖ) Piroliz Reaktörü	45
5.1.3. Sabit Yataklı Piroliz Reaktörü	47
5.2. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN PLANLANMASI	50
5.2.1. KKA Menülerinin Hazırlanması.....	50
5.2.2. Katalizörlerin Hazırlanması	55
5.2.3. Menülerin Analizi	56
5.2.3.1. Kalorifik Değer Analizi.....	56
5.2.3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy	56
5.2.4. Katalizörlerin Analizi	57
5.2.4.1. Nem Tayini.....	57
5.2.4.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy	57
5.2.4.3. SEM/EDS	57
5.2.4.4. Brunauer–Emmett–Teller	57
5.2.4.5. X-ray Fluorescence Spektroskopisi	58
5.2.5. Piroliz Sonrası Katı Kalıntıların Analizi	58
5.2.5.1. Kalorifik Değer Analizi.....	58
5.2.5.2. SEM/EDS	58
5.2.5.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy	59
5.2.5.4. X-ray Fluorescence Spektroskopisi	59
5.2.6. Piroliz Sonrası Sıvı Ürünlerin Analizi	59
5.2.6.1. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi.....	59
5.2.6.2. Kalorifik Değer Analizi.....	59
5.2.6.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy	60
6. SONUÇLAR	61
6.1. PİROLİZ İŞLEMİNDEN ELDE EDİLEN SON ÜRÜNLER.....	61
6.1.1. Sabit Yataklı Ünite Son Ürünleri	61
6.1.2. Döner Yataklı Ünite Son Ürünleri	62
6.2. PİROLİZ ÜNİTELERİNİN ISINMA PERFORMANSI	63
6.2.1. Sabit Yataklı Ünite	63

6.2.2. Döner Yataklı Ünite.....	64
6.3. XRF ANALİZ SONUÇLARI.....	65
6.3.1. Katalizörlerin Analizleri	65
6.3.2. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizleri.....	67
6.4. FT-IR ANALİZ SONUÇLARI	70
6.4.1. Menü Bileşenlerinin Analizi.....	70
6.4.2. Katalizörlerin Analizi	74
6.4.3. Sabit Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi	75
6.4.4. Sabit Yataklı Üniteden Elde Edilen Piroliz Yağı Analizi.....	76
6.4.5. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi.....	76
6.4.6. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Piroliz Yağı Analizi	77
6.5. SEM-EDS ANALİZ SONUÇLARI	79
6.5.1. Katalizörlerin Analizi	79
6.5.2. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi.....	87
6.5.3. Sabit Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi	96
6.6. BRUNAUER–EMMETT–TELLER ANALİZ SONUÇLARI.....	106
6.7. GC-MS ANALİZ SONUÇLARI.....	108
6.8. KALORİFİK DEĞER SONUÇLARI.....	112
6.9. ENERJİ VERİMLİLİĞİ VE MALİYET ANALİZİ	116
6.9.1. Sabit Yataklı Sistemin Isıl ve Proses Verimliliği Analizleri.....	117
6.9.2. Sabit Yataklı Sistemin Maliyet Analizi.....	120
6.9.3. Döner Yataklı Sistemin Isıl ve Proses Verimliliği Analizleri.....	121
6.9.4. Döner Yataklı Sistemin Maliyet Analizi	125
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	126
8. KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	138

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Entegre katı atık yönetimi akış diyagramı [24].	9
Şekil 2.2. Katı atık yönetim hiyerarşisi [28].	11
Şekil 2.3. Atık bertaraf yöntemleri ve miktarı [31].	14
Şekil 3.1. Bir düzenli depolama sahasının kesit görüntüsü [38].	23
Şekil 4.1. Sabit yataklı piroliz sistemi [63].	31
Şekil 4.2. Döner yataklı piroliz sistemi [63].	32
Şekil 4.3. Akışkan yataklı piroliz sistemi [63].	33
Şekil 4.4. Borusal şekilli piroliz reaktörü [63].	34
Şekil 4.5. Entegre piroliz sistemi [63].	35
Şekil 5.1. Kurutma ünitesi üç boyutlu görünümü.	40
Şekil 5.2. Kırıcı ünitenin üç boyutlu tasarımı.	41
Şekil 5.3. Dokunmatik ekranlı kontrol paneli.	42
Şekil 5.4. Piroliz ünitesinin üç boyutlu tasarımı.	42
Şekil 5.5. Döner yataklı endüstriyel ölçekli piroliz sistemi şematik diyagramı.	44
Şekil 5.6. Kurutucu ve piroliz ünitelerinin montajlanmış yerleşimi.	45
Şekil 5.7. Döner yataklı piroliz reaktörünün şematik görünümü.	46
Şekil 5.8. Deneysel düzeneğin üç boyutlu tasarımı.	48
Şekil 5.9. Deneysel düzeneği oluşturan bileşenler (mm).	48
Şekil 5.10. Deneysel düzeneğinin şematik görünümü.	49
Şekil 5.11. Deneysel çalışmayı özetleyen şematik diyagram.	51
Şekil 5.12. Menülerinin içerdiği bileşenler ve katalizör oranları.	54
Şekil 5.13. DM Menülerinin içerdiği bileşenler ve katalizör oranları.	54
Şekil 5.14. Katalizör olarak kullanılan sepiyolit numunelerinin resimleri.	56
Şekil 5.15. Katalizör olarak kullanılan boksit numunelerinin resimleri.	56
Şekil 6.1. Menülerden elde edilen son ürünlerin kütleli yüzdeleri.	61
Şekil 6.2. Menülerden elde edilen son ürünlerin kütleli yüzdeleri.	63
Şekil 6.3. Menülere ait ısınma eğrileri.	64
Şekil 6.4. Menülere ait ısınma eğrileri.	64
Şekil 6.5. PP numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	71
Şekil 6.6. PC numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	71
Şekil 6.7. HDPE numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	71
Şekil 6.8. LDPE numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	72
Şekil 6.9. Mukavva numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	72
Şekil 6.10. Kağıt numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	72
Şekil 6.11. Ahşap numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	73
Şekil 6.12. Tekstil numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	73
Şekil 6.13. Polimerlerin birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.	73
Şekil 6.14. Sepiyolit numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	74
Şekil 6.15. Boksit numunelerinin FT-IR spektrometreleri.	75
Şekil 6.16. Katı kalıntıların birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.	75
Şekil 6.17. Piroliz yağlarının birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.	76

Şekil 6.18. Katı kalıntıların birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.	77
Şekil 6.19. Piroliz yağlarının birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.....	78
Şekil 6.20. Aktifleşmemiş boksit EDS spektroskopisi.	81
Şekil 6.21. Aktif boksit EDS spektroskopisi.	82
Şekil 6.22. Aktifleşmemiş sepiyolit EDS spektroskopisi.	83
Şekil 6.23. Aktif sepiyolit EDS spektroskopisi.	84
Şekil 6.24. Aktifleşmemiş boksit SEM görüntüsü.....	85
Şekil 6.25. Aktif boksit SEM görüntüsü.....	85
Şekil 6.26. Aktifleşmemiş sepiyolit SEM görüntüsü.....	86
Şekil 6.27. Aktif sepiyolit SEM görüntüsü.....	86
Şekil 6.28. DM-1 EDS spektroskopisi.....	87
Şekil 6.29. DM-2 EDS spektroskopisi.....	88
Şekil 6.30. DMS-1 EDS spektroskopisi.....	89
Şekil 6.31. DMS-2 EDS spektroskopisi.....	90
Şekil 6.32. DMB-1 EDS spektroskopisi.	91
Şekil 6.33. DMB-2 EDS spektroskopisi.	92
Şekil 6.34. DM-1 SEM görüntüsü.	93
Şekil 6.35. DM-2 SEM görüntüsü.	93
Şekil 6.36. DMS-1 SEM görüntüsü.	94
Şekil 6.37. DMS-2 SEM görüntüsü.	94
Şekil 6.38. DMB-1 SEM görüntüsü.....	95
Şekil 6.39. DMB-2 SEM görüntüsü.....	95
Şekil 6.40. M-1 EDS spektroskopisi.....	96
Şekil 6.41. M-2 EDS spektroskopisi.....	97
Şekil 6.42. MS-1 EDS spektroskopisi.	98
Şekil 6.43. MS-2 EDS spektroskopisi.	99
Şekil 6.44. MB-1 EDS spektroskopisi.....	100
Şekil 6.45. MB-2 EDS spektroskopisi.....	101
Şekil 6.46. M-1 SEM görüntüsü.	102
Şekil 6.47. M-2 SEM görüntüsü.	102
Şekil 6.48. MS-1 SEM görüntüsü.....	103
Şekil 6.49. MB-1 SEM görüntüsü.	103
Şekil 6.50. MS-2 SEM görüntüsü.....	104
Şekil 6.51. MB-2 SEM görüntüsü.	104
Şekil 6.52. Döner yataklı üniteden elde edilen EDS verileri.....	105
Şekil 6.53. Sabit yataklı üniteden elde edilen EDS verileri.....	105
Şekil 6.54. M-1 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.	109
Şekil 6.55. M-2 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.	109
Şekil 6.56. MS-1 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.....	109
Şekil 6.57. MS-2 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.....	110
Şekil 6.58. MB-1 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları..	110
Şekil 6.59. MB-2 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.	110
Şekil 6.60. Son ürünlerin ısı değer karşılaştırması.	114
Şekil 6.61. Piroliz öncesi ve sonrası toplam ısı değerler.	116
Şekil 6.62. Piroliz sonunda ısı değerlerdeki yüzde artışlar.....	116
Şekil 6.63. Sistemde gerçekleşen enerji akışı.....	121
Şekil 6.64. Isıl verimlilik karşılaştırması.	124
Şekil 6.65. Proses verimliliği karşılaştırması.....	125

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Belediye atık göstergeleri [31].	13
Çizelge 2.2. Atık bertaraf ve geri kazanım tesisleri [32].	15
Çizelge 2.3. ÇGYM'nin yürürlükte olan atık kontrol yönetmelikleri [35].	15
Çizelge 2.4. Geri kazanım hedefleri [36].	16
Çizelge 2.5. KKA önleme yöntemleri [38].	18
Çizelge 2.6. Toplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [40].	20
Çizelge 3.1. Geri kazanılmış atıkların kullanım alanları [41].	21
Çizelge 3.2. Isıl bozundurma işlem sonrası ısıl ve son ürün özellikleri [27].	24
Çizelge 4.1. Piroliz yöntemlerinin uygulama sıcaklıkları ve son ürünleri [57].	30
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen singaz özellikleri [81].	36
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklar için gaz ürün içerik yüzdeleri [61].	36
Çizelge 5.1. Piroliz ünitesinin bileşenler listesi.	43
Çizelge 5.2. Menüleri oluşturan hammaddelerin fiziksel özellikleri.	52
Çizelge 5.3. Menülerdeki hammaddelerin kütlece yüzde bileşenleri	53
Çizelge 6.1. Piroliz son ürün fazlarının yüzde dağılımı.	62
Çizelge 6.2. Piroliz son ürün fazlarının yüzde dağılımı.	63
Çizelge 6.3. Sepiyolit numunelerinin XRF sonuçları.	66
Çizelge 6.4. Boksit numunelerinin XRF sonuçları.	66
Çizelge 6.5. M-1 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.	67
Çizelge 6.6. M-2 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.	67
Çizelge 6.7. MS-1 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.	68
Çizelge 6.8. MS-2 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.	68
Çizelge 6.9. MB-1 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.	69
Çizelge 6.10. MB-2 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.	69
Çizelge 6.11. Polimer numunelerinin fonksiyonel grupları.	74
Çizelge 6.12. Boksit numunelerinin fonksiyonel grupları.	75
Çizelge 6.13. Piroliz yağı numunelerinin fonksiyonel grupları.	76
Çizelge 6.14. Katı kalıntı numunelerinin fonksiyonel grupları.	77
Çizelge 6.15. Piroliz yağı numunelerinin fonksiyonel grupları.	78
Çizelge 6.16. Aktifleşmemiş boksit EDS-Element spektroskopisi.	81
Çizelge 6.17. Aktif boksit EDS-Element spektroskopisi.	82
Çizelge 6.18. Aktifleşmemiş sepiyolit EDS-Element spektroskopisi.	83
Çizelge 6.19. Aktif sepiyolit EDS-Element spektroskopisi.	84
Çizelge 6.20. DM-1 EDS-Element spektroskopisi.	87
Çizelge 6.21. DM-2 EDS-Element spektroskopisi.	88
Çizelge 6.22. DMS-1 EDS-Element spektroskopisi.	89
Çizelge 6.23. DMS-2 EDS-Element spektroskopisi.	90
Çizelge 6.24. DMB-1 EDS-Element spektroskopisi.	91
Çizelge 6.25. DMB-2 EDS-Element spektroskopisi.	92
Çizelge 6.26. M-1 EDS-Element spektroskopisi.	96
Çizelge 6.27. M-2 EDS-Element spektroskopisi.	97

Çizelge 6.28. MS-1 EDS-Element spektroskopisi.....	98
Çizelge 6.29. MS-2 EDS-Element spektroskopisi.....	99
Çizelge 6.30. MB-1 EDS-Element spektroskopisi.	100
Çizelge 6.31. MB-2 EDS-Element spektroskopisi.	101
Çizelge 6.32. BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.....	107
Çizelge 6.33. M-1 grubu menülerin GC-MS kütüphane taraması.....	111
Çizelge 6.34. M-2 grubu menülerin GC-MS kütüphane taraması.....	111
Çizelge 6.35. Numunelerin üst ısıl değerleri.	112
Çizelge 6.36. Son ürünlerin üst ısıl değerleri.....	113
Çizelge 6.37. Literatürde yer alan bazı ısıl değerler.	115
Çizelge 6.38. Sabit yataklı sistemin ısıl verim analizi sonuçları.	119
Çizelge 6.39. Sabit yataklı sistemin proses verim analizi sonuçları.	120
Çizelge 6.40. Sabit yataklı sistemin maliyet analizi sonuçları	120
Çizelge 6.41. Döner yataklı sistemin ısıl verim analizi sonuçları.	123
Çizelge 6.42. Döner yataklı sistemin proses verim analizi sonuçları.	124
Çizelge 6.43. Döner yataklı sistemin maliyet analizi sonuçları.....	125



KISALTMALAR

A4	80 gr/m ³ A4 kâğıt
AP	Ahşap parça
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Talaş atıklar
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Yüzey alanı ölçümü)
Bt	Boksit
Çar	Piroliz son ürünlerinden katı kalıntılar
ÇGYM	Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü
DM1	Selüloz ağırlıklı döner yataklı ünite de kullanılan menü
DM2	Polimer ağırlıklı döner yataklı ünite de kullanılan menü
DMB1	DM1 menüsüne %15 boksit katalizörü eklenerek hazırlanan ve döner yataklı ünite de kullanılan menü
DMB2	DM2 menüsüne %15 boksit katalizörü eklenerek hazırlanan ve döner yataklı ünite de kullanılan menü
DMS1	DM1 menüsüne %15 sepiyolit katalizörü eklenerek hazırlanan ve döner yataklı ünite de kullanılan menü
DMS2	DM2 menüsüne %15 sepiyolit katalizörü eklenerek hazırlanan ve döner yataklı ünite de kullanılan menü
EDS	Energy dispersive X ray spectroscopy
EPA	Avrupa Çevre Ajansı
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
IR	Infrared (Kızılötesi)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KKA	Kentsel katı atık
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı
M1	Selüloz ağırlıklı sabit yataklı ünite de kullanılan menü
M2	Polimer ağırlıklı sabit yataklı ünite de kullanılan menü
MB1	M1 menüsüne %15 boksit katalizörü eklenerek hazırlanan ve sabit yataklı ünite de kullanılan menü
MB2	M2 menüsüne %15 boksit katalizörü eklenerek hazırlanan ve sabit yataklı ünite de kullanılan menü
Mkv	Mukavva
MPW	Kentsel plastik atık (Municipal Plastic Waste)
MS1	M1 menüsüne %15 sepiyolit katalizörü eklenerek hazırlanan ve sabit yataklı ünite de kullanılan menü
MS2	M2 menüsüne %15 sepiyolit katalizörü eklenerek hazırlanan ve sabit yataklı ünite de kullanılan menü
MSW	Kentsel katı atık (Municipal Solid Waste)
P2	Kirliliğin Önlenmesi (Pollution prevention)
PC	Polikarbonat

PP	Polipropilen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
St	Sepiyolit
Tar	Piroliz son ürünlerinden sıvı ürünleri ifade etmektedir.
TC	Termokupl
TGA	Termogravimetrik analiz
Tİ	Termal işleme
Tkstl	%100 pamuk havlu
TP	Thermal processing
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
VOC	Uçucu organik bileşikler
XRF	X-Ray Fluorescence



SİMGELER

bar	Barometrik basınç
cm ⁻¹	Dalga boyu
C _p	Özgül ısı
dk	Dakika
g	Gram
h	Birim kütleyle ait ısı değer (MJ/kg)
H	Toplam kütleyle ait ısı değer (MJ)
h _{LPG}	LPG'ye ait ısı değer (kcal/m ³)
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
L	Litre
mA	Miliamper
MJ	Megajoule
mL	Mililitre
MW	Megawatt
nm	Nanometre
pH	Asitlik-bazlık ölçüsü
rpm	Revolutions per minute (devir)
s	Saniye
sa	Saat
α	Isı transfer sabiti
ρ	Özgül ağırlık
η	Enerji verimi
ΔT	Sıcaklık artış hızı (°C/dk)
ΔT	Sıcaklık farkı (°C)
°C	Santigrat derece
μm	Mikrometre
Ø	Çap
ø	Nem muhtevası

ÖZET

BİR KENTSEL KATI ATIK TERMAL İŞLEME TESİSİNİN GAZ ÜRETİM VE ENERJİ VERİMLİLİĞİNİN ARTIRILMASI

Mert KILINÇEL

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ethem TOKLU

Ekim 2018, 137 sayfa

Fosil ve yeraltı kaynaklarının hızlı bir biçimde tükenmesi içinde bulunduğumuz yüzyılın kaçınılmaz bir gerçeği olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu hızlı tüketim ülkemizde ve dünyada alternatif enerji arayışlarını kaçınılmaz hale getirmektedir. Bu arayış bilim insanlarını çeşitli enerji kaynaklarını yeni teknolojiler üreterek kullanmaya teşvik etmektedir. Bunun yanında geçmişten günümüze kadar, insanoğlunun doğası sebebiyle düzenli bir tüketim yapması sonucu, büyük ve engellenemeyen bir atık oluşumu ve birikimini beraberinde getirmektedir. Bu atıkların termal yöntemler ile bertarafının sağlanması ise, enerji kaynağı arayışına bir alternatif olarak kendini göstermektedir. Termal işleme (Tİ) yöntemlerinden birisi olan piroliz işleminin gerçekleştirildiği bu çalışmada, piroliz teknolojisi olaraksabit yataklı ve döner yataklı iki ayrı sistem kullanılmıştır. Çalışmada öncelikle kentsel katı atıkları (KKA) oluşturan temel bileşenler belirli oranlarda karıştırılarak farklı menüler elde edilmiştir. Bir sonraki adımda menülere ısı aktif katalizörler (sepiyolit ve boksit) eklenmiştir. Eklenen katalizörlerin piroliz işlemi sonucunda elde edilen son ürünlerin nitelik ve niceliklerine olan etkisi deneysel olarak araştırılmıştır. Elde edilen katı ve sıvı son ürünlerinin ısı değer tayinleri kalorimetre bombasında hesaplanmıştır. Bu sayede her iki sistemin ısıl verimlilikleri ve proses verimlilikleri hesaplanmıştır. Ayrıca farklı oranlarda eklenen polimer ve selüloz içerikli malzemelerin, piroliz işlemi son ürünleri üzerine etkileri de gözlemlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Enerji analizi, Katalizör, Piroliz.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF FUEL PRODUCTION AND ENERGY EFFICIENCY OF A MUNICIPAL SOLID WASTE THERMAL PROCESSING PLANT

Mert KILINÇEL

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical
Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

October 2018, 137 pages

The rapid depletion of fossil and underground resources is one of the main issues of the century. This rapid consumption makes the search for alternative energy crucial in our country and the world. This search encourages scientists to use different sources of energy by using and developing different technologies. Besides, from past to present, due to the results of a regular consumption of human, it brings with a large and unavoidable waste generation and accumulation. Disposal of these wastes by thermal methods provides an alternative solution to the search for energy sources. In this study, a rotary kiln pyrolysis reactor and a fixed bed pyrolysis reactor used as the thermal treatment method. First, the basic constituents of municipal solid waste (MSW) were mixed at certain ratios and different menus were obtained. In the next step thermally active catalysts (sepiolite and bauxite) were added to these menus. Thus the effect of catalysis on qualities and quantities of final products of pyrolysis was experimentally investigated. The calorific values of the end products (for solid and liquid phases) were calculated with a bomb calorimeter. Thermal and process efficiency analysis were performed depending on the calorific values of the end products. Besides the effect of different ratios of polymer and cellulose on final products of pyrolysis process is observed.

Keywords: Catalyst, Energy analysis, Pyrolysis.

EXTENDED ABSTRACT

INVESTIGATION OF FUEL PRODUCTION AND ENERGY EFFICIENCY OF A MUNICIPAL SOLID WASTE THERMAL PROCESSING PLANT

Mert KILINÇEL

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical

Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

October 2018, 137 pages

1. INTRODUCTION

The fact that the depletion of the non-renewable energy sources (fossil and underground resources), makes the search for new sources of energy extremely important in all over the world. Besides, from past to present, due to the results of the consumption originating from human nature, unavoidable waste generation and accumulation emerge as a big problem. The disposal of these wastes by thermal methods provides an alternative solution to the elimination of wastes.

In this study, a rotary kiln pyrolysis reactor and a fixed bed pyrolysis reactor used as the thermal treatment method. First, the basic constituents of municipal solid waste (MSW) were mixed at certain ratios and different menus were obtained. In the next step thermally active catalysts (sepiolite and bauxite) were added to these menus. Thus the effect of catalysis on qualities and quantities of final products of pyrolysis was experimentally investigated. The calorific values of the end products (for solid and liquid phases) were calculated with a bomb calorimeter. Thermal and process efficiency analysis were performed depending on the calorific values of the end products. Besides the effect of different ratios of polymer and cellulose on final products of pyrolysis process is observed.

The end products have different properties depending on various parameters like operating temperature, heating rate, operating pressure, material type (organic, inorganic etc.), the type, amount and flow rate of catalyst. Effect of the usage of the two different catalysts on pyrolysis products were examined.

2. MATERIAL AND METHODS

In this study, a laboratory-scale, fixed bed pyrolysis unit was designed and manufactured. The inner cylinder, which constitutes the working volume of the unit, consists of sheet material of 114 mm diameter and 150 mm height and 7 mm thickness. Besides, a 114 mm stainless cap was welded the top and bottom of the cylinder. In order to open and close feeding section of the unit, the upper cap was drilled at a diameter of 60 mm and a stainless steel coupling of the same diameter was welded. After that the connection was made with stainless steel with a stainless sleeve coupling nipple of the same size. In order to supply nitrogen (inert gas) to the system, a 5 mm diameter cylindrical pipe extending from the nipple to the base of the unit was added. The extension of the pipe to the bottom of the unit was also made in order to ensure the inert atmosphere in the whole unit. A manometer has been added to the upper part of the system to measure the instantaneous pressure values. A K-Type thermocouple connection was made for the instant observation of the temperature values during the process. Small-sized Lpg- fed burner was employed as heating unit of the system. In order to eliminate the heat loss caused by the ambient temperature during the tests, the outer surfaces of the device were wrapped with 25 mm thick ceramic blanket to form two layers. Then 0,5 mm stainless 304 quality stainless steel sheet was covered. A 10 liters nitrogen tube was used for the inert gas in the experiments. The nitrogen gas was supplied from the beginning to the end of the process with a flow rate of 20 ml / min and the system was not closed until it was completely cooled. The reason why the nitrogen gas is left open from the beginning to the end of the process is the trapping of the oxygen which may come out as a result of possible reactions.

In addition to the fixed bed reactor, a rotary kiln pyrolysis reactor was used in the study. The specimen were chosen from the raw materials that generates the MSW. Raw materials contained in the MSW can variate depending on many parameters such as geographical location, climatic cover, people's standard of living and quality. In this study the materials were obtained directly from manufacturers in Turkey. These materials were mixed at certain ratios and different menus were created. Besides, catalysts (15% sepiolite and 15% bauxite) were added to these menus and six different menu groups were studied.

Various analyzes have been carried out to determine the qualities and quantities of the

both samples prepared for use in experimental studies and the final products obtained at the end of the processes. These analyzes include; GC-MS analysis, SEM imaging, EDS spectroscopy, BET surface area measurement, XRF analysis, calorific value detection, pre-treatment and post-treatment weighing.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

According to the mass percentages of solid, liquid and gaseous products, it was seen that the polymer-weighted menus had higher solid residue and gaseous product amounts. However, in other menus with catalysts, it was observed that the use of sepiolite increases the amount of liquid and gas products in the cellulose-weighted menu, while reducing the amount of solid residue.

On the other hand, when using bauxite as a catalyst in cellulose-weighted menu, it was observed that the amount of solid residue and gaseous product was higher, while a amount of liquid product was lower.

It has been observed that in polymer-weighted menus, the use of sepiolite increases the amounts of solid and liquid products, resulting in a reduction in the amount of gas product. Besides, in the case of using bauxite as a catalyst in polymer-weighted menus it was observed that the amount of solid residue was increased while the amount of liquid and gas products was decreased.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

Depending on the results, it is suggested that currently used disposal methods can be more efficient for MSW, in the world and our country. These methods are predicted to be more efficient if the wastes are classified.

In addition, it is thought that product formation for the industry can be achieved in the use of catalysts in accordance with the quality and quantity of the products to be obtained. On the other hand, it is considered that the fuels obtained may be another preference because they are free from sulfur derivatives. It is also expected that waste oil will be evaluated and contribute to the formation of high added value products such as fuel and electricity in the energy industry.

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Günümüzde birçok farklı proses kullanılarak yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji miktarında hatırı sayılır bir artış olmasına rağmen, fosil yakıtların kullanımı ile enerji üretimi halen yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu hızlı tüketim sonunda sınırlı rezervlere sahip olan fosil yakıtların tükenme riski tüm dünyada yeni alternatif arayışlarını kaçınılmaz hale getirmektedir. Bu arayışa bir alternatif ise zaten atık halde bulunan ve biyolojik ve kimyasal yapısı olarak yoğun enerji deposu olan, kentsel katı atık (KKA) bertarafı sadece ülkemizde değil, tüm dünyada büyük ilgi odağı olarak kendini göstermektedir.

Diğer taraftan yeryüzünde her geçen gün artan nüfus ve buna bağlı olarak hızlı bir artış gösteren tüketim artışı beraberinde KKA birikimine yol açmaktadır. Gün geçtikçe artan katı atıkların bertarafı tüm dünyada çözülmesi gereken büyük sorunlardan biri olarak kendini göstermektedir. Bulunduğu konuma göre mevsimsel değişimler, bölgenin gelir düzeyi, sosyoekonomik faaliyetler gibi etkenlere bağlı olarak, oluşan KKA'ların nitelik ve niceliği de değişmektedir. Bu değişime bağlı olarak ise farklı nitelikteki KKA'lara uygun bertaraf yöntemlerinin belirlenmesi ve doğru bertaraf sisteminin kurulması verimliliği doğrudan etkilemektedir.

Hızlı bir şekilde artmakta olan KKA'ların çeşitli metotlar kullanılarak bertaraf edilmesi kentlerde temiz ve sağlıklı yaşam için büyük önem arz etmektedir. KKA'ların bertarafında kullanılan ısıl ve kimyasal işlemler büyük maliyetler ile gerçekleştirilmektedir. Bunun sonucu olarak ta KKA bertarafı sonrasında ekonomik değeri olan son ürün ve enerji eldesi üzerine yapılan çalışmaların önemini daha çok ön plana çıkarmaktadır [1].

Bu çalışmada, KKA'dan termal işleme (Tİ) yöntemi ile son ürün eldesi (çar, tar, sentez gazı/singaz), elektrik enerjisi üretimi ve sistemin optimum çalışma şartlarının geliştirilmesi konuları ele alınmıştır. Bu anlamda hem Türkiye genelindeki Büyükşehir belediyelerinde hem de diğer ülkelerde KKA'ların bertaraf edilmesinde uygulanabilecek

yöntem ve reçeteler araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen veriler ışığında KKA'lar kaynağında sınıflandırılıp ayrılarak, bu sınıflara göre en verimli yakma tesislerine ulaştırılıp daha değerli atık bertarafı gerçekleştirilebilecektir. Amaca yönelik olarak gerçekleştirilecek bu yeni metotlar ile arzu edilen son ürünün faz ve niteliğine yönelik daha verimli Tİ yapılabilir.

1.2. LİTERATÜRDE YER ALAN İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Biyokütlerin Tİ ile ilgili literatürde birçok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar çoğunda son ürünleri etkileyen çeşitli parametreleri belirlemek ve istenilen amaca yönelik çalışma parametrelerinin belirlemek amaçlamıştır. Çalışmalar göz önüne alındığında Tİ proseslerinde son ürün nitelik ve niceliklerini etkileyen bu parametreler arasında en önemlisinin uygulanan işlem sıcaklığı olduğu görülmektedir. Tİ sırasında sıcaklık değerlerinin 350-700°C aralığında tutulması ile piroliz işlemi gerçekleştirilirken daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak 900°C ve üstünde gazifikasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca Tİ sırasında kullanılan farklı reaktör tiplerinin(sabit yataklı, döner yataklı, akışkan yataklı, içten ısıtmalı, dıştan ısıtmalı vb.) de ürün çeşitliliğine önemli ölçüde etki ettiği görülmektedir. Bunun yanında Tİ sırasında biokütleyle eklenen farklı katalizör tiplerinin ise hem ürün çeşitliliğinde, hem ürün miktarında hem de bu ürünlerin içerdiği uçucu organiklerin bileşiminde önemli etkileri olduğu anlaşılmaktadır. Tüm bunların yanında Tİ prosesinin ısıtma hızı, işlem basıncı, işlem süresi, biyokütle bileşenleri ve boyutlarının da önemli ölçüde etkisi olduğu görülmektedir. Yine Tİ sırasında reaktör içerisinde oksijensiz ortamın sağlanması için kullanılan inert gaz çeşitleri (azot, karbondioksit, argon vb.) ve bunların sistem içerisindeki akış hızları da ürün verimliliğini etkilemektedir. Bu bölümde Tİ son ürünlerini ve bunların özelliklerini etkileyen parametrelerin araştırıldığı çalışmalara yer verilmiştir.

Li ve ark. gerçekleştirdikleri çalışmada döner fırınlı bir Tİ sistemi kullanmışlardır. Deneyler sırasında kullandıkları piroliz ünitesinin döner fırın kısmının dönme oranları 0,5devir/dk ile 10devir/dk arasında olup, bu çalışmadaki dönme hızını 3devir/dk olarak belirlemişlerdir. İç yüzeydeki sıcaklık 900°C iken, fırının serbest hareket eden kısmı 850°C sıcaklığında bulunmaktadır. Bu sonuçlar ışığında ise malzemenin nem miktarının piroliz süresini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Nem miktarı %5,25' ten %14,83 değerine çıktığı zaman piroliz süresi 6 dakikadan 12 dakikaya kadar artmıştır. Bu da

yüksek nem miktarına sahip malzemeler için daha çok ısı gerektiği daha çok buharlaştırma gerektiği ve dolayısı ile daha uzun piroliz süresi gerektiği anlamına gelmektedir. Bunun yanında nem miktarına kıyasla parçacık boyutunun piroliz süresine etkisi oldukça düşük seviyede olduğu görülmektedir [2].

KKA pirolizi üzerine yapılan bir başka çalışmada ise Macaristan'da bulunan gerçek bir katı atık geri dönüşüm tesisinden elde edilen KKA'lar ele alınmıştır. Katı atıklardan öncelikle plastik olanları ayrılarak iki çeşit katı atık karışımı elde edilmiştir. Bunlardan plastik olanları MPW diğer kısım ise MSW olarak isimlendirilmiştir. Çalışmada ayrıca karışımların pirolizi sonucunda elde edilen son ürün kalitesinin artırılması için MoO_3 , Ni-Mo katalizörü ve Al(OH)_3 katalizörleri kullanılmıştır. Yapılan deneyler ışığında sonuçlar değerlendirildiğinde katalizör kullanımının piroliz süresini büyük ölçüde kısaltmasına karşın uçucu organik bileşiklerin üretiminde artışa sebep olmuştur. Ni-Mo katalizörü kullanımı ile daha çok sıvı eldesi olduğu belirtilmiştir. Bunun dışında hidrojen ve hidrokarbon içeren gazlar (CO , CO_2) ise sadece MSW'den elde edilmiştir. Ayrıca katalizörün etkisinin ise MPW'de daha büyük bir öneme sahip olduğu da belirtilmiştir [3].

Beneroso ve arkadaşlarının çalışmasında mikrodalga kurutma, piroliz ve gazifikasyonun bir arada gerçekleştirildiği çok yönlü bir ısıl kimyasal çalışmaya imza atılmıştır. Çalışmada yüksek kalitede singaz (sentez gazı) elde etmek için ön kurutma işlemini mikrodalga kurutma ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada geleneksel metotların dışında bir işlem olarak piroliz işlemi, mikrodalga fırınında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada gaz kompozisyonlarından elde edilen grafiklere göre CH_4 ve C_2 hariç diğer gaz bileşenleri tüm numunelerde neredeyse aynı değerlerde seyretmiştir. Burada elde edilen sonuçlara göre mikrodalga pirolizinde, nem miktarının artışının singaz üretimine olumlu bir etki oluşturduğu rapor edilmiştir [4].

Guicai ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri çalışmada kentsel katı atıkların piroliz ve yanma sırasındaki davranışları termogravimetrik analizler (TGA) ile araştırılmıştır. Deneyler sırasında belirli oranlarda katalizörler ekleyerek bunların ateşleme ve yanma üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Kullanılan katalizörler ZnO , Fe_2O_3 , CuO and Al_2O_3 bileşiklerinden seçilmiştir. Yapılan çalışma sonuçlarında, piroliz işleminde kullanılan her bir katalizörün, elde edilen gazların ateşleme ve yanma özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür [5].

Maoyun ve arkadaşları KKA'dan piroliz yöntemi ile sentetik gaz eldesi üzerine laboratuvar ölçekli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada KKA'lara yanmış dolomit ekleyerek, sentetik gaz üretiminde katalizör etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre katalizörün etki oranı incelenmiş olup, katalizör eklenen KKA'lardan elde edilen sentetik gaz veriminin daha iyi olduğu görülmüştür [6].

Diğer bir çalışmada yazarlar KKA'ların bertarafında kullanılan teknolojilerle ilgili olarak bir derleme ortaya çıkarmışlardır. Çalışmada üzerinde durulan parametreler işlem sıcaklıkları, işlem sonu sıcaklıkları, ısıtma hızı, numunenin işleme maruz bırakılma süresinin pirolize ve son ürüne etkileri olarak göze çarpmaktadır. Ayrıca çalışmada literatürde yer alan farklı çeşitlerdeki piroliz teknolojileri ve farklı reaktör tipleri sınıflandırılarak, güncel ve kapsamlı bir derleme hazırlanmıştır. Piroliz işleminde kullanılan KKA'lar bileşenlerine ve çeşitlerine göre sınıflandırılarak pirolize nasıl etki ettikleri gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda ise ele alınan literatür teknolojileri arasında piroliz sisteminin en etkili çöpten enerji eldesi sağlayan sistem olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bilgi ve çalışmalara bağlı olarak ise KKA bertarafında piroliz yönteminin kullanılması önerilmiştir [7].

Phounglamcheik ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada ahşap kurutma, piroliz ve gazifikasyon işlemlerini sırasıyla tek bir sistemde gerçekleştirebilen bir sistemde ahşap malzemelerin pirolizi araştırılmıştır. Çalışmada ahşap numuneler öncelikle tamamen kurutulmuş ardından 560°C giriş sıcaklığında 1 saat süre ile piroliz edilmiştir. Elde edilen son ürünlere bakıldığında katı ürünlerin %20-32 aralığında olduğu belirtilmiştir [8].

Park ve arkadaşları 25,4mm çapında küre şeklindeki tamamen kurutulmuş ahşap malzemelerin 365-606°C sıcaklıkta piroliz edilmesi üzerine deneysel bir çalışma gerçekleştirmişler ve bu çalışmalar ile karşılaştırmalı bir matematiksel model geliştirmişlerdir. Çalışmada inert atmosferi elde etmek için 0,21g/s akış hızında argon gazı kullanılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen verilere göre ahşap numunelerin pirolizi sırasında üç ayrı endotermik reaksiyon gerçekleştirilerek elde edilen çar, tar ve gaz ürün verimliliğinin artırıldığı ifade edilmiştir. Ayrıca piroliz sıcaklığının 365°C'den 606°C'ye çıkarılması sonucunda çar ürünün %31'den %17'ye düşürüldüğü belirtilmiştir [9].

Bir başka çalışmada ise ahşap, kâğıt ve plastik atık biyokütlelerinin piroliz ve

gazifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün nitelik ve nicelikleri araştırılmıştır. Öncelikle belirli oranlarda hammadde karışımları kullanılarak farklı içeriklerde numune hazırlanmıştır. Atık ahşap parçacıklarından oluşan karışım WBC, %50 kağıt, %28 ahşap, %9 plastik, %7 gıda ve %6 yakılamayan bileşenlerden oluşan karışım RDF, %70 kağıt ve %30 plastik içeriğinden oluşan karışım ise RPF olarak adlandırılmıştır. Numunelerin tamamı 2 mm'den daha küçük boyutlara küçültülmüştür. Çalışmada 500°C sıcaklıkta piroliz ve 900°C sıcaklıkta gazifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen son ürünler incelendiğinde 500°C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işleminde karbon dengesi incelenmiş ve katı fazdaki ürünlerin sıvı faza dönüşümlerinin arttığı belirtilmiştir. Buna ek olarak sıvı fazdaki ürünlerin ise 900°C sıcaklıktaki gazifikasyon prosesi sonunda gaz faza geçişinde de kayda değer bir artış olduğu ifade edilmiştir [10].

İki aşamalı makro-TGA setinin kullanıldığı bir çalışmada ise silindir kesitli ahşap numunelerin piroliz ve gazifikasyon işlemleri sonucunda parçacık küçülmeleri, çatlama ve parçalanmaları deneysel olarak araştırılmıştır. 400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işlemi sonunda numunelerde ağırlıklı olarak parçacık küçülmeleri ve çatlak oluşumları gözlemlenirken belirgin bir bozunma tespit edilememiştir. Buna karşın 930°C sıcaklıkta gerçekleştirilen gazifikasyon işlemi sonucunda ise en verimli parçalanma ve bozunmaların bu sıcaklıkta gerçekleştiği ifade edilmiştir [11].

Laboratuvar ölçekli dıştan ısıtmalı döner yataklı bir piroliz sisteminin kullanıldığı bir başka çalışmada ise işlem sıcaklığının katı atık pirolizinde son ürün oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Çalışmada işlem sıcaklığının artması ile çar oluşumunun azaldığı ve gaz ürün oluşumunun arttığı belirtilmiştir. Ayrıca gaz ürünün üst ısıl değer verilerinin de işlem sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterdiği rapor edilmiştir. Bunun dışında sıvı fazdaki ürünlerde ise alifatik hidrokarbon oluşumunun önce sıcaklık artışı ile arttığı görülürken, belirli bir aşamadan sonra sıcaklık artışı ile azaldığı ifade edilmiştir. Ayrıca çar ürünlerin CO₂ reaktivitesinin de işlem sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterdiği vurgulanmıştır [12].

Atreya ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada parçacık şeklinin piroliz işlemindeki etkilerini araştırmak için bir matematiksel model elde etmişlerdir. Elde ettikleri matematiksel modeli doğrulamak için ayrıca deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada tamamen kurutulmuş akçaağaçtan elde edilmiş çeşitli boyutlarda (5-20mm)

küresel, kübik ve silindirik şekillerde hazırlanmış numunelerin 365-606°C sıcaklık aralığında pirolizini araştırmışlar. Elde edilen sonuçlara göre piroliz işleminin iç ısı üretim verimliliği açısından en verimli şekilde sırasıyla küresel, silindirik ve kübik kesitlerde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca ısı ve kütle transferinin hızlı olması sebebi ile küçük parçacıkların piroliz sonunda daha az miktarda katı kalıntı oluştuğu ifade edilmiştir. Küçük parçacıklarda ısı transferinin hızlı olması sebebi ile hızlı bir piroliz işlemi gerçekleştiği ve buna bağlı olarak ta düşük çar ve yüksek gaz verimliliğinin elde edildiği belirtilmiştir [13].

Atık lastiklerin pirolizinin gerçekleştirildiği bir çalışmada ise katalizör kullanımının sıvı son ürün özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Sabit yataklı bir reaktör kullanılan bu çalışmada katalizör olarak alüminyum, kalsiyum hidroksit, doğal zeolit ve sentetik zeolit kullanılmıştır. Deneyler 10°C/dk ısıtma hızında 450°C sıcaklıkta, 75 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Katalizörler atık lastiklerin %10-32 aralığında olacak şekilde eklenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen son ürünler katalizör eklenmemiş durumda %40 katı, %40 sıvı ve %20 gaz olacak şekilde elde edilmiştir. Katalizör etkileri incelendiğinde ise en verimli yağ oluşumunun %32 alüminyum katalizörünün varlığında olduğu not edilmiştir. Bunun yanında %22 zeolit katalizörünün varlığında ise en düşük verimde yağ oluşumu olduğu belirtilmiştir [14].

Diğer bir çalışmada ise atık lastiklerin döner yataklı bir reaktörde pirolizinde reaktörün dönüş hızı, piroliz işlem sıcaklığı, ısıtma hızı ve N₂ debisinin piroliz yağı oluşumuna etkisi deneysel olarak araştırılmıştır. Son ürünler incelendiğinde bu parametrelerin, oluşan piroliz yağının fiziksel özelliklerinde belirgin bir etki oluşturmadığı ifade edilmiştir. Ancak nitrojen akış hızı ile reaktör dönme hızındaki artış ve ısıtma hızındaki azalışın, yağın içeriğindeki oksijenli bileşik içeriklerinde önemli bir artış sağladığı, ayrıca aromatik içeriklerde de önemli derecede azalma sağladığı vurgulanmıştır. Böylece elde edilen yağın yakıt olarak kullanılabilir özelliklere yaklaştığı anlaşılmaktadır. Diğer yandan işlem sıcaklığının artırılması ise aromatik içeriklerin artmasına ve oksijenli bileşik oranlarının azalmasına yol açtığı ifade edilmiştir [15].

Biyokütle ve saf gliserol bileşenlerinden oluşan %20'lik ve %40'luk pellet karışımlarının pirolizinin yapıldığı bir çalışmada ise sıvı ve gaz son ürünleri incelenmiştir. Çalışmada 6mm boyutlarda hazırlanan pelletler 20°C/dk ısıtma hızıyla 600°C sıcaklıkta, 30 dakika süreyle piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler reaktöre 3g/dk debi ile beslenmiştir. Deneyler sonunda %40 gliserol karışımının sıvı ve

gaz ürün miktarında artış sağladığı belirtilmiştir. Her iki karışımdan elde edilen gaz ürünlerin üst ısıl değerleri (14MJ/kg) karşılaştırıldığında ise belirgin bir fark olmadığı ifade edilmiştir [16].

Yin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada erimiş polipropilen numunesinin dikey bir film piroliz reaktöründe işlem sıcaklığının piroliz son ürünleri üzerine etkisi araştırılmıştır. İşlem sıcaklığının 550°C 'den 625°C 'ye çıkarılması sonucu elde edilen piroliz yağı miktarının %74,4'ten %53,5 değerlerine düştüğü belirtilmiştir. Son ürünlerin hafif karbon bileşimleri ele alındığında dikey film reaktörünün tüp reaktöre göre daha yüksek değerde olduğu görülürken, döner yataklı reaktörle yaklaşık aynı değerlerde, akışkan yataklı reaktöre göre daha düşük değerlerde olduğu belirtilmiştir [17].

KKA içinde, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polietilen terefatat (PET), polistiren (PS) ve polivinilklorit (PVC) olmak üzere altı ana bileşen bulunur. Aşağıdaki tabloda KKA içinde yer alan plastik malzemelerde bu bileşenlerin kütlece bulunma yüzdeleri verilmiştir. Konu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalarda bu plastiklerin her birinin aynı piroliz özelliklerini gösterdiği tespit edilmiştir. Bu yüzden gerçekleştirilen tez çalışmasında oluşturulan menülerde her bir plastik çeşidinden aynı oranda eklenmiştir [18].

Daha önce yapılan bir çalışmada da polimer ve selüloz içerikli malzemelerden referans numune olması adına birer çeşit polimer ve selüloz içerikli malzeme 10°C/dk ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Bu çalışmada da sıcaklık artışına bağlı olarak termal dönüşüm gerçekleşirken ortaya çıkan kütle kaybı 450-470°C sıcaklık değerlerinde azalarak bittiği anlaşılmaktadır. Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler de bu durumu desteklemektedir. Piroliz ünitesinde 350-400°C sıcaklıklara kadar yoğun bir gaz ve sıvı eldesi olmasına karşın bu sıcaklık değerlerinden sonra bu ürünlerin çıkışı neredeyse bitme noktasına gelmiştir [19].

2. KENTSEL KATI ATIK YÖNETİMİ

2.1. TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

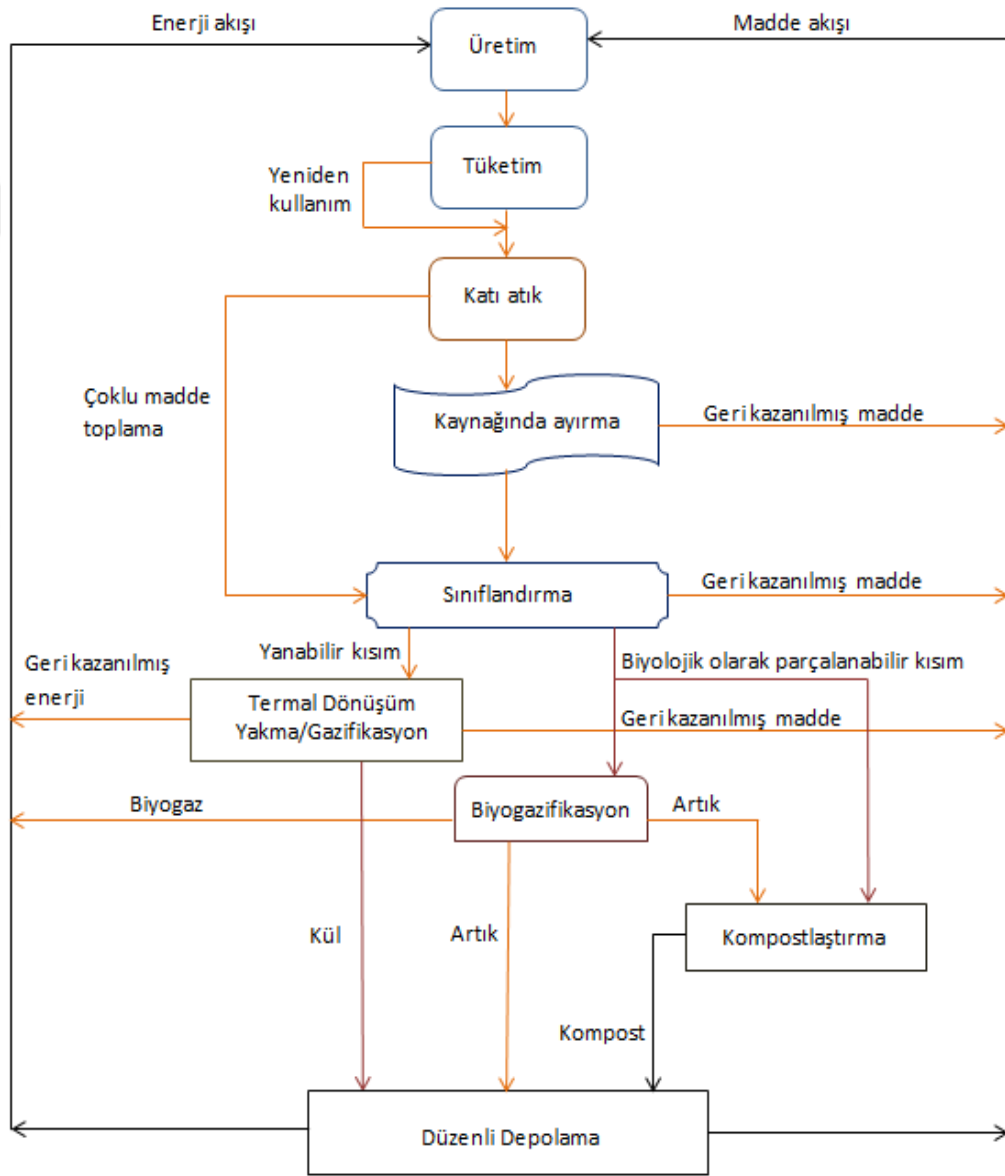
KKA tanımı ile literatürde birçok farklı şekillerde karşılaşılmaktadır. Bu tanımlamaların tamamı KKA'ların kullanılmayan birer kalıntı olduğunu gösteren ifadelerden ibarettir. Ancak KKA'lar uygun şartlarda değerlendirildikleri zaman birer kayıp olmaktan çıkar ve insanlığa büyük fayda sağlayacak kaynak haline gelir. İnsanoğlu geçmişten günümüze kadar olduğu gibi gelecekte de var olduğu sürece tüketim yapacak ve bunun sonucunda da sınırsız bir atık birikimine yol açacaktır. İnsanoğlu eğer bu atık birikimi ile ne yapacağını bilemez ve sadece bir yerlere yığıp zamanla doğaya karışmasını beklerse, KKA'lar küresel anlamda çözülemeyen bir sorun haline gelir. Ancak KKA'lar birer yenilenebilir enerji kaynağı gibi görülür ve ona göre muamele edilirse; gerekli termal işlemlerle enerji olarak geri dönüşümleri yapılabilirse, bu sefer insanlık için küresel bir kaynak haline gelirler.

KKA'lar bir tanımlamada, değeri olmayan kalıntı veya işe yaramaz kalıntılar olarak tanımlanmaktadır [20]. Benzer şekilde yapılan bir başka tanımlamada ise KKA'lardan meskenler, ticari işletmeler (lokanta, kafe, alışveriş merkezi, bağımsız dükkânlar) ve kamu kuruluşları (karakol, hastane, okul vb.) tarafından ortaya çıkarılan maddeler olarak bahsedilmektedir [21]. Daha sık rastlanan bir tanımlamada ise katı atıklar; üreticisi tarafından istenmeyen insan ve çevre sağlığı açısından düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddelerdir, şeklinde tanımlanmıştır [22].

Atıklar, fiziksel hallerine göre (katı, sıvı ve gaz), malzeme yapılarına göre (cam, plastik, kâğıt vb.), fiziksel özelliklerine göre (yanabilir, biyolojik olarak bozundurulabilir, geri dönüştürülebilir), kullanım alanına göre (ticari, tarımsal, endüstriyel) veya güvenlik seviyesine göre (tehlikeli ve tehlikesiz) birçok farklı şekilde sınıflandırılabilirler [23]. Bu sınıflandırmalar uygulamaya yönelik yapılması durumunda, KKA'lar için en uygun dönüşüm prosesleri belirlenerek, geri dönüşüm verimliliği artırılabilir.

Çevresel olumsuz etkilerin minimize edildiği, en az miktarda düzenli depolama sahası ihtiyacı olan, minimum düzeyde enerji kullanımı olan ve de maliyeti en uygun olan

çözümün sunulması, entegre katı atık planı yapılırken başlıca dikkat edilmesi gereken unsurlardır. Entegre katı atık yönetiminin temel amacı, en uygun maliyetle atığın çevreye zararlı etkilerini en aza indirmektir. Sistem bir bütün olarak; atık malzeme, atık kaynağı, toplama metodunu, işleme ve arıtma yöntemlerini tek bir çatı altında düşünerek değerlendirmelidir. Özellikle kullanılan ve atık haline gelen malzemenin tekrar kullanılabilir ve gelire dönüştürülebilir olması istenir. Yeni gelişmeler ve daha az maliyet arayışları içinde olmalıdır. Entegre katı atık yönetimi akış diyagramı (üretimden bertarafa kadar) Şekil 2.1’de gösterilmiştir [24].



Şekil 2.1. Entegre katı atık yönetimi akış diyagramı [24].

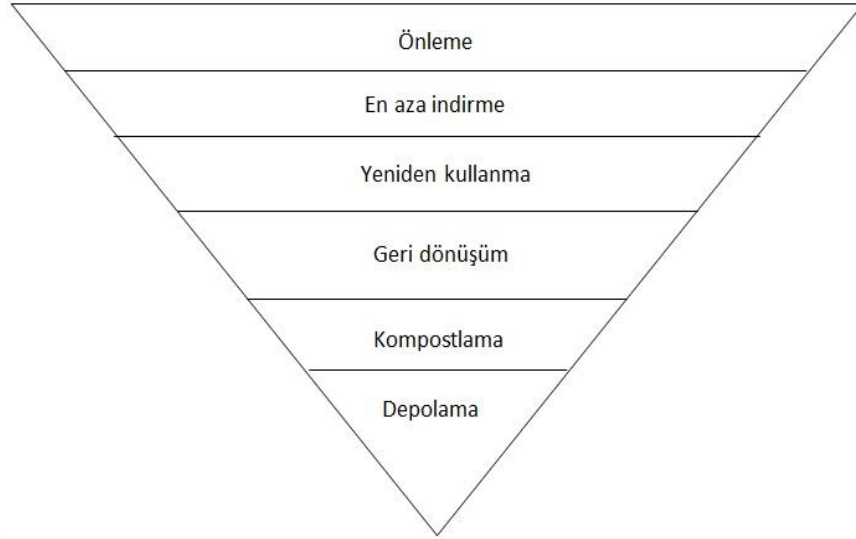
2.2. UYGULAMA VE KAPSAMI

Global gelişmenin devamlılığı için gerekli yöntemlerin ve uygulamaların belirlendiği 1992'deki Birleşmiş Milletler Çevre ve Gelişim Konferansı'nda çevreye duyarlı atık yönetimde daha ileriye ulaşmak için katı atık bertaraf yöntemlerinin mutlak artırımına vurgu yapılırken, atık oluşumunun en aza indirilmesi ve buna karşın tekrar kullanım ve geri dönüşümün en üst seviyeye çıkarılmasının gerekliliğinin altı çizilmiştir. Katı atık yönetimde o dönemde çalışmalarının çoğunluğunu durgun (günü kurtarmaya dayalı çözümler) atık yönetimi modelleri oluşturmakta ve atıkların depolanmasına yönelik uygulamalar gerçekleştirilmekteydi [25]. Sonrasında ise geleceğe yönelik etkili bir çözüm olmayan depolama yönteminden uzaklaşarak kaynaktan azaltma ve geri dönüşüme yönelik uygulamalar öne çıkmaya başlamıştır. Avrupa Birliği (AB) üyesi ülkeler, ulusal geri kazanım ve geri dönüşüm stratejilerini değiştirmiş ve AB Düzenli Depolama Direktifi'ne göre, depolama sahasına gönderilecek, biyolojik olarak bozunabilen atıklarını en aza indirmeye çalışmaktadırlar [26]. Tüm bunlara bağlı olarak KKA oluşumundan çeşitli bertaraf yöntemlerine kadar olan adımların hepsini kapsayan entegre bir katı atık yönetimini ve bu adımların birbirleri ile olan ilişkisi beş ana unsurda ele alınmıştır [27];

- Önleme,
- Toplama, taşıma ve aktarma
- Geri kazanım/geri dönüşüm
- Arıtım
- Bertaraf

2.2.1. Katı Atık Hiyerarşisi

Avrupa Çevre Ajansı (EPA) KA yönetiminin tüm yönleriyle uygulanması sonucuna ulaşmış entegre katı atık yönetim düzenini meydana getirmişlerdir. Bu düzen ile hedeflenen bölge açısından toplumsal stratejileri yönlendirmeye yardımcı olmak ve çevresel açıdan kabul edilebilir yöntemlerin kullanılmasını sağlamak olmuştur. EPA entegre katı atık yönetimini oluşturan maddeleri önem sırasına göre Şekil 2.2'de verilmiştir. Bu sıralama ayrıca katı atık yönetim hiyerarşisini ifade etmektedir [28].



Şekil 2.2. Katı atık yönetim hiyerarşisi [28].

2.2.1.1. Önleme

Bu yöntem atığın doğrudan oluşum kaynağı ile ilgili olup, kaynaktan hiç üretilmemesini sağlamaktır, “sıfır atık” olarak da literatürde geçmektedir. Bu yöntem teorik bir yöntem olmakla sınırlı kalmıştır. Çünkü insanoğlu var olduğu sürece hem teknik hem de sosyal açıdan bu durumun gerçekleşmesi mümkün değildir [29].

2.2.1.2. Azaltma

Atık azaltımı, atığın oluşma yerinde önlenemez oluşum miktarının minimum seviyeye indirilmesini amaçlar. Atığın üretildikten sonra nasıl bir yol izleneceğini düşünmektense, kaynağında azaltmayı hedefler. Sistem içinde oluşan önlenemez bu atıkların bertaraf edilmesi, çevreye ve ekonomiye olan negatif etkilerin minimuma indirilmesi demektir. Bu hedefe ulaşmanın en kısa yolu ise atıkların kaynağında azaltılmasıdır.

Bu yöntemde temel amaç atık miktarının en aza indirilmesi olup, atık kompozisyonunda da herhangi bir tehlikeli atık grubundan ürün bulunmaması istenir. Bu sisteme örnek olarak, üretimde kullanılan hammadde ve üretim yöntemi seçilirken atık miktarı minimize edecek değişiklikler yapılması, nihai ürünlerin kullanım ömrünü artıracak araştırma geliştirme çalışmaları verilebilir. Tüketicinin özellikle katı atıklar konusunda bilinçlendirilmesi atıkların üretim yerinde azaltımında önemli rol oynamaktadır. Örneğin, bisiklet kullanımının yaygınlaştırılması, yakıt tüketimi ve

otopark maliyetlerinde önemli bir tasarruf sağlarken, otomobillerin üretiminden hurda bertarafına kadar olan süreçte çevreye olan negatif etkiler de minimize edilmiş olacaktır [29].

2.2.1.3. Yeniden Kullanma

Yeniden kullanım, proses sonucu oluşmuş atıkların yok edilmesinin diğer faydalı ve ekonomik bir yoludur. Yeniden kullanımın temelinde atık başta olmak üzere, atıl mallar ve malzemeleri almayı ve onların eski ve orijinal formlarının yerlerine, mümkün olduğunca az değişiklik ve yenileme ile benzer veya biraz farklı amaçla kullanıma kazandırılması yatmaktadır [29].

Atıkların herhangi bir işleme tabi tutulmadan, yeniden kullanılmasıdır. Yeniden kullanım uygulamalarına verebileceğimiz örnekler arasında birkaç kez kullanılan ürünlerin üretiminin kontrol edilmesi, depozito uygulamak, atık borsası oluşturmak, ikinci el ve kullanılmış ürün pazarlarının oluşturulmasını desteklemek yer almaktadır [29].

2.2.1.4. Geri Dönüşüm

Geri dönüşüm, atık maddeleri yeni bir ara ürün veya malzeme üretmek için yeniden işlemeyi içerir. Geri dönüşüm işleminde, atıklar tekrar hammadde olarak kullanılmak üzere fiziksel veya kimyasal işlemlerden geçer. Bu uygulama için atıkları kaynağında gruplara ayırarak biriktirmek en etkili yöntemdir. Atıkların geri dönüşümü sadece hammadde olarak kullanılan doğal kaynaklarda değil, ürün oluşumu sırasında kullanılan enerji kaynaklarının kullanımında da önemli bir tasarruf sağlar. Örneğin, metal ve plastiklerin ilk üretiminde kullanılan enerjiye oranla çok daha az bir miktar ile bu atıklar tekrar geri kazanılabilir. Tekrar kullanılabilir nitelikli atıklar geri dönüşüm sayesinde ikincil hammadde haline getirilerek doğal kaynakların bilinçsizce tüketilmesinin önüne geçilir [29].

2.2.1.5. Kompostlama

Kompostlaştırma işlemi, organik bileşenlerin belirli çevresel durumlara bağlı olarak biyolojik olarak ayrıştırılması ve stabilizasyonudur. Kompost ise işlem sonunda ortaya çıkan, humus benzeri ve toprak şartlandırıcısı olarak kullanılan bir maddedir. Kompost, üretilen organik maddenin tekrar kullanılabilmesi için gerçekleştirilen geri dönüşüm uygulamasının en faydalı son ürünüdür [30].

2.2.1.6. Depolama

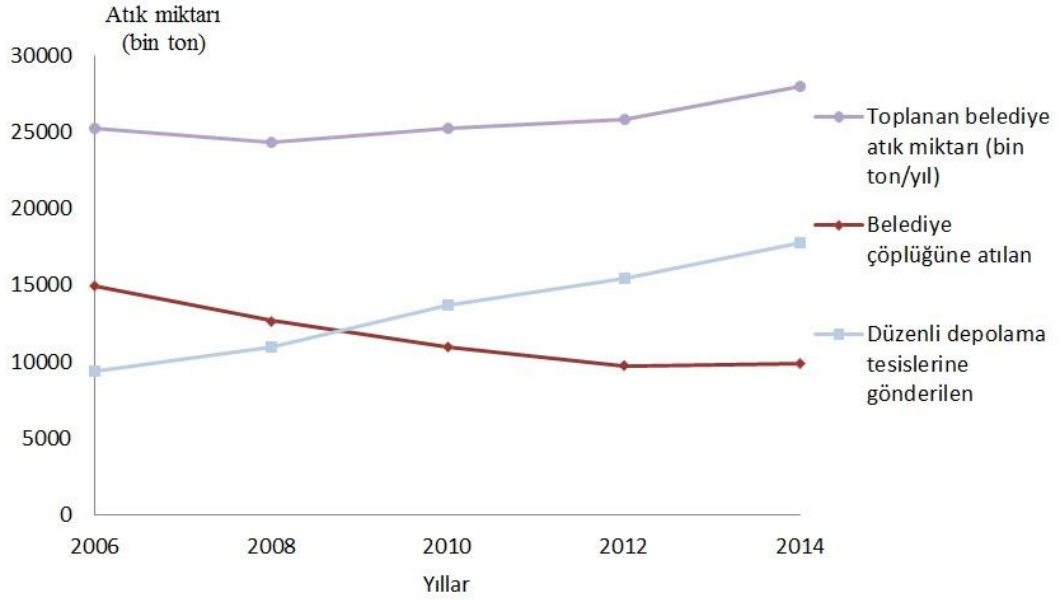
Bu yöntem ise bütün bu yukarıda anlatılan işlemlerden geçmiş atıkların hala kaldıysa kullanılmayacak kısımlarının bertaraf edilmesi amacıyla düzenli ve kontrollü olarak biriktirilmesi işlemidir [29].

2.3. KKA TÜRKİYE İSTATİSTİK VERİLERİ

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) Belediye Atık İstatistiklerine bakıldığı zaman 2006-2014 yılları arasında belediyelerde 28 milyon ton atık toplandığı görülmektedir. Çizelge 2.1’de yer alan tüm belediyelere uygulanan 2014 yılı Belediye Atık İstatistikleri Anketi sonuçlarına göre ise 1396 belediyenin 1391’inde atık hizmeti verildiği, atık hizmeti verilen belediyelerden 28 milyon ton atık toplandığı görülmektedir. Yine TÜİK tarafından yapılan hesaplamada anket sonuçlarına göre 2014 senesinde belediyelerde toplanan kişi başı günlük ortalama atık miktarı 1,08 kg olarak hesaplandı. Üç büyük şehrimizde ise toplanan kişi başı günlük ortalama atık miktarı İstanbul için 1,16 kg, Ankara için 1,10 kg, İzmir için 1,12 kg olarak belirlenmiştir. Atık toplama ve taşıma hizmeti verilen belediyelerde toplanan 28 milyon ton atığın, %63,5’i düzenli depolama tesislerine, %35,5’i belediye çöplüklerine, %0,5’i kompost tesislerine gönderildiği, %0,5’i ise diğer yöntemler ile bertaraf edildiği Şekil 2.3’deki gibi ifade edilmiştir [31].

Çizelge 2.1. Belediye atık göstergeleri [31].

	2006	2008	2010	2012	2014
Toplam belediye sayısı	3.225	3.225	2.950	2.950	1.396
Atık hizmeti veren belediye sayısı	3.115	3.129	2.879	2.894	1.391
Toplanan belediye atık miktarı (bin ton/yıl)	25.280	24.361	25.277	25.845	28.011
Atık bertaraf yöntemleri ve miktarı (bin ton/yıl)					
Belediye çöplüğüne atılan	14.941	12.678	11.001	9.771	9.936
Düzenli depolama tesislerine gönderilen	9.428	10.947	13.747	15.484	17.807
Kompost tesisine gönderilen	255	276	194	155	126
Açıkta yarararak	247	239	134	105	4
Dereye ve göle dökerek	70	48	44	33	16
Gömerek	144	100	34	94	7
Diğer	195	73	122	202	114



Şekil 2.3. Atık bertaraf yöntemleri ve miktarı [31].

Çizelge 2.2’de yer alan TÜİK tarafından Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri Anketi sonuçlarına göre 2014 yılında 117 atık bertaraf tesisi ve 868 geri kazanım tesisi olmak üzere toplam 985 tesisin faaliyet gösterdiği tespit edildiği görülmektedir. Toplam kapasitesi 620 milyon m³ olarak tespit edilen 113 düzenli depolama tesisinde 41 milyon ton atık bertaraf edildiği, ayrıca, 2014 yılında faaliyette olan 192 bin ton/yıl kapasiteli 45 sterilizasyon tesisinde toplam 67 bin ton tıbbi atık arıtılır ve arıtılan tıbbi atığın %68’i düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilirken %32’si ise belediye çöplüklerine gönderildiği ifade edilmiştir. Yine bu verilere göre toplam kapasitesi 111 bin ton/yıl olan 4 yakma tesisinde 40 bin ton tehlikeli ve 3 bin ton tehlikesiz olmak üzere toplam 43 bin ton atık bertaraf edilmiştir. Toplam kapasitesi 310 bin ton/yıl olan 4 kompost tesisinde 94 bin ton atık işlem gördü ve 34 bin ton kompost üretilmiştir. Ayrıca atık geri kazanımı lisanslı 39 beraber yakma (ko-insinerasyon) tesisinde 532 bin ton atık yakılarak enerji geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Lisanslı diğer 825 atık geri kazanım tesisi ile ise toplam 19 milyon ton atık metal, plastik, kâğıt, mineral vb. geri kazanılmıştır [32].

Çizelge 2.2. Atık bertaraf ve geri kazanım tesisleri [32].

Tesisler	2012		2014	
	Tesis sayısı	İşlem gören atık miktarı (ton/yıl)	Tesis sayısı	İşlem gören atık miktarı (ton/yıl)
Atık bertaraf tesisleri	83	24.224.635	117	41.324.637
Düzenli depolama tesisi	80	24.174.502	113	41.281.755
Yakma tesisi	3	50.133	4	42.882
Atık geri kazanım tesisleri	589	10.229.133	868	19.724.241
Kompost tesisi	6	158.922	4	94.019
Beraber yakma (ko-insinerasyon) tesisi	32	538.916	39	532.343
Diğer geri kazanım tesisleri	551	9.531.295	825	19.097.879

2.4. YASAL ÇERÇEVE

Ülkemizde, sürdürülebilir çevre ve sürdürülebilir kalkınma esaslarına bağlı olarak, çevrenin korunması ve çevre kirliliğinin önüne geçilmesine yönelik öncü çalışmalar, 1983’de yürürlüğe giren Çevre Kanunu ile devreye alınmıştır. 2872 sayılı Çevre 8. Kanunu’nun 11. Maddesine göre, belediyeler evsel katı atık bertaraf tesislerini kurmak, kurdurmak, işletmek veya işletmekle yükümlüdür [33]. Atık yönetimi ile ilgili ulusal mevzuat, katı atıklar, ambalaj atıkları, tehlikeli atıklar, tıbbi atıklar ile inşaat, yıkıntı ve hafriyat atıklarının kontrolü üzerine odaklanmıştır [7], [34]. Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü’nün (ÇGYM) şu an yürürlükte olan ilgili yönetmelikleri ise Çizelge 2.3’te belirtilmiştir [35];

Çizelge 2.3. ÇGYM’nin yürürlükte olan atık kontrol yönetmelikleri [35].

Yönetmelik	Resmi Gazete Tarihi	Sayısı
Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik	06.10.2010	27.721
Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik	26.03.2010	27.533
Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği	30.07.2008	26.952
Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik	05.07.2008	26.927
Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği	24.08.2011	28.035
Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	22.07.2005	25.883
Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği	19.04.2005	25.791
Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	14.03.2005	25.755
Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	14.03.1991	20.814

Çizelge 2.4'te görüldüğü gibi geri kazanım hedefleri yönetmelik yürürlüğe girdiği tarihten itibaren 2020 yılına kadar kademeli olarak artmaktadır [7], [36].

Çizelge 2.4. Geri kazanım hedefleri [36].

Malzemeye göre yıllık geri kazanım hedefleri (%)					
Yıllar	Cam	Plastik	Metal	Kâğıt/Karton	Ahşap
2005	32	32	30	20	-
2006	33	35	33	30	-
2007	35	35	35	35	-
2008	35	35	35	35	-
2009	36	36	36	36	-
2010	37	37	37	37	-
2011	38	38	38	38	-
2012	40	40	40	40	-
2013	42	42	42	42	5
2014	44	44	44	44	5
2015	48	48	48	48	5
2016	52	52	52	52	7
2017	54	54	54	54	9
2018	56	56	56	56	11
2019	58	58	58	58	13
2020	60	60	60	60	15

2.5. KKA OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ

Yeryüzünde hızlı bir artışa sahip olan katı atık birikiminin doğaya verdiği zararı en aza indirmek çalışmalarında, öncelikle bu birikimin önlenmesi büyük önem taşımaktadır. EPA tarafından 1980'lerde düzenlenen kongrelerde, üretim ve atıkların sadece çıkışta arıtımı sonucu tüketilen doğal kaynakların, gelecek nesillerin ihtiyacını karşılayamayacağı görüşülmüş ve zararlı maddelerin kullanılmasını, ya da doğal kaynakların tüketilmesini en aza indirmeyi ve atık üretiminin kaynağında azaltılmasını ele alan yeni bir kavram geliştirilmiştir. Bu kavram, atık azaltımı, kaynakta azaltma, yeşil mühendislik, sürdürülebilir mühendislik gibi adlarla anılmış, fakat en çok kullanılanı EPA tarafından bulunan kirlilik önleme "pollution prevention" terimi olmuştur [37]. Kirlilik önleme, atık yönetimine yeni anlayışlar getirmektedir. Atığın oluşmasını bekleyip, zararsız hale getirmeye çalışmak yerine, kirlilik önleme anlayışı; bir ürünün oluşmasını sağlayan ham maddelerinden, kullanıldıktan sonra bertarafına ya da geri dönüşümüne kadar ömrünün belirlenmesini ve böylece çevreye en az zararlı hale getirmeyi benimsemektedir. Bu da, daha az toksik ya da çevreye daha az zarar verici madde kullanılması, daha etkin üretim süreçleri ya da daha az enerji ile çalışan süreçler

bulunması, kullanıldıktan sonra geri dönüşümü daha kolay olan ürünler tasarlanması ve yakma tesislerine ya da depolama tesislerine gidecek atık miktarını azaltıcı yeni ambalajlar tasarlanması anlamına gelmektedir [21]. Kirlilik önlemenin hem ekonomik hem de çevresel avantajları vardır [38].

2.5.1. KKA'ların Önlenmesinin Ekonomik Avantajları

Bir katı atık yönetim sisteminin toplam maliyeti, malzemelerin toplanması, işlenmesi ve bertarafından oluşur. Kaynakta azaltma, katı atık yönetim sisteminin maliyetlerini çeşitli şekillerde azaltabilir; öncelikle, atık miktarını azaltarak, yatırım maliyetleri ve toplama maliyetleri gibi hususlarda etkin bir tasarruf sağlar. Yeni teknolojiler, özellikle kâğıtsız haberleşmeyi teşvik etmekte ve elektronik posta ve elektronik gazeteler yoluyla daha az atık üreterek iletişim sağlanabilmektedir. Bunun yansısı endüstri, ürünlerinin ambalajlanmasında artık daha az ambalaj malzemesi kullanma veya geri dönüştürülmüş malzemeden üretilen ambalajları piyasaya verme eğilimindedir. Bu anlamda yapılan Ar-Ge çalışmalarının temelinde daha az ambalaj malzemesi kullanarak, daha etkin sonuçların alınması yatmaktadır. Bir endüstriden çıkan atıkların diğer bir endüstride kullanılması da önemli bir kaynakta azaltma yöntemidir [27].

2.5.2. KKA'ların Önlenmesinin Çevresel Avantajları

Atıkların azaltılmasının en önemli çevresel yararı, kaynakların daha az kullanılması, daha az enerji harcanması ve daha az kirlilik yaratılmasıdır. Çünkü NO_x, CO₂ ve CH₄ gibi sera etkisine neden olan gazlar, özellikle hammaddelerin sağlanması için kullanılan enerji türlerinden kaynaklanır. Bu nedenle kentsel katı atıklar ile ilgili faaliyetlerin küresel ısınmadaki payları büyüktür. İçecek kapları için uygulanan depozito ve kota sistemleri gibi uygulamalar, bu malzemelerin geri dönüşüm oranlarında % 80'in üzerinde bir artışa neden olabilir. Ancak, atık yönetimiyle ilgili kararların bazı çevresel etkileri her zaman çok net değildir. Örneğin; tek kullanımlık olanlar yerine yıkanabilir tabak, bardak, mutfak gereçleri ve havlu gibi ürünlerin kullanımı su tüketimini artırabilir. Bu da, arıtılan atık sudaki organik madde ve askıda katı madde miktarını arttırır. Yine aynı şekilde, eski bir malzemenin onarımı ve yeniden kullanımı, etkinliğinin azalmasına veya daha fazla enerji harcanmasına neden olabilir. Toplam atık üretiminin büyük bir kısmını oluşturan kentsel atıklarla ilgili olarak Çizelge 2.5' te [38], ortalama bir evde üretilen atığın %30 oranında nasıl indirgenebileceği görülmektedir [27].

Çizelge 2.5. KKA önleme yöntemleri [38].

Bileşen	Olağan (%)	Atık kaynağı	Kaynakta azaltma işlemleri	İndirgeme (%)
Organikler				
Gıda atıkları	9	Yiyecek hazırlama ve dökme	Kompostlama	50
Kâğıt	34	Gazete Tek taraflı kağıt kullanımı Haberleşme Alışveriş torbaları	Elektronik kopyalar Çift taraflı kullanım Dijital yazışma teknolojileri Yeniden kullanılabilir torbalar	20
Karton	6	Ambalajlama	Aşırı ambalajlanmış ürün temininden kaçınma	10
Plastikler	7	Aşırı ambalajlama	Para ödemekten kaçınma; üretici sorumluluğu	25
Tekstilller	2	İstenmeyen giysiler	İhtiyaç sahibine verme	-
Kauçuk	0,5			-
Deri	0,5			-
Bahçe atıkları	18,5	Çim ve bahçe işleri	Yerinde kompostlama	90
Ođun	2			-
İnorganikler				
Cam	8	Şişeler	Yeniden kullanma	10
Teneke kutular	6	Gıda kutuları	Ödemeden kaçınma	10
Alüminyum	0,5	İçecek kutuları	Ödemeden kaçınma	-
Diğer metal	3			-
Toz, kül vb.	3			-
Toplam	100			31,7

2.6. TOPLANMASI VE TAŞINMASI

Katı atıkların oluşumundan, toplanıp işlem göreceği yere veya son depolama yerine taşınmasına kadar geçen süre içinde, uygun yerlerde ve şartlarda geçici olarak depolanıp bekletilmesi gerekir. Burada bahsedilen depolanmanın düzenli depolama ile karıştırılmamalıdır.

Etkin bir katı atık yönetimi çalışması için geçici depolamada geri kazanmaya dikkat edilmelidir. Mesela kâğıt ve kartonların mutfak çöpu ile karıştırılmadan, paketlenmiş olarak ayrıca biriktirilmesi gerekir. Plastik ve cam malzemelerde ayrı torbalarda toplanmalıdır. Böylece geri kazanım çalışmalarından maksimum verim alınacak ve geri kazanılacak atığın kalitesi yükselecektir. Geçici depolama için göz önüne alınacak esasları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Toplama işleminin ekonomik ve kolay olması sağlanmalıdır.
- Kötü kokulara engel olunmalıdır. Çöp kabı ve torbaların ağzı kapatılmalıdır.
- Katı atıklar fare, sinek vb. için bir beslenme ve üreme ortamı olmamalıdır. Bu amaçla

gerekli önlem alınmalıdır.

- Etrafa dökülüp saçılmamalı, hoş olmayacak görüntülere engel olunmalıdır.

- Çöp kabı sayısı ve hacmi yeterli olmalıdır.

Genel olarak evsel atıklar, bina içinde ve etrafında belirli noktalarda bulunan büyük konteynırlara yerleştirilmelidirler. Evsel nitelikte olmayan katı atıkların toplanmasında ve üretilen tesis içinde biriktirilmesinde, çevre ve insan sağlığına zarar vermemek, çevrenin görüntüsünü bozmamak, çevreye koku ve toz yaymamak kaydıyla istenilen hacim ve şekilde kap veya tank kullanılabilceği Katı Atıkların Kontrolü yönetmeliğinde belirtilmiştir [39].

Belediyelerin en sık kullandığı yöntemlerden biri olan sistemsiz toplamada, atık için kullanılan kaplar, herhangi bir standarda tabi değildir. Bu durumda konut sakinleri, çöplerini kendi temin ettikleri poşet, teneke vb. kaplara doldurup belirli bir yere veya yol kenarına bırakırlar. Bu sistemler, belediyeler için düşük maliyet ve organizasyon kolaylığından dolayı avantajlı görülebilir. Özellikle yerleşimin yoğun olduğu ve sokakların dar olduğu bölgelerde bu toplama yöntemi kolaylık sağlar. Ancak, atıkların açıkta kalması, poşetlerin yırtılması, bazı atıkların doğrudan açık olarak sokağa atılmasından dolayı, ciddi hijyen problemleri meydana gelebilir [40]. Kentsel katı atık yönetim sistemlerinde rota oluşturma işleminde dikkat edilmesi gereken esaslar şunlardır [27]:

- Toplama noktası ve sıklığı ile ilgili yasal durum incelenmelidir.

- Personel sayısı ve araç tipi gibi mevcut sistem şartları saptanmalıdır.

- Rotanın başlangıç ve bitiş noktaları belirlenmelidir.

- Engibeli arazilerde rotanın başlangıç noktası tepede olmalıdır.

- En son boşaltılacak konteyner, bertaraf tesisine en yakın olan olmalıdır.

-Trafığın yoğun olduğu bölgelerdeki katı atıklar günün erken saatlerinde veya gece saatlerinde toplanmalıdır.

- Katı atık üretiminin az olduğu dağınık alma noktalarında toplama bir seferde veya aynı günde yapılmalıdır.

Toplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının belirlendiği bilgiler Çizelge 2.6'da verilmiştir [40].

Çizelge 2.6. Toplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [40].

Toplama Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Sistemsiz Toplama	<ul style="list-style-type: none"> -Düşük maliyet. -Belediye için organizasyon, konteyner temini vb. yükümlülükler yok. -Daha az yer ihtiyacı. -Özel donanım (sıkıştırılmalı ya da vinçli kamyon) gerektirmez. 	<ul style="list-style-type: none"> -Hijyenik açıdan sakıncalı -Temizlik görevlileri için kötü çalışma koşulları (toz, koku, ağır kutuların kaldırılması). -Yığılma yerinin yakınında oturanlara ciddi boyutta rahatsızlık. -Yolların kirlenmesi. -Haşere toplanması. -Sürekli görsel kirlilik -Atıkların yayılması, sızıntı, haşere ve görsel kirlilikten dolayı atıkları günlük ya da günaşırı toplamak gerekir.
Sabit konveyör sistemi	<ul style="list-style-type: none"> -Düşük işletme giderleri. -Temizlik görevlileri için iyi çalışma koşulları (mekanik yükleme, düşük toz ve koku seviyesi, açıkta atık yok). -Sızıntı problemi yok. -Kolay kullanım. -Esneklik. -Sıkıştırılmalı kamyon teknolojisiyle uyum sağlar. 	<ul style="list-style-type: none"> -Yüksek yatırım giderleri -Yüksek alan ihtiyacı (kutular için ev dahilinde, konteynerler için ise genel alanlarda). -Konteyner kullanıldığında, sokak görünümüne olumsuz kalıcı bir etki olur. -Konteynerleri temizlemek gerekir. -Atıklar kış aylarında donup kutu cidarlarına yapışabilir.
Hareketli konveyör sistemi	<ul style="list-style-type: none"> -Düşük işletme giderleri -Temizlik görevlileri için iyi çalışma koşulları (mekanik yükleme, düşük toz ve koku seviyesi, açıkta atık yok). -Sızıntı problemi yok. -Kolay kullanım. -Esneklik. 	<ul style="list-style-type: none"> -Yüksek yatırım giderleri (konteyner ve vinçli kamyonlar) -Yüksek alan ihtiyacı -Konteynerleri temizlemek gerekir -Atıklar kış aylarında donup kutu cidarlarına yapışabilir.

3. KKA BERTARAF YÖNTEMLERİ

3.1. GERİ DÖNÜŞÜMÜ

İnsanoğlunun geçmişten günümüze kadar düzenli olarak gerçekleştirdiği en belirgin aktivite tüketim yapmasıdır. İnsanoğlunun varlığını sürdürmesi demek bu tüketimin de devam edeceği anlamına gelmektedir. Her geçen gün artan bu insan tüketimi ise beraberinde büyük bir atık oluşumunu ve birikimini meydana getirmektedir. Bu birikime karşı alınabilecek tedbirler arasında ise ilk göze çarpan geri kazanım işlemleridir. Hem düzenli olarak artan katı atık kirliliğini bir nebze de olsa azaltıp bu şekilde çevreye katkı sağlanmaktadır. Geri kazanılmış atıkların kullanım alanları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir [41], [42].

Çizelge 3.1. Geri kazanılmış atıkların kullanım alanları [41].

Atık türü	Kullanım alanları
Cam	Kullanılmış cam, eritildikten sonra, tüm cam ürünleri için kullanılabilir. Ancak beyaz cam üretimi için bazı sınırlamalar vardır (renkli cam muhtevası).
Metaller	Kullanılmış metaller, eritildikten sonra, daha evvelki kullanım amacı için kullanılabilir. Alasım özelliklerinden dolayı, çapraz uygulamalar (meselâ kutu ambalajlarını eritip pencere profilini üretmek) her zaman mümkün olmayabilir.
Plastik	Plastik ürünlerin tekrar kullanımı kısıtlıdır. Plastik çeşitlerinin çok olmasından, bunların ayırma imkânları da sınırlı olmasından dolayı (meselâ kimyevî özellikleri çok değişik ve birbirine uymayan plastiklerin özgül yoğunlukları birbirine çok yakın olabilir, bu da mekanik ayırmayı zorlaştırır), kaliteli ikincil ürün elde etmek zordur. İkincil plastik malzemeleri gıda ile temasta bulunmamalıdır. Ancak, ambalaj dış cidarı, boru (içme suyu borusu hariç), çiçek saksısı, plastik mobilya gibi eşyanın üretilmesi için kullanılabilirler.
Kâğıt	Yeni yapılan kâğıdın hamuruna katılır, belli bir oranı geçmemek kaydıyla tüm ürünler için kullanılabilir. % 100 eski kâğıttan üretilen kâğıtlar, renk ve doku uzunluğu açısından, yeni mamulden yapılan kâğıdın kalitesine ulaşmamaktadır.
Tekstil	Kâğıt yapımı, dolgu malzemesi, yalıtım malzemesi, yeni ip üretimi için kullanılabilir.
Ahşap	Kâğıt üretiminde ve yakıt olarak kullanılabilir.
Kemik	Jelatin vb. malzemelerin üretiminde kullanılabilir.

3.2. DÜZENLİ DEPOLAMA YÖNTEMİ

Düzenli depolama yöntemi teknolojik hayatın başlamasından çok daha önceleri atık bertarafında kullanılan en temel yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Günümüz teknolojisinde atıkların bertarafında kullanılan birçok yöntem olmasına karşın düzenli depolamanın kullanımını halen devam ettirmektedir. Düzenli depolama basit olarak katı atıkların, sızdırmazlığı sağlanmış büyük alanlara dökülmesi, sıkıştırılması ve üzerinin örtülerek tabii biyolojik reaktör haline getirilmesi olarak tanımlanabilir [44]-[47].

3.2.1. Düzenli Depolama Sahası Tasarım Kriterleri

Düzenli depolama sahası tasarım paketi her projede olduğu gibi planlardan, detaylı mühendislik projelerinden, tasarım raporundan ve maliyet hesaplamalarından meydana gelir. Tasarım aşamalarından bahsetmeden önce düzenli depolama işleminde kullanılan bazı terimlerin tanımlamalarının bilinmesi gerekir.

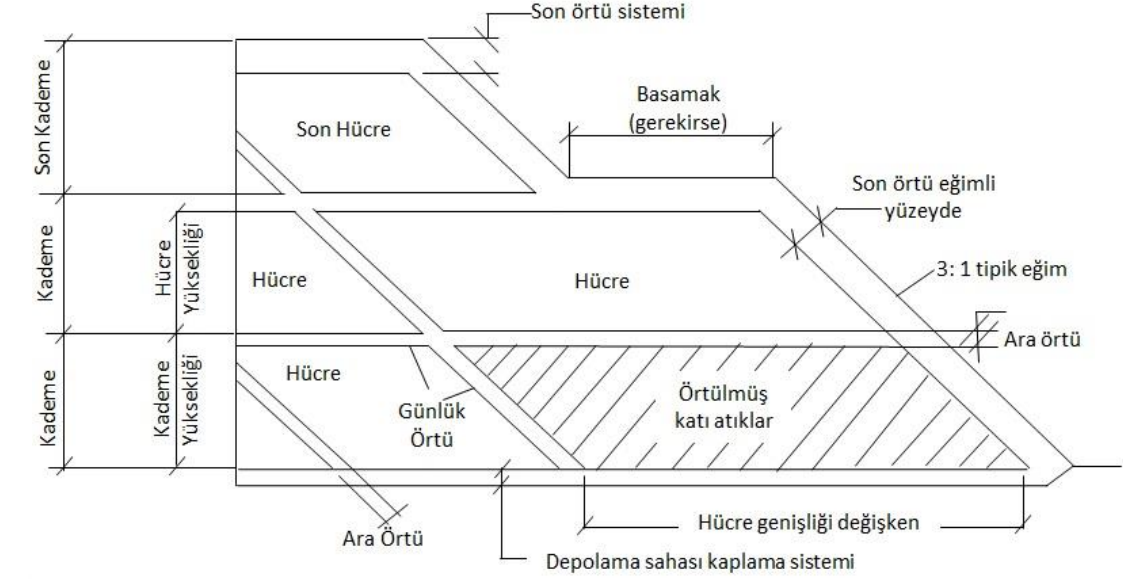
Hücre (cell) ; Hücre terimi bir işletme periyodunda (genellikle 1 gün) sahaya yerleştirilen malzemenin hacmini tanımlar.

Günlük örtü (daily cover); Günlük örtü genellikle doğal topraktan veya kompost gibi alternatif materyallerden oluşur ve her işletme periyodu sonunda alanın yüzeyine dökülür.

Kademe (lift); Bir kademe ise düzenli depolama sahasının aktif alanındaki hücrelerin üzerini örten tam bir katmandır.

Basamak (bench); Basamaklar genellikle yüksekliği 15-25 metreyi aşacak sahalarda kullanılır.

Son örtü (final cover); Son örtü tüm depolama işlemi tamamlandıktan sonra bütün sahanın yüzeyine uygulanan örtü tabakasıdır. Bir düzenli depolama tesisinin kesit görünümü Şekil 3.1'de verilmiştir [38], [42].



Şekil 3.1. Bir düzenli depolama sahasının kesit görüntüsü [38].

Sızıntı suyu (leachate): Depolama sahasının dibindeki sıvıya sızıntı suyu adı verilir.

Depo gazı (landfill gas): Depo gazı sahada oluşan gazların bir karışımıdır.

Depolama sahasının kapatılması (landfill closure): Bu terim doldurma işleri bittiğinde sahanın güvenli olacak şekilde kapatılması için yapılması gereken adımları tanımlar [38], [42].

3.2.2. Depo Gazı Oluşumu ve Özellikleri

Depolama sahasında gerçekleşen kentsel katı atıkların bozunması karmaşık bir süreçtir. Bozunma fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin bir kombinasyonudur. Fiziksel bozunma sızıntı suyunun atıktan süzülmesi ve böylece atığın fiziksel özelliklerinde değişikliklerin meydana gelmesi şeklinde düşünülebilir. Depolama sahaslarında bulunan gazlar CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2S , NH_3 , N_2 ve O_2 'dir. Depo gazının patlayıcılığı esas olarak metan içeriğinden kaynaklanmaktadır [38], [42].

3.3. ISIL VE KİMYASAL BERTARAF YÖNTEMLERİ

Çeşitli teknolojiler ve proseslerin kullanıldığı enerji dönüşüm sistemleri uygulamaları tüm dünyada giderek artan bir eğilim göstermektedir. Dünya devletlerinin ülke yönetiminde ve global yönetimde söz sahibi olabilmeleri için ise daha verimli ve yenilikçi enerji dönüşüm sistemleri geliştirmeleri gerekmektedir. Bu yenilikçi enerji

dönüşüm sistemlerinde biri de içerisinde farklı yöntemleri barındıran termal sistemlerdir. KKA bertarafında termal sistemler çok önemli bir paya sahiptir. Bu termal sistemler işlem sırasında sisteme hava miktarına göre piroliz, yakma ve gazlaştırma olarak sınıflandırılmaktadırlar. Çizelge 3.2’de bu sistemlerin temel ısıl ve son ürün özellikleri verilmiştir [27].

Çizelge 3.2. Isıl bozundurma işlem sonrası ısıl ve son ürün özellikleri [27].

	Piroliz	Gazlaştırma	Yakma
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	250-700	500-1600	800-1450
Basınç (bar)	1	1-45	1
Stokiyometrik oran	0	<1	>1
Yanma Ürünleri			
Gaz Faz	H ₂ , CO, hidrokarbon, H ₂ O, N ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, N ₂	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂
Katı Faz	Kül, kok	Kül, cüruf	Kül, cüruf
Sıvı Faz	Etanol, asetik asit, piroliz yağı	-	-

3.3.1. Yakma

KKA’nın bertarafında önemli bir yöntem atıkların yakılarak zararlı etkilerinin azaltılması ve atıkların enerji formuna dönüştürülmesidir. Yakma sistemleri en yaygın insanlığın ateşi bulmasından bu yana kullanılan en eski sistemdir. Yakma sistemleri atığın stokiyometrik orandan fazla oksijenle yüksek sıcaklıkta yanma ürünlerine dönüştürülmesine dayanır. Yakma işleminde oksijen ve atıktaki hidrokarbonun ekzotermik reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bunun reaksiyon sonucunda ise su (H₂O) ve karbondioksit (CO₂) şeklinde iki kararlı bileşik ortaya çıkar. Yine bu reaksiyon sonucunda atığın enerjiye dönüşen %90’lık kısmı, insanoğlunun enerji tüketiminin en büyük kaynağı olarak kendini göstermektedir [49].

KKA’ların yakılması sırasında karşılaşılabilecek bazı çevresel zorluk bulunmaktadır. Düşük yoğunluklu (kömürden 5-10 kat daha düşük), yüksek nem miktarına, düşük erime noktasına ve yüksek miktarda uçucu madde içeriğine sahip tarımsal atık birikimi önemli zorluklardandır. Burada düşük yoğunluk; yüksek yüzey alanları ve saklama koşullarını zorlayacak derecede büyük hacim ihtiyacı doğurmasının yanında, taşıma masraflarını artırmakta ve hacim büyüklüğüne kıyasla düşük kalorifik değerde enerji eldesi sağlayarak verimsiz bir senaryo ortaya çıkarmaktadır [50].

KKA'ların yakılmasının en büyük avantajı hacimce %90 ağırlıkça %70 bir azalma sağlamasıdır [51]. Dezavantajı ise yakma sonucu oluşan baca gazı emisyonlarının hava kirliliğine neden olmasıdır. Baca gazı arıtma sistemleri de maliyeti oldukça yükseltmektedir [7].

3.3.1.1. Yakma İşlemi ve Sistemleri

Yakma işleminde oksijen ve atıktaki hidrokarbonun ekzotermik reaksiyonu gerçekleştiği ve bu reaksiyon sonucunda ise su (H₂O) ve karbondioksit (CO₂) şeklinde iki kararlı bileşik ortaya çıktığına önceki bölümde değinilmiştir. Yakma işlemi sonrasında inorganik bileşikler aynen kalırken organik bileşikler yanma ürünlerine dönüşürler [52]. Temel yanma reaksiyonları ise Akpınar'ın yaptığı çalışmada aşağıdaki gibi belirtilmiştir [42];

KKA'ların hava ile yanması sonucunda, biyokütlede depolanmış olan kimyasal enerjiden soba, fırın, kazan, buhar türbini, turbo-jeneratörü gibi çok farklı ekipmanlarda ısı, mekanik güç ve elektrik üretimi gibi çok geniş alanlarda faydalanılmaktadır. Biyokütlenin yanması, 800-1000°C civarlarında sıcak bir gazın açığa çıkmasına neden olmaktadır. Nem içeriği %50'den az olan, önceden bir kurutma işlemi uygulanmamış biyokütle türleri pratik uygulamalarda yanma için; yüksek nem içeren biyokütle türleri ise biyokimyasal yöntemler için daha uygun olmaktadır [53].

Endüstride küçük ve büyük ölçekli yanma tesislerinde 100-3000 MW enerji üretimi yapılmaktadır. Yüksek verimlilik sağladığı için biyokütle ile kömürün birlikte yakıldığı (co-combustion) tesisler ise oldukça ilgi çekici uygulamalardır. Biyokütlenin yakılmasıyla güç üretim tesislerinde verim %20-40 arasında değişmektedir. Biyokütle ile kömürün birlikte yakılmasıyla, daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir [54].



1 ton KKA'nın termal yöntemle bertarafı sonunda 700 kg baca gazı (%70), 230-270 kg taban külü (%24), 30 kg hurda demir (%3,2), 20-30 kg filtre (uçucu) külü (%2,2) ve 1-2

kg baca gazı arıtma çamuru oluştuğu bilinmektedir [39]. Yakma tesislerinde aynı zamanda çıkan ısıyı kullanarak enerji geri kazanımı sağlamaktır [55].

3.3.1.2. *Atığın Yanabilirliği*

Biyokütle veya Yanabilirlik atığın bileşimine bağlıdır. Atığın bileşimi yıl içindeki mevsimsel değişimlere, yerleşim birimine, atığın toplanma sekline göre değişir. Atığın bileşimi kalorifik değeri belirler. Kalorifik değer atığın yanabilirliğini belirleyen en önemli özelliktir, bunun dışında atığın nem ve kül miktarı da yanabilirliği etkileyen diğer faktörlerdir [42].

3.3.1.3. *Isı Geri Kazanım Sistemleri*

Giren atıkların kalorifik değerinin %70' i ilâ %80' i enerji olarak değerlendirilebilir. Geri kalanı, fırının termik ısınları, cüruf ısısı, yakılmayan malzeme ve baca gazının ısı kaybı olarak kaybedilir. İşlenmemiş veya işlenmiş katı atık yakılarak oluşan sıcak baca gazlarından iki şekilde enerji geri kazanımı mümkündür: Su duvarlı yanma odaları ve atık ısı kazanları [42].

3.3.2. **Gazlaştırma**

Gazlaştırma işlemi, karbon içerikli malzemelerin (kömür, petrol, biyoyakıt, biyokütle veya katı atık) kontrollü miktardaki oksijen veya hava varlığında yakılabilir gaz haline dönüştürülmesi işlemidir. Gazifikasyon işlemi sonrasında elde edilen gaz ürün sentez gazı ya da singaz olarak adlandırılmaktadır ve bu gaz ürünler içeriğinde karbonmonoksit ve hidrojen, karbondioksit ve metan, hidrokarbon yağlar, kömürleşmiş katı ürün (char) ve külü barındırmaktadır. Sentez gazı kendi başına bir yakıt olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sebeple gazifikasyon farklı tip organik molekülleri kullanarak enerji dönüşümü yapan bir endotermik enerji dönüşüm teknolojisi olarak tanımlanabilir. Bir gazifikasyon tesisinde ortaya çıkan emisyonlar arasında nitrojen oksit, sülfür dioksit, katı parçacık, hidrojen klorit, hidrojen florit, amonyak, ağır metaller, zehirli aromatikler ve furanlar yer almaktadır [57].

3.3.3. **Piroliz**

Her türlü organik katı malzemelerin pirolizi işlemi, oksijenden tamamen arındırılmış ve yüksek sıcaklıklara çıkarılmış kapalı sistemlerde gerçekleştirilen ısıl bozundurma işlemleridir. Teori olarak piroliz işlemi mutlak oksijensizlikten bahsedilse bile pratikte gerçekleşen bazı oksidasyonlar neticesinde bu durum mümkün olmamaktadır.

Piroliz işlemleri ısı bozundurulacak numune özelliklerine bağlı olarak 300-750°C sıcaklık değerleri aralığında gerçekleştirilmektedir [57]. Hem piroliz hem de gazifikasyon işlemleri sonucunda, ısı ve elektrik formunda enerji eldesinde kullanılan ve zengin bir yakıt olan sentetik gaz elde edilmektedir. Sentetik gaz ayrıca yüksek ısı ve kimyasal değere sahip yakıt ve kimyasal madde üretimi için hammadde haline getirilebilmektedir.

3.4. BİYOLOJİK BERTARAF YÖNTEMLERİ

Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına eğilim artmış ve bu kapsamda atıktan birçok farklı teknoloji ile enerji elde edilebilir duruma gelinmiştir. Bu teknolojilerden biri de içerisinde farklı yöntemleri barındıran biyolojik sistemlerdir [58], [59].

3.4.1. Anaerobik Çürütme Prosesleri



Atık stabilizasyonu metan ve karbon dioksit üretimi ile gerçekleşir [38], [60].

3.4.2. Aerobik Kompostlaştırma

Aerobik kompostlaştırma kentsel katı atıkların organik kısmının kompost olarak bilinen humus benzeri bir maddeye dönüştürülmesinde kullanılan biyolojik bir süreçtir. Aerobik kompostlaştırma prosesi üç temel asamadan meydana gelir: (1) Kentsel katı atıkların ön işlenmesi, (2) aerobik bozunma, (3) ürünün hazırlanması. Ön işleme aşaması atıkların parçalanması ve ayrılmasından oluşur. Parçalamanın amacı, özgül yüzey alanının çoğaltılmasıyla, malzemenin hava ve su tutma kapasitesini yükseltip, mikroorganizmaların gerçekleştirdikleri bozuşma prosesini kolaylaştırmaktır.

4. TERMAL BERTARAF YÖNTEMİ OLARAK PİROLİZ

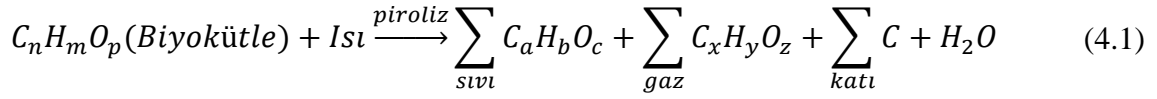
4.1. PİROLİZE GİRİŞ

Piroliz işlemi önceki bölümde de bahsedildiği gibi; her türlü organik katı ve yığın (karbon içerikli) malzemelerin, oksijenden tamamen arındırılmış ve yüksek sıcaklıklara çıkarılmış kapalı sistemlerde gerçekleştirilen ısıl olarak bozundurulması işlemleridir. Bu termal dönüşüm işlemi endotermik bir prosesdir. Bu proses sırasında ortamın oksijen miktarı büyük ölçüde kısıtlanmış olsa da, belirli miktar oksijenin bulunmasından kaynaklanan kısmi bu işlem sırasında gazifikasyon reaksiyonları gözlemlenebilmektedir. Piroliz işlemi, gazifikasyona kıyasla düşük sıcaklıklarda, 400-900°C, ama genelde 700°C ve altındaki değerlerde gerçekleşmektedirler. Piroliz işlemi sonucunda ise sentetik gaz (singaz, piroliz gazı), sıvı (piroliz yağı) ve katı çar gibi son ürünler ortaya çıkmaktadır. Piroliz son ürünlerinin miktarı ve kompozisyonu pirolize maruz bırakılan malzeme özelliklerine, piroliz yöntemine, işlem sıcaklığı, işlem basıncı, reaksiyon oranı, ısı transfer oranı, katalizör varlığı gibi birçok etkenlere göre değişmektedir. İşlem sonunda yakıt olarak kullanılabilen piroliz gazı (singaz) temel olarak oksijen ile yakılabilen CO, H₂ ve CH₄ gazlarını içermektedir. Bunun yanında singaz karışımı, alt ısı değeri olmayan oksitlenmiş bileşikler olan karbon dioksit ve su gibi bileşikler de içermektedir [57].

Piroliz işlemi gerekli işlem şartları sağlandığı sürece kendiliğinden gerçekleşen bir bozunma sürecidir. Bu süreç sonucunda elde edilen singaz çoğunlukla piroliz işleminin hemen ardından yakılarak enerji eldesi sağlanır. KA'nın cinsine ve karışım oranlarına bağlı olarak singazın ısı değeri 5-15 MJ/m³ değerleri arasında değişmektedir. Piroliz işlemi sonunda atığın içindeki organik maddelerin %75-90'lık kısmı uçucu bileşiklere dönüştürülürken, %10-25'lik kısmı ise katı kalıntı (kömür) olarak kalmaktadır. Ancak işleme giren hammadde karışımı içinde bulunan nem ve inorganik madde miktarına bağlı olarak uçucu bileşik miktarı %60-70 değerlerine düşerken, katı kalıntı miktarları ise %30-40 değerlerine ulaşabilmektedir [61].

Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürünlerden bahsederken; uçucu bileşikler ve katı kalıntılar şeklinde sınıflandırma yapılır. Bu sınıflandırmadaki uçucu terimi gaz şeklinde

yorumlanmamalıdır. Burada uçucu malzemelerden kasıt gaz ve sıvı kalıntıların tamamı olarak ele alınır. Denklem (4.1)'de piroliz sırasında gerçekleşen reaksiyonlar gösterilmektedir [49].



4.1.1. Piroliz İşleminin Termal ve Kimyasal İşlem Basamakları

Piroliz işlemi genellikle atıklar bir depoya yığılması ve burada homojen bir şekilde karıştırılması ile başlar. Yeterli süre karıştırılan atıklar buradan bir kırıcıya gönderilerek boyutları küçültülür ve ardından başka bir depoya aktarılır. Boyutları kabaca küçültülmüş olan atıklar, genellikle atmosfer basıncında ve dışarıdan ısıtılmalı döner tamburlu, oksijenden arındırılmış (havasız ve ya nitrojen atmosferli) olan reaktörlere aktarılır. Reaktörün içinde katı atık 100-200°C sıcaklıklarda kurur ve bunu takiben sıcaklık artışı ile aşağıdaki ısı değişimleri meydana gelir [61];

250°C sıcaklıkta H₂S, H₂O ve CO₂ moleküllerinin parçalanması,

340°C sıcaklıkta alifatik maddelerin bağlarının kırılması (CH₄ ve diğer hidrokarbonların oluşması),

380°C sıcaklıkta ortaya çıkan katı ürünün karbonca zenginleşmesi,

400°C sıcaklıkta C-O ve C-N bileşiklerinin bağlarının parçalanması

400-600°C sıcaklıklarda tüm katı ürünlerin piroliz yağına ve katrana dönüşmesi,

600°C sıcaklıkta ısıya dirençli malzemelerin oluşması, aromatiklerin farklı formlara dönüşmeye başlaması,

600°C ve üzeri sıcaklıklarda aromatiklerin oluşumu, bütadiyen ve sikloheksan gibi organiklerden H₂ çıkarılması.

4.2. PİROLİZ YÖNTEMLERİ

Piroliz reaksiyonları işlem şartlarına bağlı olarak yavaş, hızlı ve ya geleneksel piroliz adı altında üç farklı şekilde gerçekleşebilmektedir. P.Jayarama'nın kitabında bahsettiği gibi piroliz yöntemleri işlem şartlarına bağlı olan sübjektif yöntemler olduğu için, bu yöntemler ile ilgili kesin bir sınıflandırma yoktur. Çizelge 4.1'de bazı piroliz yöntemleri

uygulama şartları ile son ürün bilgileri verilmiştir [57].

Çizelge 4.1. Piroliz yöntemlerinin uygulama sıcaklıkları ve son ürünleri [57].

Piroliz Yöntemi	İşlem süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık °C	Ana ürün
Yavaş Piroliz (karbonizasyon)	Saatler ve günler	Oldukça düşük	400	Kömür
Geleneksel Piroliz	5-30 dk	Orta	400-600	Çar, sıvı&singaz
Hızlı Piroliz	5-30 dk	Orta	700-900	Çar, singaz
	0,1-2 s	Yüksek	400-650	Sıvı
	<1 s	Yüksek	650-900	Sıvı&singaz
	<1 s	Çok Yüksek	1000-3000	Singaz

4.2.1. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, işlem süresi oldukça uzun (saatlerce ve hatta günlerce süren) olan bir yöntemdir. Yavaş pirolizde işlem sırasında sıcaklık 400°C civarında sabit tutulur. Oldukça yavaş ve düşük sıcaklıkta gerçekleşen bir işlem olduğu için işlem sonunda son ürün olarak odun kömürü (charcoal) elde edilir [57].

4.2.2. Geleneksel Piroliz

En alışılagelmiş piroliz yöntemlerinden biri olan geleneksel piroliz yönteminde ısıtma hızı 20°C/dk civarındadır. İşlem sırasındaki sıcaklık değerleri ise 400-600°C aralığında değişmektedir. İşleme maruz kalan hammaddenin doğasına ve yapısına bağlı olarak geleneksel piroliz sonunda ise çar, yağ ve gaz son ürünleri elde edilir [62].

4.2.3. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz yönteminde atıklar çok hızlı bir şekilde bozunmaya uğradıkları için çoğunlukla buhar, aerosol, çar ve gaz son ürünler elde edilir [44]. Bu yöntemde işlem 1 saniyeden daha kısa zaman dilimlerinde gerçekleşirken, sistem çok yüksek ısıtma hızlarında ısıtılıp, yine aynı şekilde hızlı bir soğutma işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemler sonunda son ürün olarak; 400-650°C arası sıvı ürün, 650-900°C arası sıvı ve singaz, 1000-3000°C arasında ise singaz elde edilmektedir [56].

4.3. PİROLİZ REAKTÖR ÇEŞİTLERİ

Oksijensiz ortamda bozunmanın gerçekleştiği piroliz reaktörleri, farklı uygulamalara göre çeşitli şekillerde gerçekleştirilmektedir. Sabit yataklı, döner yataklı, akışkan yataklı, borusal şekilli ve diğer reaktörler, KKA pirolizi üstüne yapılan çalışmalarda

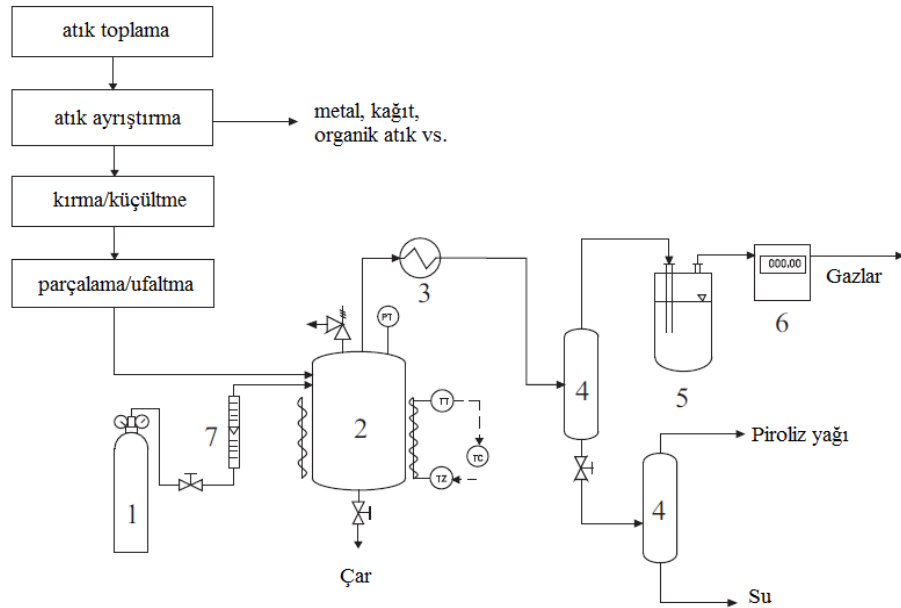
kullanılan farklı reaktör tipleri arasında yer almaktadır. İşlem sırasındaki reaksiyon koşullarına bağlı olarak bu reaktör tiplerinin çoğu atmosferik basınç şartlarında gerçekleşmektedir [63].

4.3.1. Sabit Yataklı Reaktör

Sabit yataklı reaktörler, sahip oldukları düşük ısı transfer sabitine bağlı olarak, düşük ısıtma hızına sahip sistemler olarak nitelendirilirler Denklem (4.2). Bu yüzden daha büyük kütleli numuneler işleme girdiğinde, numunelerin içindeki sıcaklık dağılımı uniform bir şekilde gerçekleşmemektedir [58]. Bunun sonucunda ise numuneler farklı sıcaklıklarda simultane olarak bozunmaya başlar ve farklı hatta bazı durumlarda istenmeyen son ürün eldeleri ortaya çıkar.

$$\text{Isıtma hızı}(\dot{\Delta T}) = \frac{\Delta T \cdot \alpha}{m_{ar} \cdot C_p}, \quad ^\circ C/sn \quad (4.2)$$

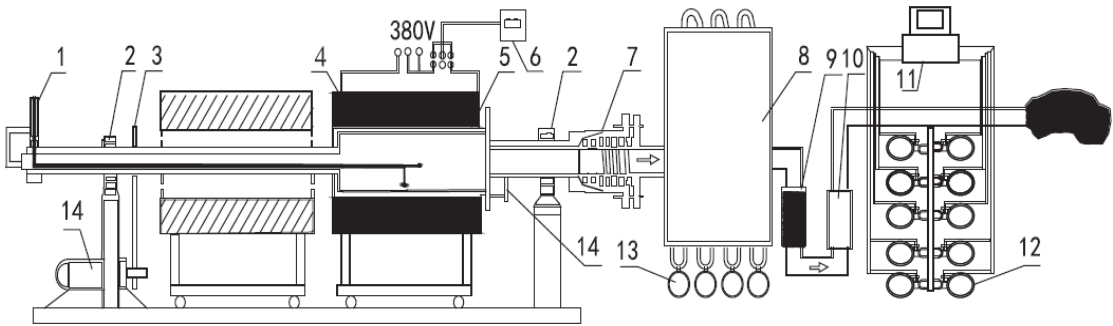
Burada ΔT reaktör duvarı ile numune arasındaki sıcaklık farkını, α ($W/m^2 \cdot ^\circ C$) reaktörün içindeki ısı transfer sabitini, m_{ar} (kg/m^2) ısı transfer yüzey alanı tarafından ısıtılan numune kütlesini, C_p ($J/kg \cdot ^\circ C$) ise numunenin özgül ısısını göstermektedir. Bir sabit yataklı bir piroliz reaktör sisteminin bileşenleri Şekil 4.1’de şematize edilmiştir [63].



Şekil 4.1. Sabit yataklı piroliz sistemi [63].

4.3.2. Döner Yataklı Reaktör

Döner yataklı reaktör tipleri numunenin ısıtılmasında sabit yataklı reaktörlere göre oldukça verimli sistemlerdir. Eğimli ve ağır ağır dönen fırın atıkların iyice karışmasını sağlar. Bu reaktörler literatürde yaygın olarak kullanılır ancak daha çok geleneksel ve yavaş piroliz yöntemlerinde kullanılır. Önceki çalışmalarda kaydedilen verilere göre bu tip reaktörlerde ısıtma hızları $100^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ civarında seyretmektedir. Bu fırın sistemlerinde düşük ısıtma hızının olmasındaki temel sebep, fırın duvarının numune ile temas ettiği yüzey alanının çok düşük olmasıdır. Fırın ısıtma sırasında bir taraftan da dönmeye devam ettiği için, duvar yüzeyi ile temas eden numunenin yüzey alanı düşmekte ve bu da ısıtma hızında düşüşe yol açmaktadır. Diğer yandan büyük besleme hacmi ve kontrol edilebilir numune akışına bağlı olarak heterojen numune beslemelerinde dahi homojen ısıtma sağlayabilmektedir. Bu yüzden günümüzde kullanılan reaktör tipleri arasında döner yataklı reaktör (Şekil 4.2) en yaygın ve en verimli sistem olarak kendini gösteriyor [63].



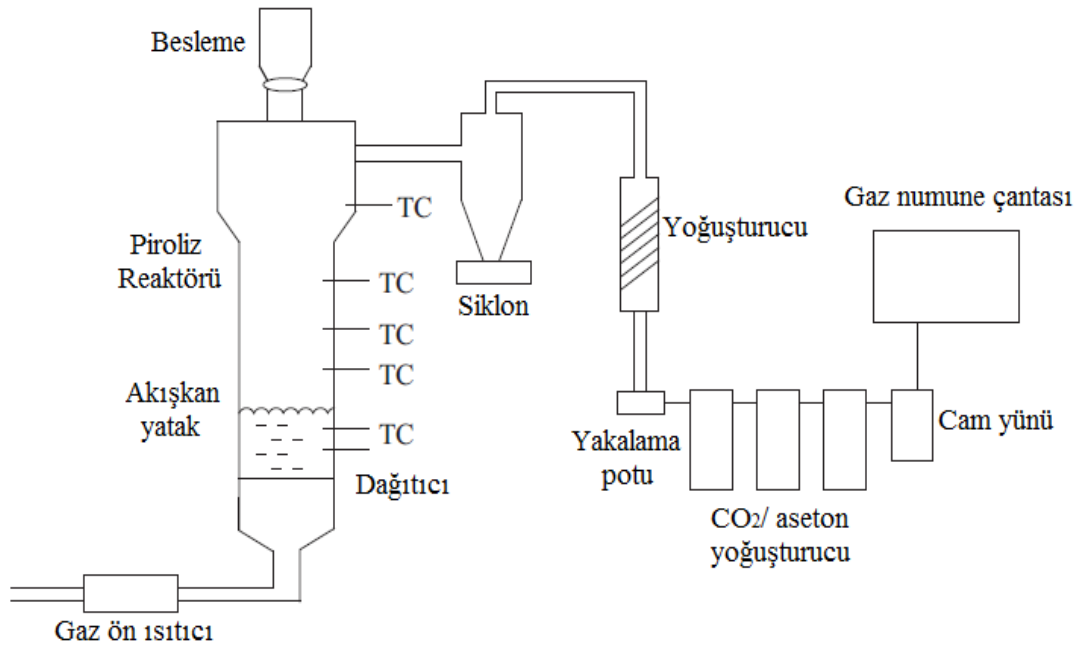
Şekil 4.2. Döner yataklı piroliz sistemi [63].

Burada 1-termometre; 2-mil yatağı; 3-aktarma dişlileri; 4- elektrikli fırın; 5-döner fırın; 6- sıcaklık kontrolcüsü; 7-keçe; 8-yoğuşturucu; 9-filtre; 10-akış ölçer; 11- bilgisayar; 12- gaz örnekleyici araç; 13-besleme-boşaltma açıklığı; 14-hız kontrolcüsünü ifade etmektedir.

4.3.3. Akışkan Yataklı Reaktör

Akışkan yataklı reaktör tipleri yüksek ısıtma hızlarına sahip, iyi harmanlanmış numune beslemesi sağlayan sistemler olarak nitelendirilirler. Bu yüzden bu reaktörler sıcaklık ve işlem süresinin piroliz davranış ve son ürünleri üzerine etkisini tanımlarken sıklıkla kullanılır [65]-[69]. Akışkan yataklı reaktörler (Şekil 4.3) genellikle hızlı pirolizin (flash piroliz) davranışlarını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu reaktör tiplerinin laboratuvar

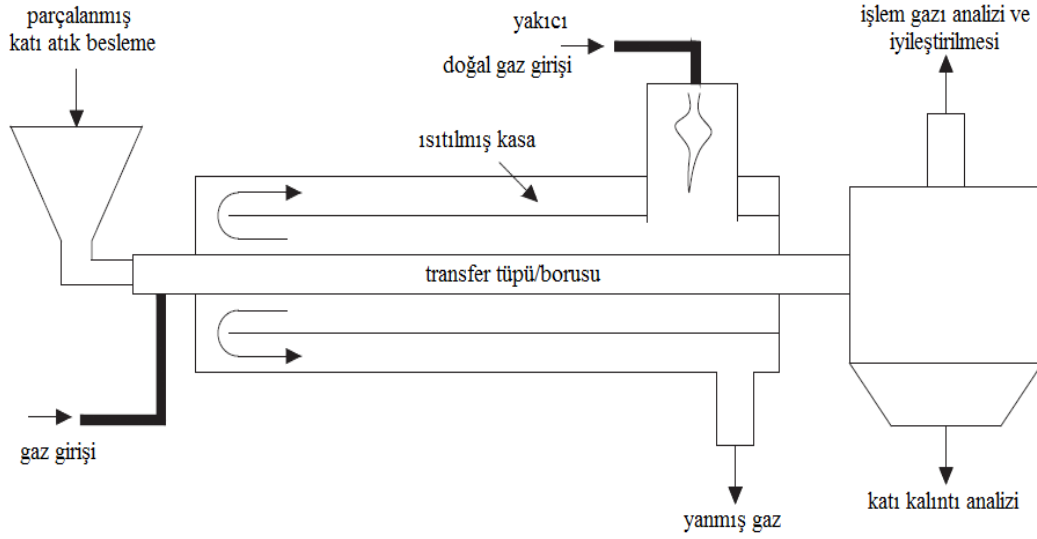
ölçekli kullanımı yaygın olarak kullanılmasına karşın, endüstriyel olarak KKA'ların pirolizinde kullanımı yaygın değildir [63].



Şekil 4.3. Akışkan yataklı piroliz sistemi [63].

4.3.4. Borusal Şekilli Reaktörler

Bu reaktörler, sabit yataklı reaktör tipi ailesine ait bir reaktör tipi olup, sabit duvarlardan oluşan borusal şekilli sistemlerdir. Borusal şekilli reaktörler (Şekil 4.4) genellikle dışarıdan ısıtmalı sistemlerdir. Bu sistemlerin avantajı daha büyük yüzey alanlarına sahip numunelere uygulanabilmesi sayesinde verimli ısı transferi sağlamasıdır. Düşük üretim maliyetleri ve kolay üretilebilirliği ile gerekli kullanım şartları sağlandığı takdirde bu tip reaktörler gelecek vaat etmektedir. Buna karşın tüpte kullanılan atık bileşenlerinin içerdiği kum ve sert katı parçacıkların erozyona yol açması gibi sorunların giderilmesi gerekmektedir. Ayrıca kullanılan katı atık karışımı ile tüp arasında ısı transfer sabitinin belirlenebilmesi gerekmektedir [63], [70].

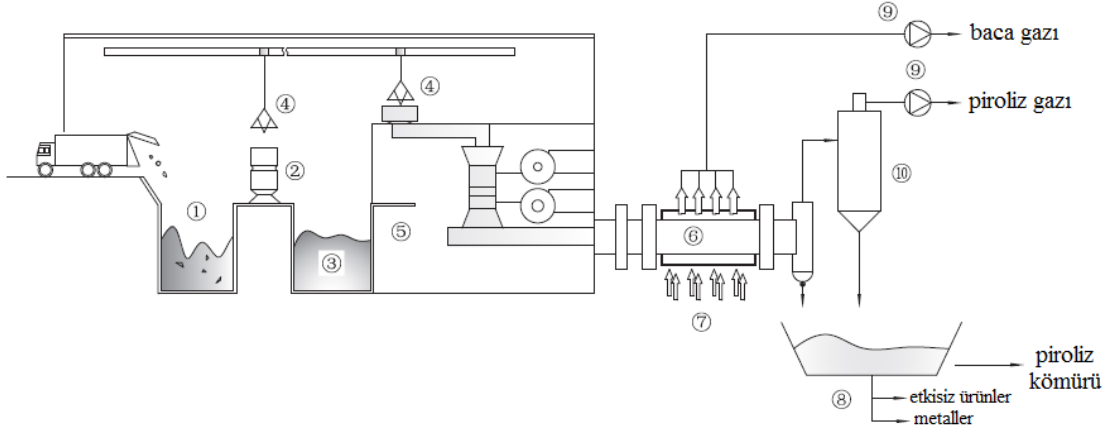


Şekil 4.4. Borusal şekilli piroliz reaktörü [63].

4.3.5. Diğer Piroliz Reaktörleri ve Teknolojileri

Günümüzde hâlihazırda kullanılan piroliz reaktör tiplerinin dışında özel uygulamalara yönelik geliştirilmiş olan birçok piroliz reaktör tipi mevcuttur. Örneğin iki aşamalı tüp reaktör sistemleri, ilk aşamada oluşan tar ürünündeki buharın, ikinci aşamasında kontrol edilebilmesinin araştırılması için geliştirilmiştir [71]. Yine aynı amaç için Zhao ve arkadaşları üç aşamalı reaktör sistemlerini geliştirmişlerdir. Bu sistemlerde ilk aşamada HCl hızlı bir şekilde ekstrakt elde edilebilirken, ikinci aşamada oluşan uçucular doğrudan üçüncü aşamaya geçecek buradan elde edilebilecektir [72].

Geleneksel piroliz reaktörlerinde ısıtma işlemi piroliz gazı ile dışarıdan içeri doğru sağlanmaktadır. Buna alternatif olarak piroliz işleminde ısıtma işleminin hacimsel olarak gerçekleştirildiği plazma piroliz [73] ve mikrodalga piroliz [74]- [75], gibi piroliz reaktörleri de mevcuttur. Bazı sistemlerde uygulama şartlarına bağlı olarak verimliliği elde etmek için farklı yöntemlerin bir arada kullanıldığı entegre piroliz sistemleri (Şekil 4.5) kullanılmaktadır [63].



Şekil 4.5. Entegre piroliz sistemi [63].

4.4. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürünlerin miktarı ve kompozisyonu, işlemde kullanılan hammadde özellikleri (cins, bileşen, nem), uygulanan piroliz yöntemi (hızlı, yavaş), işlem sıcaklığı, işlem basıncı, ısıtma hızı, katalizör kullanımı, işlem sırasında kullanılan inert gazın çeşitliliği ve işlem süresince besleme hızı gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Buradan tüm bu parametrelerin piroliz verimini doğrudan etkilediğini anlaşılmaktadır.

4.4.1. Hammadde Fiziksel Özellikleri ve Ayrıştırma

Piroliz işleminde hammaddeye uygulanan ön işlemler singaz verimini doğrudan etkilemektedir. Seçilen piroliz yöntemine bağlı olarak, uygulanan ön işlemler cam, metal ve beton gibi sıcaklıkla bozundurulamayan malzemelerin sınıflandırılması ve karışımdan ayrılması gibi işlemleri içermektedir [57].

Piroliz ünitesinde işlem gören KKA numunelerinin yoğunluğu, boyut ve şekilleri ısı transferini doğrudan etkilemektedir. Parçacıkların μm veya belirli bir ölçüde mm boyutlarına kadar küçültülmesi durumunda işlem verimi artmaktadır [76]. Ancak numuneler arasında büyük boyutlu parçacıklar kalırsa, bu parçacıklar çoğu zaman termal işlem görememektedir [77], [78].

4.4.2. Isıtma Hızı, İşlem Sıcaklık ve Basıncı

Isıtma hızının değişmesi hem piroliz aşamasında hem de kurutma aşamasında etkili olmaktadır. Isıtma hızının yüksek olduğu hallerde uçucu organik bileşiklerin salınımı

hızlanır ve oluşan çar malzemenin doğal gözenekli yapısı ile reaksiyon oranını artır. Yani KKA'ların pirolizinde yüksek ısıtma hızı, elde edilen singaz miktarını artırmaktadır. Diğer yandan düşük ısıtma hızlarında ise, çar malzemenin uçucu organik bileşikler ile reaksiyona girmesi kolaylaşır ve singaz son ürünü azaltır [79]. Buna karşın ısıtma hızı çar malzemenin elementel bileşimini etkilememektedir [80].

Piroliz işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi durumunda, reaktöre giren hammadde formunu koruyarak katı ürün çıkışının artmasına neden olmaktadır. Bu durumda ise verimli bir gaz çıkışı elde edilememektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz sonunda elde edilen singaz kompozisyonları üzerine yapılan çalışmada sıcaklığın ürün üzerine etkisi Çizelge 4.2'de açıkça görülmektedir [81].

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen singaz özellikleri [81].

Sıcaklık (°C)	H ₂ % mol	CO % mol	CO ₂ % mol	CH ₄ % mol	Üst Isıl Değer (MJ/m ³)
500	5,56	33,5	44,8	17,5	12,3
650	16,6	30,5	31,8	11	15,8
900	32,5	33,5	18,3	4,5	15,1

Piroliz sıcaklığının son ürün kompozisyonuna etkisi üzerine bir başka çalışmada elde edilen gaz bileşimleri Çizelge 4.3'te gösterilmektedir [61]. Birbirlerinden bağımsız olarak yapılan her iki çalışmada da işlem sıcaklığının son ürün bileşenlerini doğrudan etkilediği görülmüştür.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklar için gaz ürün içerik yüzdeleri [61].

% v/v gaz bileşimleri	Piroliz sıcaklıkları (°C)			
	500	650	815	926
CO	33.6	30.5	34.1	35.3
CO ₂	44.8	31.8	20.6	18.3
H ₂	5.6	16.5	28.6	32.4
CH ₄	12.5	15.9	28.6	32.4
C ₂ H ₆	3.0	3.1	0.8	1.1
C ₂ H ₄	0.5	2.2	2.2	2.4
MJ/Nm ³	11.62	15.01	14.60	14.34

Piroliz sırasında ayarlanan işlem basıncı uygulanan prosese ve istenen son ürüne göre değişmektedir. Örneğin amonyum üretimi için gaz basıncı 130-180 bar değerlerinde olmalıdır ve üretilen gazın gaz türbininde kullanılabilmesi için 20 bar civarında olması gerekmektedir. Higman ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada basıncın piroliz

ürünlerine etkisinin araştırmışlardır [79]. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre basınç artışı CH₄ ve CO₂ oluşumunda kademeli bir artışa neden olurken, CO ve H₂ bileşenlerinde küçük miktarda düşüşe oluşturmaktadır [76]. Sıcaklık ve basınç değişiminin son ürün üzerine etkisini özetleyecek olursak:

- (a) işlem sıcaklık ve basınç değerlerinin artmasıyla CH₄ oluşumu artar,
- (b) işlem sıcaklık değeri artıp işlem basıncı düşerse CO ve H₂ oluşumu artar,
- (c) işlem sıcaklığının artması sırasında işlem basıncı artırılıp hızlı bir şekilde düşürülürse CO₂ konsantrasyonu artar,
- (d) en yüksek H₂ ve CO konsantrasyonu atmosferik basınçta 800-1000°C sıcaklıklarda oluşur,
- (e) Piroliz sıcaklık ve basıncı ayarlanarak arzu edilen ürünler olan CH₄ veya H₂ ve CO bileşiklerinin konsantrasyonu ayarlanabilir [57].

4.4.3. Nem İçeriği

Piroliz işlemlerinde hammaddeye uygulanan ön işlemlerden birisi de kurutma/nem alma işlemidir. İşlem sonunda oluşan çar miktarını düşürerek singaz çıkışının artırılabilmesi için işleme giren KKA'ların nem miktarının %25 in altına düşürülmesi gerekmektedir. Nem miktarının azaltılmasıyla hammaddenin kalorifik değeri artırılarak, daha verimli bir ısıl dönüşüm sağlanabilmektedir [57].

Nem miktarı aynı zamanda elde edilen singaz bileşenleri ve reaksiyon sıcaklıklarını da etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen işlem için %10-15 civarındaki nem değerlerinin uygun olduğu belirtilmiştir [76].

4.4.4. İşlem Süresi

Piroliz son ürünleri birçok değişkene bağlı olarak değişmektedir. Bunlardan biri de ön işlemde geçirilmiş (kurutulmuş, küçültülmüş vs.) numunelerin piroliz işlemine maruz kalma süresidir. Numuneler ısıl bozunmaya uzun süre maruz kaldıklarında son ürün olarak çar çıkışının fazla olduğu görülmektedir. Bu da gaz ürün olarak ortaya çıkan ürünlerin, yüksek sıcaklıklarda çar malzeme ile reaksiyona girerek formunu değiştirmesi için haddinden fazla zamanı olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında işlem sonunda eğer sıvı ve gaz ürünlerin daha çok miktarda olması isteniyorsa, bu durumda işlem süresinin daha kısa tutulması (yüksek sıcaklıkta) gerekmektedir [49].

4.4.5. Katalizör

Piroliz işlemi sırasında katalizör kullanımının temel amacı moleküler olarak büyük zincirlere sahip ağır bileşimlerin daha hafif moleküllere parçalanmasını sağlamaktır. Bu sayede bozunma ve parçalanma işlemi daha kolay hale gelirken, gaz ürün kalitesi de üst seviyelere çıkmaktadır. Piroliz işlemi sırasında katalizör kullanımı sonunda elde edilen ürün bileşimi kullanılan katalizörün karakteristiğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Farklı işlem şartları ve farklı ürün dağılımları için farklı katalizör çeşitleri kullanılmaktadır. Isıl bozundurma işlemlerinde katalizör olarak dolomit kullanımı ile gaz ürün artışı sağlanırken, ağır molekülü yapıların kırılması sağlanarak tar ürünün azaltılması sağlanabilmektedir [83]-[85].

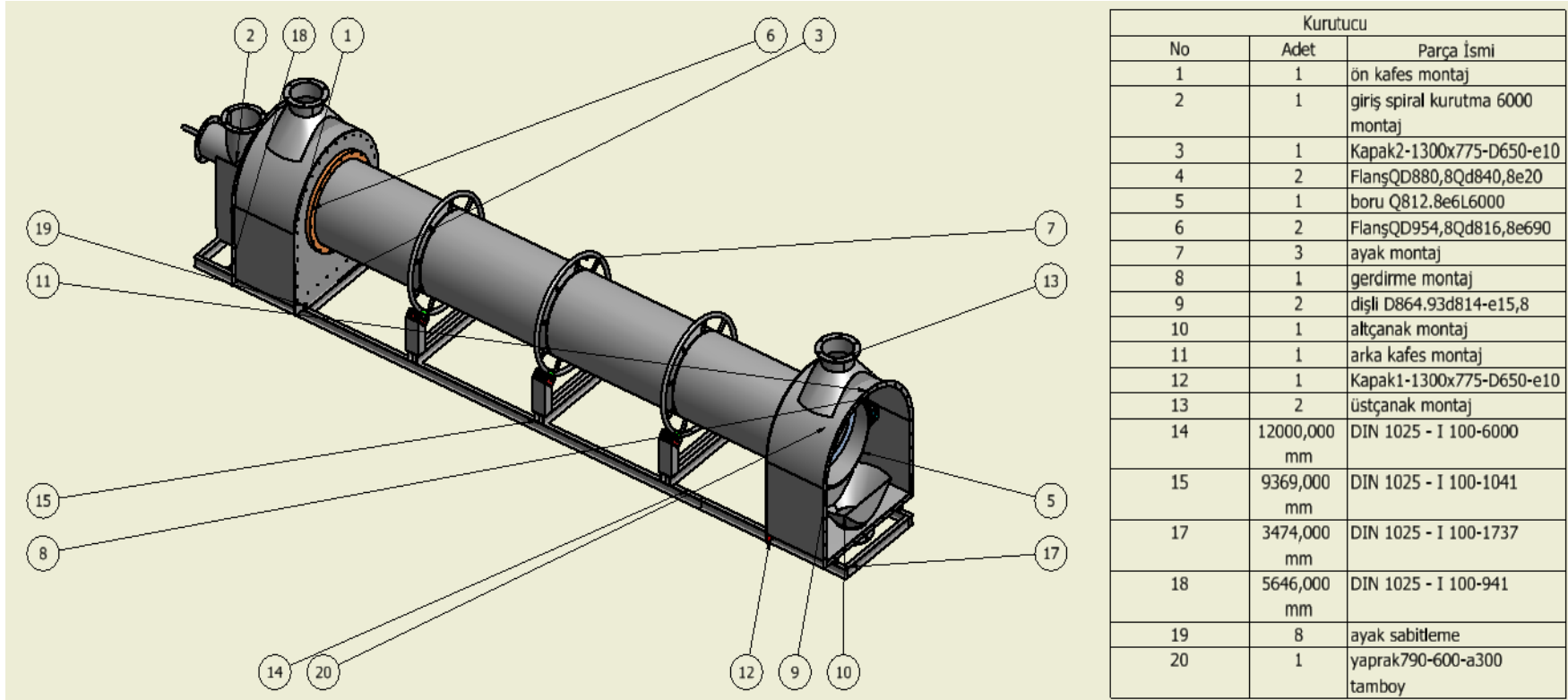
5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. DENEYSEL DÜZENEGİN KURULUMU

Tez çalışması kapsamında farklı oranlardaki karışımlardan oluşan polimer ve selüloz içerikli menüer oluşturulmuş ve bu menüere ısıl aktif katalizörler (sepiyolit ve boksit) eklenerek piroliz ve katalitik piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemleri endüstriyel ve laboratuvar ölçekli iki ayrı döner yataklı düzenekte gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen veriler sabit yataklı ve laboratuvar ölçekli bir başka sistemde gerçekleştirilen çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

5.1.1. Döner Yataklı Piroliz Reaktörü

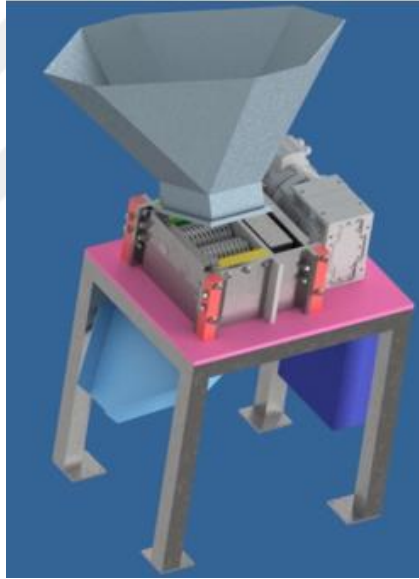
KKA'ların termal olarak bozundurulması işleminde kullanılacak altyapı kurulumu için gerekli olan tasarımlar ve imalatlar tamamlanmıştır. Tasarım sırasında belirlenen adımlara göre imalatı tamamlanan parçaların adım adım montajı gerçekleştirilmiştir. Bunun ardından imalatı gerçekleştirilen kurutucu ve piroliz üniteleri firmadaki tesiste yerini almıştır. Diğer önemli ön işlemlerden birisi olan parçalama işleminin gerçekleşmesi için gerekli olan kırıcı ünitesinin de aynı şekilde öncelikle tasarımı tamamlanmış olup, Kocaeli sanayisinde bulunan imalathaneler yardımı ile imalatı tamamlanmıştır. Tesiste kurulumları tamamlanan teçhizatın imalat resimleri ile oluştukları bileşen listeleri Şekil 5.1'de yer almaktadır.



Şekil 5.1. Kurutma ünitesi üç boyutlu görünümü.

Kurutucudan çıkan kurutulmuş numunelerin piroliz ünitesine aktarılması sırasında, ısı kaybını en aza indirerek enerji verimliliğini artırmak ve sistemi tamamen otomatik hale getirmek için, dört tarafı kapalı bir konveyör ünitesi geliştirilmiş ve ünite imalatı tamamlanmıştır. Piroliz işlemi sonunda elde edilen son ürün kompozisyonunu etkileyen önemli parametrelerden birisi de parçacık boyutlarıdır. Parçacık boyutlarının mümkün olduğunca küçük olarak kullanılması çar yüzdesinin azalmasını sağlayarak değerli gaz ve sıvı ürün eldesinin artışında önemli rol oynamaktadır.

Bu amaçla çalışmalarda numunelerin küçük parçalar halinde kullanılabilmesi için yeni bir kırma ünitesi tasarlanmış ve üretilmiştir. Kırıcı ünitenin iç mekanizması karşılıklı paslanmaz dişlilerin ters yönlü hareketleri ile numunelerin sıkıştırılarak basınçla kırılmasını sağlamaktadır. Kırıcı ünitesinin üç boyutlu tasarımı Şekil 5.2’de gösterildiği gibidir.



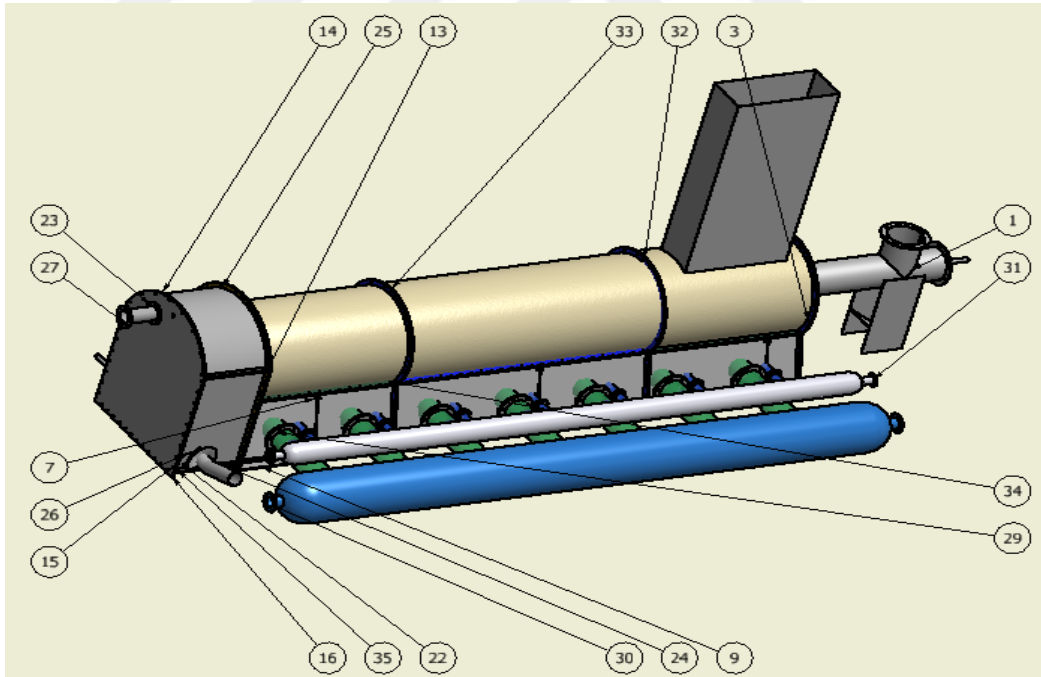
Şekil 5.2. Kırıcı ünitenin üç boyutlu tasarımı.

Deneylerde kullanılacak numunelerin küçük parçalara kırılmasından kurutulmasına ve sonrasında piroliz işlem parametrelerinin kontrolüne kadar tüm işlemlerin gerçekleştirilebildiği bir kontrol paneli üretilmiştir. Kontrol paneli kurutma ve piroliz ünitelerinin anlık sıcaklıklarını göstermekte ve ayarlanmasını sağlamaktadır. Ayrıca işlemler sırasında ünitelerin dönüş hız kontrolü, numunelerin giriş ve çıkışındaki helezon konveyörlerin kontrolleri yine bu panel sayesinde gerçekleştirilebilmektedir. Çalışmalar sırasında kullanılan dokunmatik ekranlı kontrol paneli Şekil 5.3’te görüldüğü gibidir.



Şekil 5.3. Dokunmatik ekranlı kontrol paneli.

50m³/h doğal gaz beslemeli hatta bağlı piroliz reaktörünün üç boyutlu tasarımı ve sistemi oluşturan mekanik bileşenlerin listesi Şekil 5.4 ve Çizelge 5.1’de yer almaktadır.

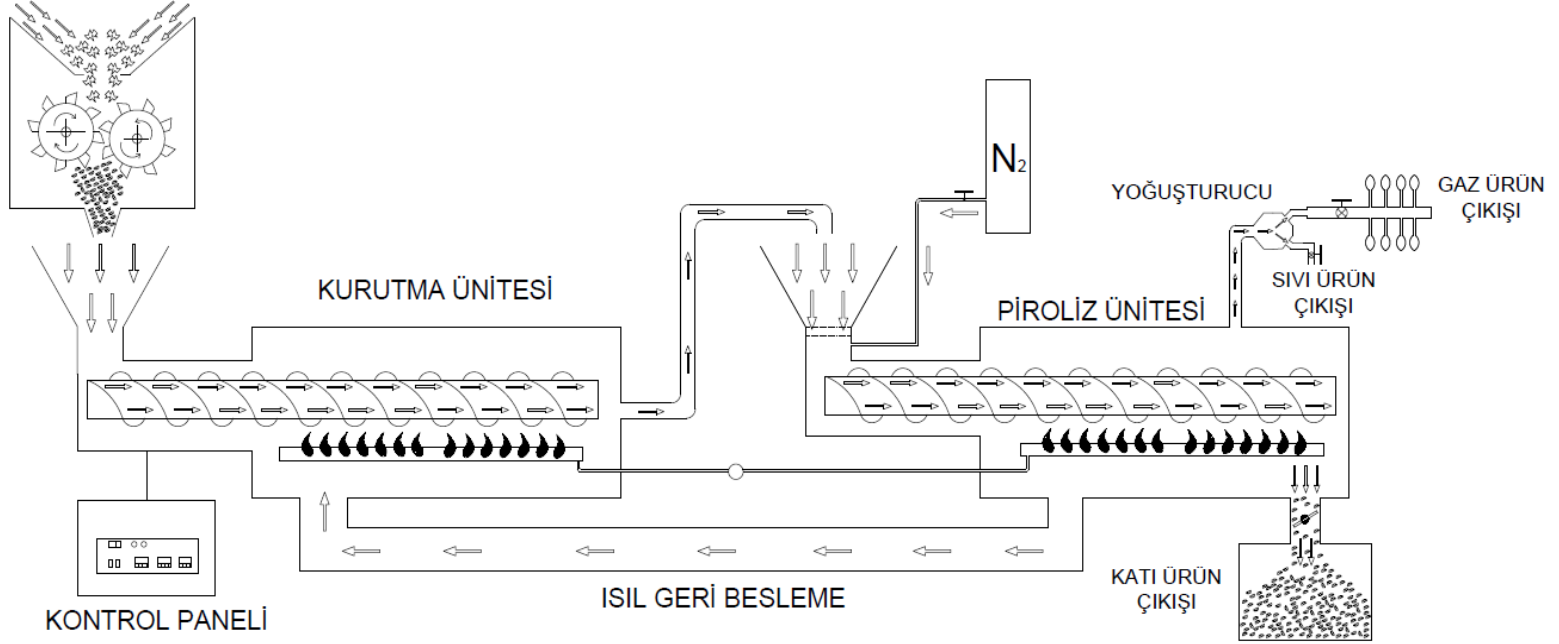


Şekil 5.4. Piroliz ünitesinin üç boyutlu tasarımı.

Çizelge 5.1.Piroliz ünitesinin bileşenler listesi.

No	Adet	Parça İsmi	No	Adet	Parça İsmi
1	1	Giriş spirali	18	2	Dişli
2	1	Spiral giriş flanş	19	2	Halka ince
3	1	Alın plakası giriş	20	1	Paslanmaz boru
4	2	Flanş	21	1	Çıkış spiral montaj
5	2	Flanş	22	1	Alın plakası çıkış
6	6	Destek ayak	23	1	Çıkış alt plaka
7	6	Teker	24	1	Arka tavan kapak
8	1	DIN 1025	25	2	Arka yan plaka
9	2	Lama giriş tabla tutucu	26	1	Singaz bağlantı
10	1	DIN 1025	27	2	Spiral giriş flanş(piroliz)
11	1	Gerdirme montaj	28	7	Alevlik
12	1	Alın plakası çıkış	29	1	Hava tüpü
13	4	Çeyrek arka dış	30	1	Singaz tüpü
14	4	Arka dış yan	31	1	Kabuk
15	2	Arka dış alt	32	1	Kabuk büküm
16	2	Halka	33	1	Kafes
17	2	Dişli	34	1	Kafes yan çıtası

KIRICI / PARÇALAYICI



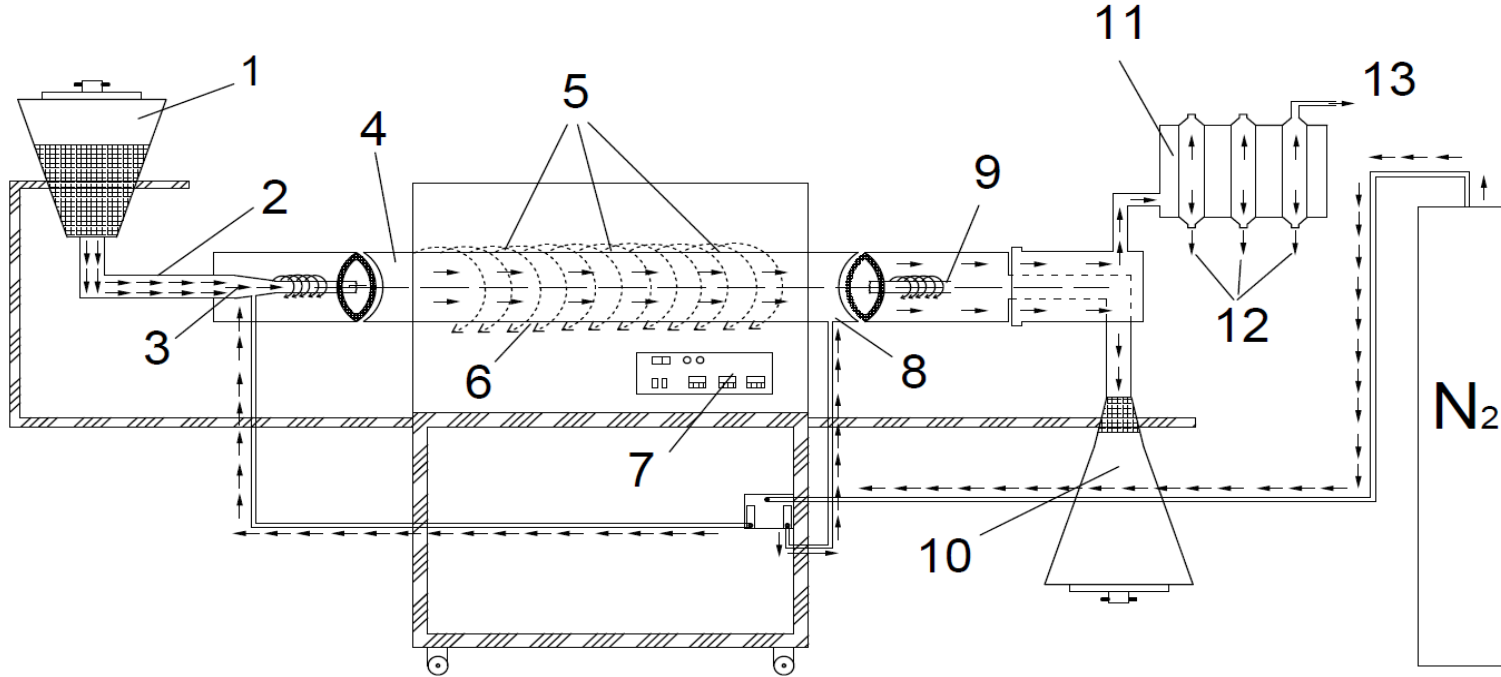
Şekil 5.5. Döner yataklı endüstriyel ölçekli piroliz sistemi şematik diyagramı.



Şekil 5.6. Kurutucu ve piroliz ünitelerinin montajlanmış yerleşimi.

5.1.2. Döner Yataklı Laboratuvar Ölçekli (DYLÖ) Piroliz Reaktörü

Kurulumu tamamlanan sistem deneysel çalışmaların yapılması sırasında büyük miktarda hammadde ve enerjiye ihtiyaç duyduğu için deneylerde kullanılmak üzere laboratuvar ölçekli bir düzenek kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan laboratuvar ölçekli döner yataklı piroliz reaktörü 3kW gücünde ve 220V gerilimde çalışan hazır bir sistemdir. Sistemde ısıtma işlemi rezistanslar ile sağlanmakta ve ısıtma hızı ayarlanabilir olarak tasarlanmıştır. Piroliz işleminin gerçekleştirildiği ısıtma bölgesi yüksek sıcaklık mukavemetine sahip kuvars malzemedен üretilmiştir. İşlemin gerçekleştirildiği kuvars reaktörü 100mm iç çapa ve 1500mm reaktör uzunluğuna sahiptir. Reaktörün numune besleme girişinde ve son ürün toplama çıkışında olmak üzere iki adet azot beslemesi bulunmaktadır. Bu şekilde deneylerin başından sonuna kadar ünite içinde oluşabilecek hava kaçağı önlenerek oksijensiz yanmanın güvenilirliği garanti altına alınmıştır. Azot gazı beslemesi sırasında akış hızı ölçümü için ise rotametre kullanılmıştır. Döner yataklı ünitenin giriş kısmında yer alan takometre ise ünitenin dönme hızının ölçülmesinde ve ayarlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca deneyler sırasında numune ilerlemesinin hızını kontrollü olarak gerçekleştirebilmek için sistem eğimlendirilebilmektedir. Bu sırada ünitenin eğiminin ayarlanabilmesi için ise üniteye bir açıölçer yer almaktadır. Ayrıca üniteye sıcaklık, ısınma hızı, dönme hızı ve eğimin kontrollü olarak ayarlanabilmesi için ise PID kontrollü bir kontrol konsolu yer almaktadır. Döner yataklı ve laboratuvar ölçekli piroliz reaktörünün şematik görünümü Şekil 5.7’de gösterildiği gibidir.



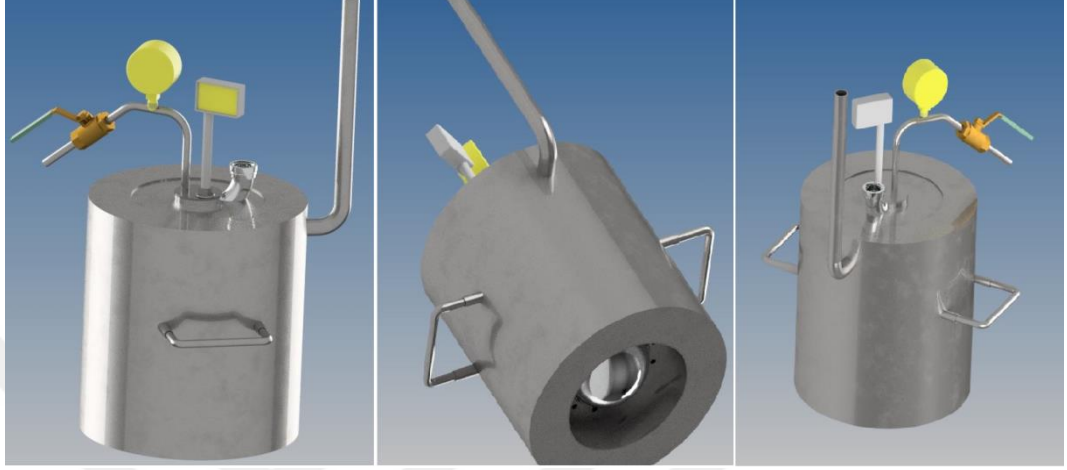
Şekil 5.7. Döner yataklı piroliz reaktörünün şematik görünümü.

Burada 1 numaralı kısım işlem görecektir olan numune beslemesini, 2 numune ilerlemesini sağlayan titreşimli mekanizmayı, 3 helezon giriş konveyörünü, 4 giriş azot beslemesini, 5 üç ayrı yerden sıcaklık ölçümü alan termokapl sıcaklık sensörünü, 6 kuvars malzemeden üretilmiş piroliz reaktörünü, 7 kontrol konsolunu, 8 reaktör çıkışı azot gazı beslemesini, 9 helezon çıkış konveyörünü, 10 katı ürün (çar) haznesini, 11 gaz ürün (singaz) yoğunlaştırma ünitesini, 12 sıvı ürün (tar/piroliz yağı) haznesini ve 13 singaz çıkışını ifade etmektedir.

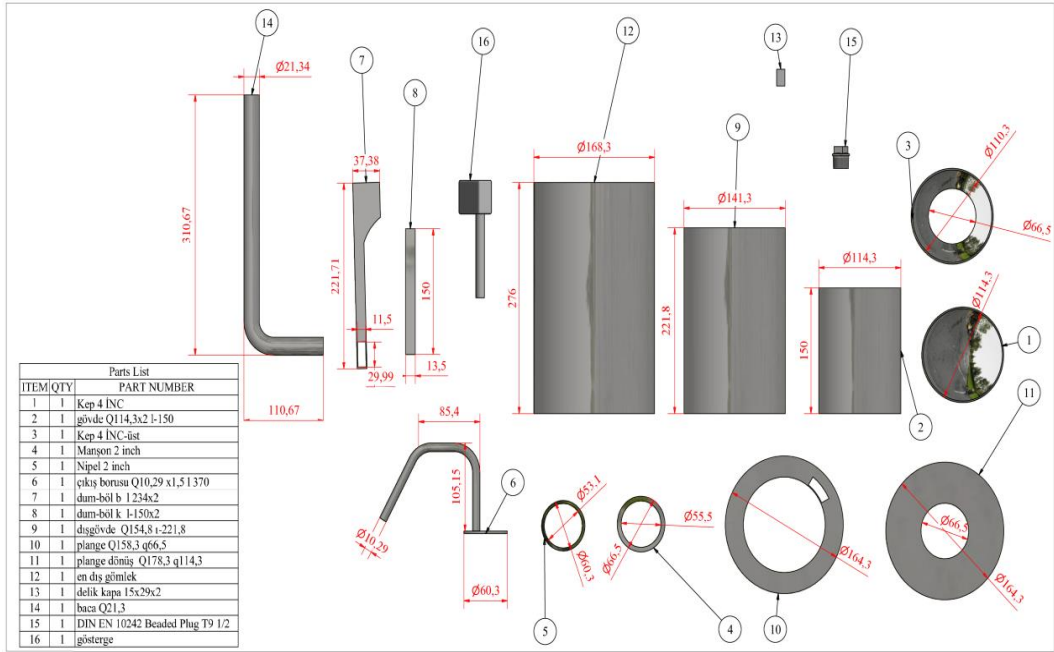
5.1.3. Sabit Yataklı Piroliz Reaktörü

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir piroliz ünitesi tasarlanmış ve imalatı yapılmıştır. Ünitenin çalışma hacmini oluşturan iç silindir 114mm çapında ve 150mm yüksekliğindeki 7mm kalınlığındaki sac malzemeden oluşmaktadır. Silindirik kesitli sac malzemenin altına ve üstüne 114mm paslanmaz kep kaynatılmıştır. Ünitenin numune besleme kısmını oluşturan bu bölgenin açılıp kapanabilir olması için, üst kısımdaki kep 60mm çapında delinerek, yine aynı çapta paslanmaz maşon kaynatılmıştır. Bunun ardından paslanmaz maşonla aynı boyutta bir paslanmaz nipel ile bağlantı yapılmıştır. Sisteme azot (inert gaz) beslemesinin yapılabilmesi için, ünitenin maşon-nipel kısmından tabanına kadar uzanan 5mm çapında silindirik bir boru kaynatılmıştır. Borunun ünitenin tabanına kadar uzatılması ise alt kısımlarda da inert atmosferik ortamın dolayısıyla oksijensiz ortamın tüm üniteye sağlanması için yapılmıştır. Sistemin anlık basınç değerlerinin ölçülebilmesi için maşon-nipel bölgesine bir manometre eklenmiştir. İşlem sırasında sıcaklık değerlerinin anlık gözlemlenebilmesi için ise bir adet K-Type termokupl bağlantısı yapılmıştır. Ünitenin ısıtılması LPG ünitesine bağlanan bir küçük boy canavar ocak ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında ortam sıcaklığından kaynaklanan ısı kayıplarının elimine edilerek en aza indirilmesi için düzeneğin dış yüzeyleri 25mm kalınlığında seramik battaniye ile iki kattan oluşacak şekilde sarılmış ve bunun üzerine 0,5mm paslanmaz 304 kalite paslanmaz sac kapatılmıştır. Deneylerde inert gaz olarak kullanılması için 10lt'lik bir azot tüpü kullanılmıştır. Tüpün çıkışına bağlanan ayarlı manometre ve debimetre ile azot gazı işlemin başından sonuna kadar 20ml/dk debi ile açılmış olup, sistem tamamen soğuyana kadar kapatılmamıştır. Azot gazının işlemin başından sonuna kadar açık bırakılmasının sebebi olası reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkabilecek olan oksijenin tutulmasıdır. Piroliz işlemi sonunda numuneler 500-550°C sıcaklıkta olduğu için ünitenin içinde oluşabilecek veya dışarıdan içeriye doğru gerçekleşebilecek hava

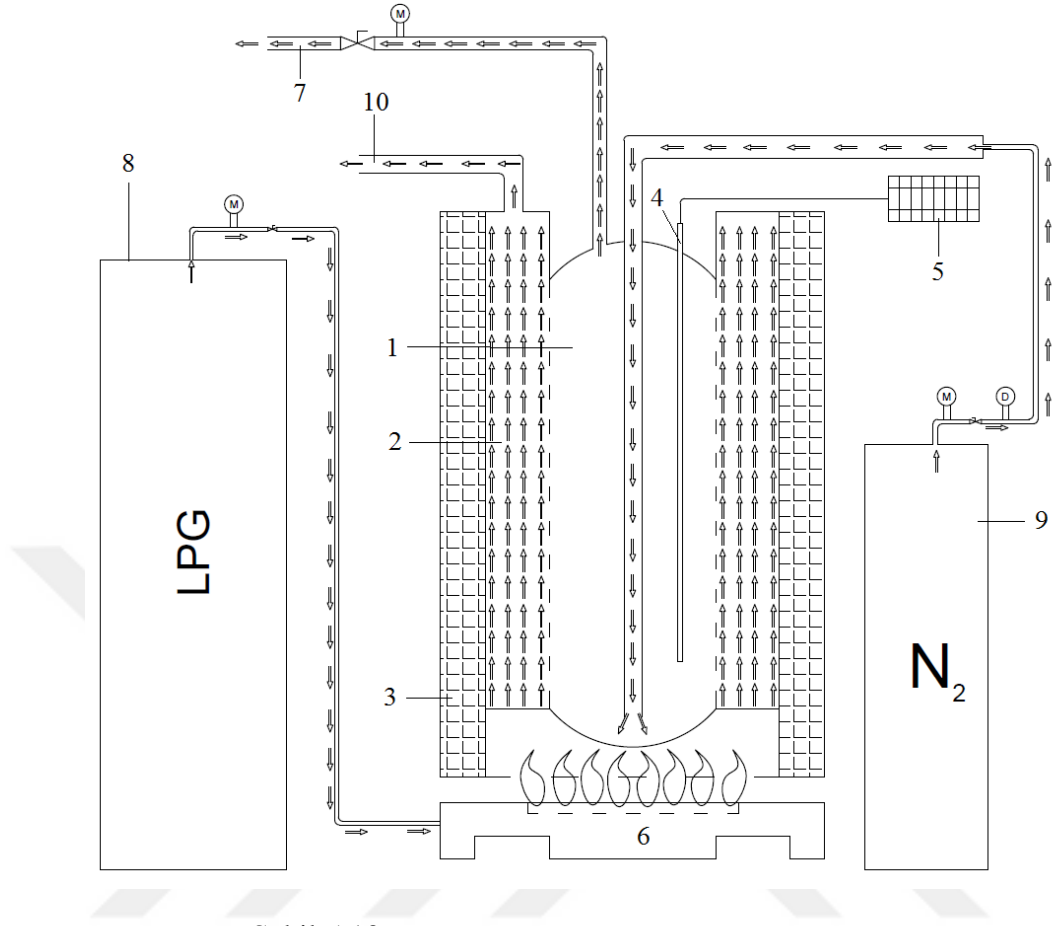
sızıntısında oksijenli yanmanın gerçekleşmesi önlenmiştir. Şekil 5.8’de deneysel düzeneğin üç boyutlu tasarımı gösterilmektedir. Şekil 5.9’da ise deneysel düzeneğin bileşenleri gösterilmektedir. Deney düzeneğinin şematik gösterimi ise Şekil 5.10’da gösterilmektedir.



Şekil 5.8. Deneysel düzeneğin üç boyutlu tasarımı.



Şekil 5.9. Deneysel düzeneği oluşturan bileşenler (mm).



Şekil 5.10. Deneysel düzeneğinin şematik görünümü.

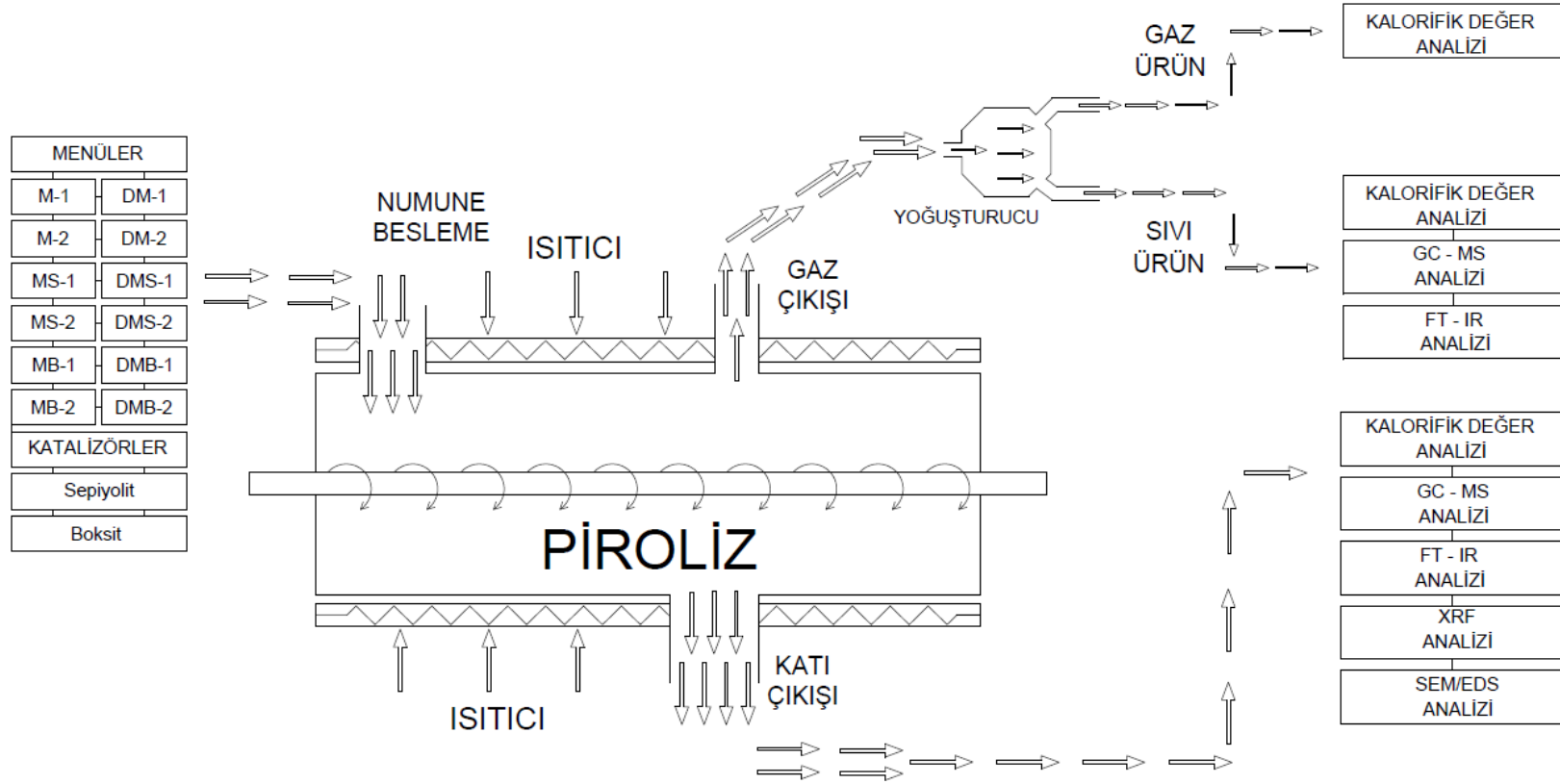
Şekil 5.10’da verilen şematik görünümde 1 nolu kısım azot gazı ile oksijenin tutulduğu ve piroliz işleminin gerçekleştirildiği kapalı hacmi ifade etmektedir. 2 nolu kısım yanan alevin egzozu sırasındaki ilerleme doğrultusunu göstermektedir. Burada sıcak egzoz gazı kapalı piroliz hacminin tüm dış cidarına temas ederek yoluna devam ettiği için ısı aktarımı sırasında kayıpları en aza indirmektedir. 3 nolu kısımda ise 25mm seramik battaniye (cam yünü) malzemesi ile iki kat üst üste sarılmış yalıtım duvarı gösterilmektedir. 4 nolu kısım ünitenin iç sıcaklığının anlık olarak değişiminin ölçülmesinde kullanılan K-type termocupl sıcaklık sensörünü gösterirken, 5 nolu kısımda sıcaklık değerlerinin okunduğu veri bankası gösterilmektedir. 6 nolu kısım sistemin ısıtılmasında kullanılan canavar ocağı temsil etmektedir. 7 nolu kısım piroliz gazı ve sıvısının tahliyesi gerçekleştirildiği ayarlı vanayı göstermektedir. 8 nolu kısım ocağın yakılmasında kullanılan LPG tankını sembolize etmektedir. 9 nolu kısımda ise inert gaz sağlayıcısı olan azot tüpünü ifade etmektedir. 10 nolu kısım ise alevin egzoz edildiği çıkışı göstermektedir.

5.2. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN PLANLANMASI

5.2.1. KKA Menülerinin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında kentsel katı atıkların bertarafı sırasında sınıflandırmanın ve katalizör kullanımının etkisini incelemek için belirli atık menüleri hazırlanmıştır. Bu menülere aynı oranda ısıl aktif katalizörler eklenerek katalitik pirolizin olası avantajları araştırılmıştır. Deneyler sonunda ise elde edilen son ürünler özel analizlere tabi tutularak bu analiz sonuçları literatürde yer alan verilerle karşılaştırılmıştır. Döner yataklı sistemde gerçekleştirilen deneylerin işlem basamakları, deney düzeneği, son ürünler ve bu ürünlerin analizlerini anlatan şematik diyagram Şekil 5.11’de gösterildiği gibidir.

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere çeşitli organik numuneler temin edilmiştir. Bu numuneler konu ile ilgili yapılan çalışmalardan elde edilen verilere ve Düzce iline ait ÇED raporuna göre KKA’ları oluşturan hammaddelerden oluşmaktadır. KKA’ların içerdiği hammaddeler, coğrafik konum, iklim örtüsü, insanların yaşam standardı ve kalitesi gibi birçok etkene bağlı olarak dünyanın her yerinde farklı oluşum yüzdelere sahiptir. Bu çalışmada KKA’ları oluşturan hammaddeler Türkiye’nin herhangi bir yerinde hizmet veren ilgili imalatçılarından doğrudan temin edilmiştir. Temin edilen bu hammaddelerden belirli oranlarda karıştırılarak farklı menüler oluşturulmuştur. Bu menülerde bileşen oranları sabit tutulmak şartıyla belirli oranlarda katalizör(%15 sepiyolit ve %15 boksit) dört farklı menü grubu daha oluşturulmuştur. Menüleri oluşturan bileşenlerin fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’ de verilmiştir. Menülerde yer alan hammaddelerin kütlece yüzde bileşenleri ise Çizelge 5.3’ te verilmiştir. Sabit yataklı deney ünitesinde kullanılan M menülerinin içerdiği bileşenler ve katalizör oranlarını gösteren grafik ise Şekil 5.12’ de verilmiştir.



Şekil 5.11. Deneysel çalışmayı özetleyen şematik diyagram.

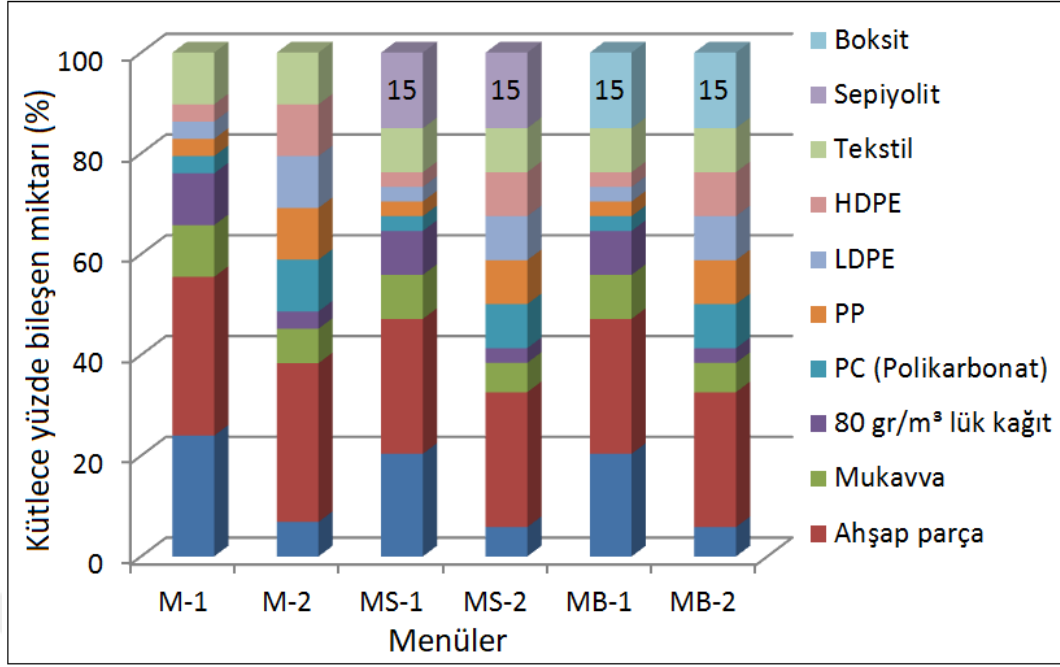
Çizelge 5.2. Menüleri oluşturan hammaddelerin fiziksel özellikleri.

Bileşenler	Bileşenlerin Boyutsal Özellikleri
AT	0,2-0,6mm boyutlarındaki talaş atıklarından oluşmaktadır.
AP	10-20mm boyutlarında ahşap atıklardan oluşmaktadır.
Mkv	Bir koli paketinden 20x20mm-20x30mm boyutlarında kesilerek oluşturulmuştur.
A4	80 gr/m ³ A4 kağıttan 20x20mm-20x30mm boyutlarında kesilerek oluşturulmuştur.
PC	2-3mm boyutlarında granül bileşenlerden oluşmaktadır.
PP	3-4mm boyutlarında granül bileşenlerden oluşmaktadır.
LDPE	3-4mm boyutlarında granül bileşenlerden oluşmaktadır.
HDPE	3mm çapında küresel granül bileşenlerden oluşmaktadır.
Tkstl.	%100 pamuk içeren havlu 20x20mm-20x30mm boyutlarında oluşmaktadır.
St.	0,425-0,70mm parçacık boyutlarında sepiyolit bileşenlerden oluşmaktadır.
Bt.	600-900nm parçacık boyutlarında boksit bileşenlerden oluşmaktadır.

Çizelge 5.3. Menülerdeki hammaddelerin kütlece yüzde bileşenleri

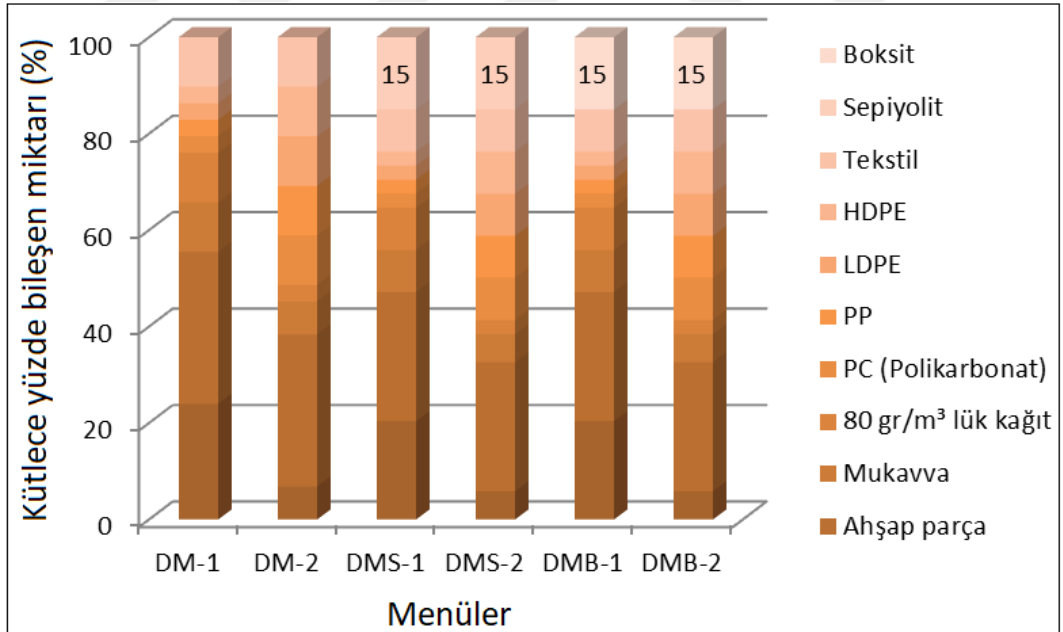
Numune/ Kütlece yüzde	M-1 (%)	M-2 (%)	MS-1 (%)	MS-2 (%)	MB-1 (%)	MB-2 (%)	DM-1 (%)	DM-2 (%)	DMS-1 (%)	DMS-2 (%)	DMB-1 (%)	DMB-2 (%)
AT	23,97	6,85	20,38	5,82	20,38	5,82	23,97	6,85	20,38	5,82	20,38	5,82
AP	31,51	31,5	26,78	26,78	26,78	26,78	31,51	31,5	26,78	26,78	26,78	26,78
Mkv.	10,27	6,85	8,73	5,82	8,73	5,82	10,27	6,85	8,73	5,82	8,73	5,82
A4	10,27	3,42	8,73	2,91	8,73	2,91	10,27	3,42	8,73	2,91	8,73	2,91
PC	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73
PP	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73
LDPE	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73
HDPE	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73	3,42	10,27	2,91	8,73	2,91	8,73
Tkstl. St.	10,27	10,27	8,73	8,73	8,73	8,73	10,27	10,27	8,73	8,73	8,73	8,73
Bt.	-	-	15,00	15,00	-	-	-	-	15,00	15,00	-	-
	-	-	-	-	15,00	15,00	-	-	-	-	15,00	15,00

Menülerin tamamı 0,0001g hassasiyetli hassas terazi ile ölçülerek hazırlanmıştır.



Şekil 5.12. Menülerinin içerdiği bileşenler ve katalizör oranları.

Ayrıca döner yataklı piroliz ünitesindeki deneyler için hazırlanan menüler de Şekil 5.13'te gösterilmektedir.



Şekil 5.13. DM Menülerinin içerdiği bileşenler ve katalizör oranları.

Çalışmalarda kullanılan hammaddelerden PC, PP, LDPE ve HDPE polimerleri ERNAMAŞ firmasından, katalizör olarak kullanılan sepiyolit numuneleri ise Rota Madencilik firmasından yine katalizör olarak kullanılan boksit numuneleri ise Konya

Seydişehir Alüminyum Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Diğer numuneler ise Düzce ilindeki yerel firmalarından temin edilmiştir.

5.2.2. Katalizörlerin Hazırlanması

Deneylerde katalizör olarak kullanılmak üzere toz halde sepiyolit ve boksit numuneleri temin edilmiştir. Numunelerin X-Ray Fluorescence (XRF) analizleri yapılarak kimyasal bileşik içerikleri tespit edilmiştir. Temin edilen numuneler ısı olarak aktif hale getirilmeleri için literatürdeki çalışmalara benzer bir dizi işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemler ASTM D3943- 10 (2015) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Numuneler öncelikle olası partikül ve kirliliklerinden arındırılmaları için distile su ile muamele edilmiş ve bir beher içerisinde, orbital platform karıştırıcıda (Heidolph Unimax 1010) 280 rpm'de 6 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda 90 mm çapında, 2-4µm gözenek çapında (FILTER-LAB 1244-90mm/Ø, 80gr/m², 2-4µm gözeneklilik) yavaş filtrasyon filtresiyle vakum altında süzölmüştür. Süzölen numuneler 105°C'de 36 saat süre boyunca nem alma işlemine tabi tutulmuştur. Aktifleştirme işlemine başlamadan önce numuneler etüvden çıkarılmış ve oda sıcaklığına ulaşmaları için 4 saat laboratuvar ortamında bekletilmiştir. Oda sıcaklığına ulaşan kuru numuneler 1 g katalizöre 10 mL olacak şekilde 2M HCl asit çözeltisi ile beher içinde 200 rpm devirde karıştırılmıştır. Ardından çözeltiler çeker ocak altında ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya yerleştirilerek 102°C'de 3 saat muameleye bırakılmıştır. HCl asit ile muamele edilen ürünler karıştırıcıdan alınarak soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğuyan numuneler filtre kağıdı (FILTER FILTER-LAB 1244-90mm/Ø, 80gr/m², 2-4µm gözeneklilik) yerleştirilen bir buhner hunisinde, süzöntü suyu nötr oluncaya kadar distile su ile tekrar tekrar yıkanmıştır. Süzöntü suyu pH metre ile ölçölmüş ve su nötr olduğunda işlem sonlandırılmıştır. Süzölen nötr numuneler 104°C'de 36 saat süre boyunca nem alma işlemine tabi tutulmuştur. Etüvden çıkan numuneler kül fırınında 550°C sıcaklıkta 2 saat süre boyunca kalsine edilerek ısı aktivasyon işlemi tamamlanmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra numunelerin rutubet kapmasını engelleyecek desikatöre aktarılıp deneyler bitene kadar muhafaza edilmiştir. Katalizör numunelerin resimleri Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te gösterilmektedir.



Şekil 5.14. Katalizör olarak kullanılan sepiyolit numunelerinin resimleri.



Şekil 5.15. Katalizör olarak kullanılan boksit numunelerinin resimleri.

5.2.3. Menülerin Analizi

5.2.3.1. Kalorifik Değer Analizi

Piroliz işlemi öncesi numunelerin sahip olduğu kalorifik değerlerinin ölçümünün yapılması için Kalorimetri Bombası (IKA, C5003) cihazı kullanılmıştır. Her bir ölçüm için yaklaşık 0,1 g'lık numuneler hazırlanarak cihaza verilmiş ve numunelerin sahip oldukları üst ısıl değerlerin tespiti gerçekleştirilmiştir.

5.2.3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Molekülün yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için kullanılır. Maddeyle kızılötesi ışığı etkileştiğinde, kimyasal bağlar gerilir, sıkışır, eğilir. Bunun sonucunda yapıdaki fonksiyonel gruplar, yapının geri kalanından bağımsız bir şekilde, belli dalga boyunda IR ışığını absorplarlar. Fourier transform infrared spectroscopy adındaki cihaz FTIR şeklinde kısaltılabilir. Deneylerde kullanılan numunelerin yapısında bulunan moleküler bağ karakterizasyonunu, fonksiyonel grupları, bağların durumunu ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlemek için yapılmıştır.

5.2.4. Katalizörlerin Analizi

5.2.4.1. Nem Tayini

Katalizörlerin XRF (X-ray fluorescence) ve FT-IR analizleri ile SEM, BET görüntülemelerinin yapılabilmesi için tam kurulukta olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla katalizörlerin tam kurulukta olduklarını teyit etmek amacıyla nem tayin analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Shimadzu MOC63u UniBloc Moisture Analyzer cihazı kullanılarak her bir örnek (1-4 g) için 3 farklı ölçüm olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve üç değer ortalama alınarak nem tayini yapılmıştır.

5.2.4.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Molekülün yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için kullanılır. Deneylerde kullanılan katalizörlerin yapısında bulunan moleküler bağ karakterizasyonunu, fonksiyonel grupları, bağların durumunu ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığını belirlemek için yapılmıştır.

5.2.4.3. SEM/EDS

Taramalı Elektron Mikroskobu, odaklanmış elektron huzmesiyle numuneyi tarayarak numuneden görüntü meydana getiren bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronların örnekteki elektronlarla etkileşimi tespit edilebilen çok çeşitli sinyaller üretir. Bu sinyaller örneğin yüzey topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi içerir. Elektron huzmesi genellikle tarama görüntüsü biçiminde taranır. Görüntü oluşturmak için huzmenin pozisyonu tespit edilen sinyalle birleştirilir. SEM' de 1 nm' den daha iyi bir çözünürlük başarılabılır. Örnekler yüksek vakumda, düşük vakumda incelenebilir. Katalizörlerin aktifleştirme işlemi öncesi ve sonrası, gözeneklilik ve boyutlarındaki değişimlerini gözlemlemek için 5000x ve 20000x olmak üzere iki farklı büyütme oranında 20 kV hızlandırma voltajı değerinde 5 ve 20 µm görüntüleme aralığında FEI-Quanta FEG 250 marka cihazda kaydedilmiştir. Hazırlanan numunelerin öncelikle EDS analizleri gerçekleştirilerek elementel bileşenleri belirlenmiştir. Bileşenler belirlenirken sonuçların doğruluğunu teyit etmek için üç farklı bölgeden veri alınmıştır. SEM görüntüleme işlemine başlamadan önce numuneler altın ile kaplanarak daha kaliteli görüntü elde edilmiştir.

5.2.4.4. Brunauer–Emmett–Teller

ET cihazı, katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı

ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Deney öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan (300°C'ye kadar) degas ünitesine yerleştirilmektedir, ardından örnekler sıvı azot sıcaklığında absorban olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmaktadır. Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ortaya çıktıktan sonra katıların BET yüzey alanı (tek veya çok noktalı), mikro gözenek boyut dağılımı (0.5nm– 2nm), mezo gözenek boyut dağılımı (2nm– 50nm), toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu gibi parametreleri hesaplanabilmektedir.

5.2.4.5. X-ray Fluorescence Spektroskopisi

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin kantitatif analizini yapar. Atom numarası 9'un altında olan elementleri inceleyemez. Kimyasal bağ derecesinde yeterince hassas değildir. XRF genelde 50 kV ve 50 mA'da çalışır [74]. Çalışmalarda kullanılan katalizörlerin bileşiklerin tayini için Spectro marka Xepos II model spektroskopi cihazı kullanılmıştır.

5.2.5. Piroliz Sonrası Katı Kalıntıların Analizi

5.2.5.1. Kalorifik Değer Analizi

Piroliz işlemi sonrası elde edilen katı kalıntıların (çar) kalorifik değerlerinin ölçümünün yapılması için Kalorimetri Bombası (IKA, C5003) cihazı kullanılmıştır. Her bir ölçüm için yaklaşık 0,1 g'lık numuneler hazırlanarak cihaza verilmiş ve numunelerin sahip oldukları üst ısıl değerlerin tespiti gerçekleştirilmiştir.

5.2.5.2. SEM/EDS

Karbon kalıntılarının SEM görüntüleri, numunelerin gözeneklilik ve boyutsal özelliklerini gözlemlemek için 5000x ve 20000x olmak üzere iki farklı büyütme oranında 20 kV hızlandırma voltajı değerinde 5 ve 20 µm görüntüleme aralığında FEI-Quanta FEG 250 marka cihazda kaydedilmiştir. Hazırlanan numunelerin öncelikle EDS analizleri gerçekleştirilerek elementel bileşenleri belirlenmiştir. Bileşenler belirlenirken sonuçların doğruluğunu teyit etmek için üç farklı bölgeden veri alınmıştır. SEM görüntüleme işlemine başlamadan önce numuneler altın ile kaplanarak daha kaliteli

görüntü elde edilmiştir.

5.2.5.3. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

Deneyleerde elde edilen piroliz yağlarının yapısında bulunan moleküler bağ karakterizasyonunu, fonksiyonel grupları, bağların durumunu ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlemek için yapılmıştır.

5.2.5.4. *X-ray Fluorescence Spektroskopisi*

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin kantitatif analizini yapar. Atom numarası 9'un altında olan elementleri inceleyemez. Kimyasal bağ derecesinde yeterince hassas değildir. XRF genelde 50 kV ve 50 mA'da çalışır [74]. Çalışmalarda kullanılan katalizörlerin bileşiklerin tayini için Spectro marka Xepos II model spektroskopi cihazı kullanılmıştır.

5.2.6. Piroliz Sonrası Sıvı Ürünlerin Analizi

5.2.6.1. *Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi*

GC/MS, GC (Gaz Kromatografi) ve MS (Kütle Spektrometresi) ünitelerinin beraber çalıştığı yapı analizi ve miktar tayininde kullanılan cihazdır. Cihaz GC ve GC/MS ünitesi olarak kullanılabilir. GC/MS, gaz kromatografi kolonunda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı analizi için yaygın olarak kullanılır. GC/MS kombinasyonlarında, MS dedektör görevi yapmaktadır. GC'den ayrılarak kütle spektrometresine gönderilen bileşiklerin kromatogramları alınmakta ve her bir bileşiğin kütle spektrumu çekilerek kalitatif tayin çok daha kesin olarak yapılabilmektedir. MS dedektör ile örneğin tüm kromatogramı izlenir, alıkonma zamanını görülür ve en önemlisi her pikin kütle spektrumu belirlenebilir. Hızlı oluşu, ayırma gücünün yüksekliği, nitel- nicel analiz yapabilmesi ve hassasiyetin yüksekliği gibi önemli avantajları vardır [87].

5.2.6.2. *Kalorifik Değer Analizi*

Piroliz işlemi sonrası elde edilen piroliz yağlarının (tar) kalorifik değerlerinin ölçümünün yapılması için Kalorimetri Bombası (IKA, C5003) cihazı kullanılmıştır. Her bir ölçüm için yaklaşık 0,1g' lık numuneler hazırlanarak cihaza verilmiş ve numunelerin sahip oldukları üst ısıl değerlerin tespiti gerçekleştirilmiştir.

5.2.6.3. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

Deneylerde elde edilen piroliz yağlarının yapısında bulunan moleküler bağ karakterizasyonunu, fonksiyonel grupları, bağların durumunu ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlemek için yapılmıştır.

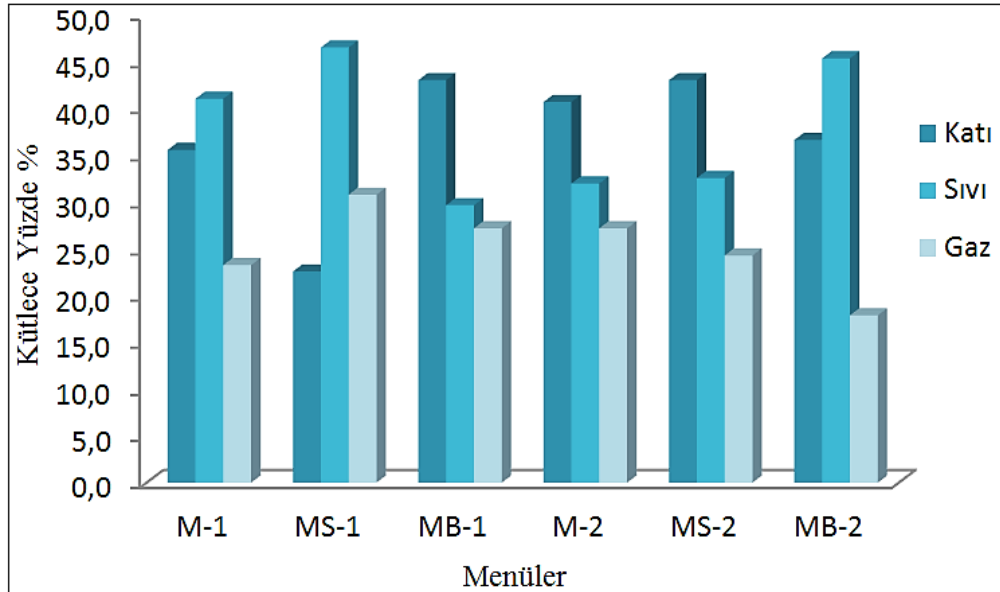
6. SONUÇLAR

6.1. PİROLİZ İŞLEMİNDEN ELDE EDİLEN SON ÜRÜNLER

Çalışmada kullanılan menüler belirli oranlarda tartılarak 6 farklı menü oluşturulmuştur. Sabit yataklı piroliz ünitesinde her bir deneysel çalışmada, 20ml/dk azot beslemesi ile atmosfer basıncında 500°C sıcaklık değerinin üzerine çıkılmış ve bu andan sonra 30 dakika süre boyunca işleme devam edilmiş, deney sonunda da ünite tamamen soğuyana kadar azot gazı beslemesine devam edilmiştir. Her işlem öncesinde ve sonrasında numuneler hassas terazi ile tartılarak kütleleri belirlenmiştir. Piroliz işlemi sonrasında katı ve sıvı numunelerin kütleleri tartılarak not edilmiştir. Ancak gaz ürünler depolanmadığı için, işleme giren toplam kütleden, elde edilen katı ve sıvı fazdaki ürünlerin toplam kütlesi çıkarılarak bu ürünlerin kütleleri için bir çıkarım yapılmıştır.

6.1.1. Sabit Yataklı Ünite Son Ürünleri

Şekil 6.1 farklı menülerden elde edilen son ürünlerin kütlece yüzdeleri grafiksel olarak ifade etmektedir. Son ürünlerin oluşum yüzde değerleri ise Çizelge 6.1’de özetlenmiştir.



Şekil 6.1. Menülerden elde edilen son ürünlerin kütlece yüzdeleri.

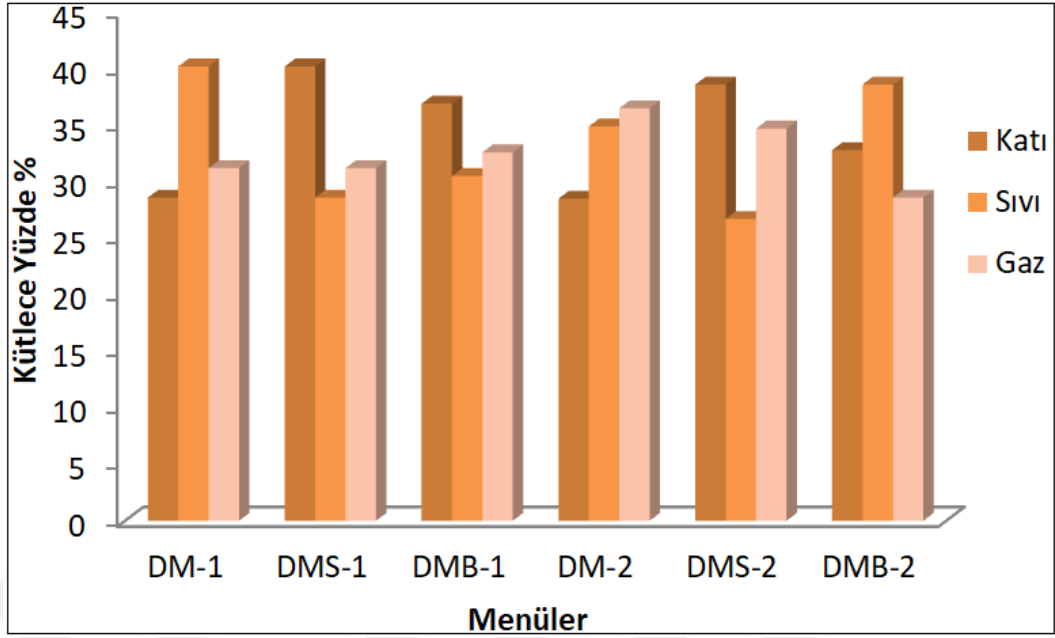
Çizelge 6.1. Piroliz son ürün fazlarının yüzde dağılımı.

Menüler/Ürünler	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
M-1	35,6	41,1	23,3
MS-1	22,6	46,6	30,8
MB-1	43,1	29,7	27,2
M-2	40,8	32	27,2
MS-2	43,1	32,6	24,3
MB-2	36,7	45,4	17,9

6.1.2. Döner Yataklı Ünite Son Ürünleri

Çalışmaların ikinci aşamasında ise döner yataklı bir düzenek kullanılmıştır. İlk aşamadaki deneyler ile aynı ortam ve deney şartlarını sağlamak için yine aynı içerikli menülerden tartılarak eşit oranlarda karışımlar elde edilmiştir. Döner yataklı piroliz ünitesinde her bir deneysel çalışmada, 20ml/dk azot beslemesi ile atmosfer basıncında 500-550°C sıcaklık değer aralığına ulaşılmış ve bu andan sonra 30 dakika süre boyunca işleme devam edilmiş, deney sonunda da ünite tamamen soğuyana kadar azot gazı beslemesine devam edilmiştir. Her işlem öncesinde ve sonrasında numuneler hassas terazi ile tartılarak kütleleri belirlenmiştir. Piroliz işlemi sonrasında katı ve sıvı numunelerin kütleleri tartılarak not edilmiştir. Ancak gaz ürünler depolanamadığı için, işleme giren toplam kütleden, elde edilen katı ve sıvı fazdaki ürünlerin toplam kütlesi çıkarılarak bu ürünlerin kütleleri için bir çıkarım yapılmıştır. Ayrıca gaz ürünlerin kalorifik değer tayini yapılamadığından, bu değerler için ise litartürdeki çalışmalardan kabul yapılmıştır.

Farklı menülerden elde edilen son ürünlerin tartımları yapılmış ve kütleliel yüzdeleri belirlenmiştir. Son ürünlere ait kütleliel yüzdeler Şekil 6.2’de grafiksel olarak ifade edilmektedir. Son ürün değerlerinin daha net anlaşılabilmesi için kütleliel yüzde değerleri ise Çizelge 6.2’de özetlenmiştir.



Şekil 6.2. Menülerden elde edilen son ürünlerin kütleli yüzdeleri.

Çizelge 6.2. Piroliz son ürün fazlarının yüzde dağılımı.

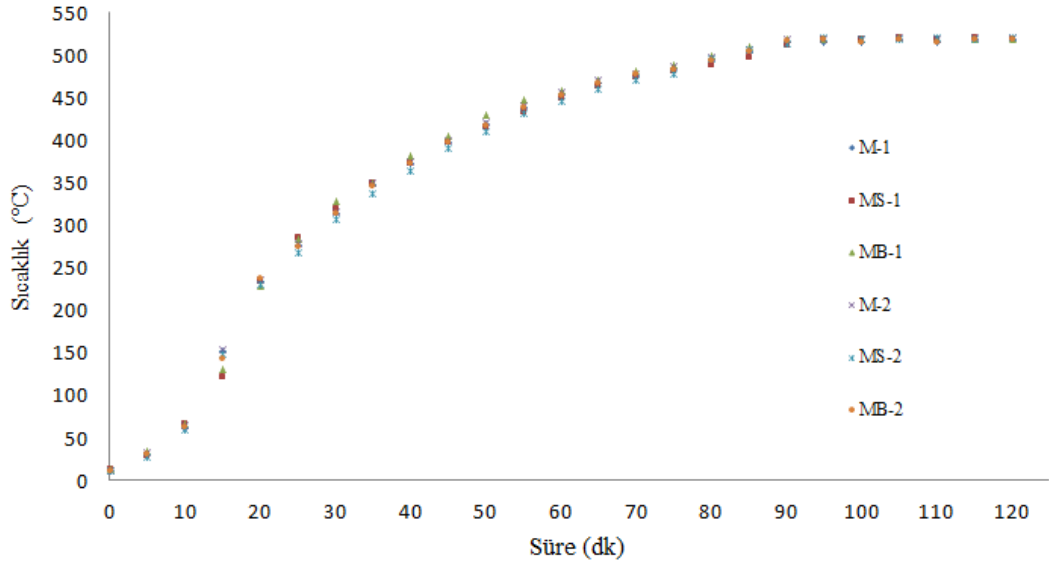
Menüler/Ürünler	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
DM-1	28,6	40,2	31,2
DMS-1	40,2	28,6	30,5
DMB-1	36,9	30,5	32,6
DM-2	28,5	34,9	36,5
DMS-2	38,6	26,7	38,6
DMB-2	32,8	38,6	28,6

6.2. PİROLİZ ÜNİTELERİNİN ISINMA PERFORMANSI

6.2.1. Sabit Yataklı Ünite

Deneyel çalışmalarda kullanılan ünite her bir deney için aynı ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyin başından sonuna kadar birer dakika aralıklarla sıcaklık ölçümleri alınarak, çalışmalardaki ısınma eğrileri oluşturulmuştur. Sıcaklık ölçümleri K-type termocupl ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık aralıklarının daha anlaşılabilir olması için eğriler beşer dakikalık aralıklarla verilmiştir. Deneylerin tamamında başlangıç sıcaklığının ortalama 12 °C olduğu görülürken, 2 kat sarılmış 25 mm kalınlığındaki seramik battaniye yalıtımının da etkisi ile ısı kayıpları azaltıldığı için,

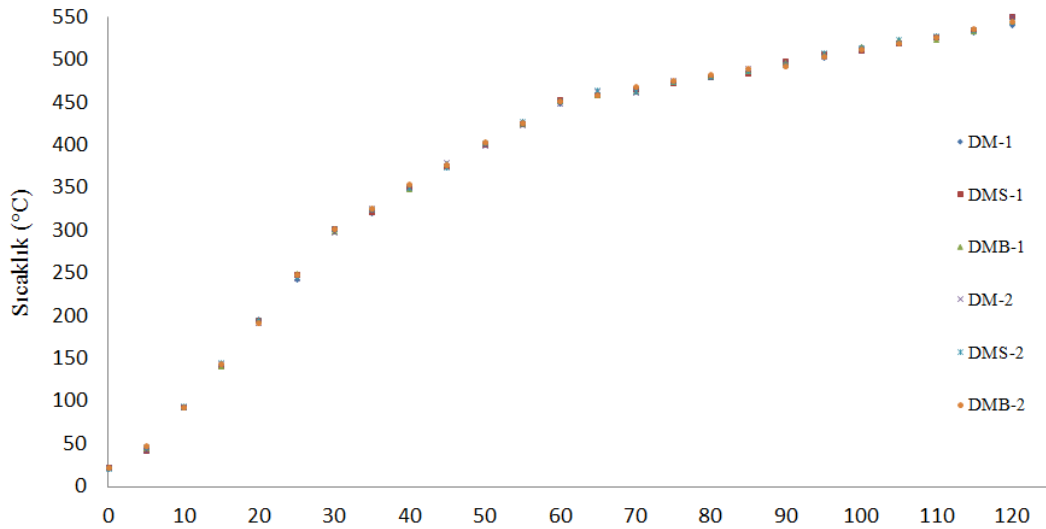
menülerin ısınma hız ve eğilimleri de benzer özellik göstermiştir. Her bir menüye ait ısınma eğimleri Şekil 6.3'te görülmektedir.



Şekil 6.3. Menülere ait ısınma eğrileri.

6.2.2. Döner Yataklı Ünite

Her iki sistemde de aynı şartların sağlanması adına ısınma sabit yataklı deney düzeneğinde elde edilen ısınma hızı verileri kullanılarak döner yataklı deney düzeneğinin ısınma hızı ayarlanmıştır. Referans alınan sabit yataklı sistemin ısınma hızı Şekil 6.4'te görülmektedir.



Şekil 6.4. Menülere ait ısınma eğrileri.

6.3. XRF ANALİZ SONUÇLARI

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirleme imkânı sağlar. X-ışınları kaynağından çıkan ışınlar (fotonlar) kimyasal analizi yapılacak olan örnek üzerine gönderilir. Örneğin atomları ile etkileşen fotonlar, yeterli kinetik enerjiye sahip olmaları halinde, atomun iç kabuğundan bir elektronu yerinden çıkartıp, atomu temel durumdan yüksek enerji seviyesine getirir. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları enerjiyi floresans ışımaya adı verilen ikincil x-ışınları yayımlarak geri verirler. Bu karakteristik ışınların dalga boyları sabittir ve elementin karakteristiğidir ve bu durum örneğin kimyasal analizinin yapılmasına olanak tanır. Cihaz Na (11) ile U (92) arasındaki elementlerin kimyasal analizini doğru ve hassas şekilde yapabilmektedir. Pellet, toz, eritiş ve sıvı formunda örneklerin elementel kompozisyonu belirlenebilmektedir [88].

6.3.1. Katalizörlerin Analizleri

Çalışmada katalitik piroliz işlemi gerçekleştirmek için iki ayrı firmadan boksit ve sepiyolit numuneleri temin edilmiştir. Sepiyolit numuneleri Rota Madencilik A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan boksit numuneleri ise Seydişehir Eti Alüminyum Tesisinden temin edilmiştir. Temin edilen sepiyolit ve boksit numunelerinin XRF analizleri Spectro marka Xepos II model spektroskopi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneyler öncesinde aktifleştirme işlemi uygulanmamış olan sepiyolit ve boksit numuneleri ortam neminden kaynaklanan nem ihtivasından arındırılması için 36 saat süre ile etüvde bekletilmiştir. Etüvden alınan numuneler ise tekrar ortam nemine maruz kalmamaları için desikatörde muhafaza edilmiştir. Her bir katalizörün XRF analizi gerçekleştirilirken, cihaz alaşımları ölçmek için metot Powder Method seçeneğine getirilmiştir. Numuneleri küçük tanecik boyutunda öğütülmüş olarak elde edildiği için herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. XRF için özel hazırlanmış numune haznesine 3 gr tartılarak yerleştirilmiştir. Toz halindeki numunelere ait elementel ve bileşiklerin içerikleri Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'te yer almaktadır.

Çizelge 6.3. Sepiyolit numunelerinin XRF sonuçları.

Aktifleşmemiş			Aktif		
Oksit	Element	Konsantrasyon (%)	Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
SiO ₂	Silicon	65,88	SiO ₂	Silicon	90,33
MgO	Magnesium	32,74	Al ₂ O ₃	Aluminum	9,564
CaO	Calcium	0,6348	Na ₂ O	Sodium	0,843
Fe ₂ O ₃	Iron	0,2772	K ₂ O	Potassium	0,8288
K ₂ O	Potassium	0,2557	MgO	Magnesium	0,6355
SO ₃	Sulfur	0,04318	Fe ₂ O ₃	Iron	0,4543
Na ₂ O	Sodium	0,031	CaO	Calcium	0,1722
TiO ₂	Titanium	0,0302	TiO ₂	Titanium	0,0922
V ₂ O ₅	Vanadium	0,0246	Ba	Barium	0,01772
Al ₂ O ₃	Aluminum	0,0077	P ₂ O ₅	Phosphorus	0,01395
MnO	Manganese	0,00282	ZrO ₂	Zirconium	0,0124
Cr ₂ O ₃	Chromium	0,0014			
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,0012			

Çizelge 6.4. Boksit numunelerinin XRF sonuçları.

Aktifleşmemiş			Aktif		
Oksit	Element	Konsantrasyon (%)	Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
Al ₂ O ₃	Aluminum	87,22	Al ₂ O ₃	Aluminum	85,74
SiO ₂	Silicon	8,901	SiO ₂	Silicon	9,866
TiO ₂	Titanium	3,584	TiO ₂	Titanium	4,431
Fe ₂ O ₃	Iron	1,385	Fe ₂ O ₃	Iron	1,392
CaO	Calcium	0,5416	MgO	Magnesium	0,2577
MgO	Magnesium	0,388	K ₂ O	Potassium	0,1947
K ₂ O	Potassium	0,2208	ZrO ₂	Zirconium	0,1897
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,1972	CaO	Calcium	0,1553
ZrO ₂	Zirconium	0,1447	P ₂ O ₅	Phosphorus	0,1551
SrO	Strontium	0,0815	SrO	Strontium	0,05571
Na ₂ O	Sodium	0,079	Cr ₂ O ₃	Chromium	0,04281
Cr ₂ O ₃	Chromium	0,03303	V ₂ O ₅	Vanadium	0,036
V ₂ O ₅	Vanadium	0,0284			
SO ₃	Sulfur	0,02588			

6.3.2. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizleri

Deneyler sonunda elde edilen katı kalıntılardan ait oldukları menülere göre numuneler alınarak, ortam şartlarındaki nemden etkilenmemeleri için desikatörlere koyulmuştur. Her bir katı kalıntının XRF analizi gerçekleştirilirken, cihaz alışımları ölçmek için metot Powder Method seçeneğine getirilmiştir. XRF için özel hazırlanmış numune haznesine 3 gr tartılarak yerleştirilmiştir. Toz halindeki numunelere ait oksit içerikleri takip eden çizelgelerde (Çizelge 6.5 – Çizelge 6.10 arası çizelgeler) yer almaktadır.

Çizelge 6.5. M-1 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.

Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
CaO	Calcium	20,29
SiO ₂	Silicon	4,501
Al ₂ O ₃	Aluminum	2,656
MgO	Magnesium	1,097
Na ₂ O	Sodium	0,811
TiO ₂	Titanium	0,6386
Fe ₂ O ₃	Iron	0,5294
K ₂ O	Potassium	0,477
SO ₃	Sulfur	0,3344
Cl	Chlorine	0,2686
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,1896
ZnO	Zinc	0,04252
MnO	Manganese	0,03999

Çizelge 6.6. M-2 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.

Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
CaO	Calcium	23,25
SiO ₂	Silicon	8,445
Al ₂ O ₃	Aluminum	5,466
MgO	Magnesium	1,884
Na ₂ O	Sodium	1,602
Fe ₂ O ₃	Iron	0,6257
TiO ₂	Titanium	0,6104
K ₂ O	Potassium	0,4406
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,3549

Çizelge 6.6. (devam). M-2 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.

ksit	Element	Konsantrasyon (%)
SO ₃	Sulfur	0,327
Cl	Chlorine	0,2751
ZnO	Zinc	0,07438
MnO	Manganese	0,0499
Cr ₂ O ₃	Chromium	0,02121

Çizelge 6.7. MS-1 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.

Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
CaO	Calcium	16,56
SiO ₂	Silicon	16,35
Al ₂ O ₃	Aluminum	3,176
MgO	Magnesium	1,001
Na ₂ O	Sodium	0,658
Fe ₂ O ₃	Iron	0,4495
K ₂ O	Potassium	0,4373
TiO ₂	Titanium	0,4075
SO ₃	Sulfur	0,3095
Cl	Chlorine	0,2425
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,1995
MnO	Manganese	0,0216

Çizelge 6.8. MS-2 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.

Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
SiO ₂	Silicon	30,11
CaO	Calcium	11,05
Al ₂ O ₃	Aluminum	5,585
MgO	Magnesium	1,082
Na ₂ O	Sodium	0,67
Fe ₂ O ₃	Iron	0,6147
K ₂ O	Potassium	0,593
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,2563
SO ₃	Sulfur	0,2499

Çizelge 6.9. MB-1 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.

Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
Al ₂ O ₃	Aluminum	39,31
CaO	Calcium	9,864
SiO ₂	Silicon	5,492
TiO ₂	Titanium	2,279
Fe ₂ O ₃	Iron	0,9189
MgO	Magnesium	0,4244
K ₂ O	Potassium	0,2823
Na ₂ O	Sodium	0,253
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,2045
Cl	Chlorine	0,1512
SO ₃	Sulfur	0,1462
ZrO ₂	Zirconium	0,09524
SrO	Strontium	0,03641
Cr ₂ O ₃	Chromium	0,02393

Çizelge 6.10. MB-2 Katı kalıntılarının XRF sonuçları.

Oksit	Element	Konsantrasyon (%)
Al ₂ O ₃	Aluminum	78,39
SiO ₂	Silicon	9,782
CaO	Calcium	8,078
TiO ₂	Titanium	2,811
Fe ₂ O ₃	Iron	1,105
MgO	Magnesium	1,031
Na ₂ O	Sodium	0,631
P ₂ O ₅	Phosphorus	0,3937
K ₂ O	Potassium	0,2639
SO ₃	Sulfur	0,1506
ZrO ₂	Zirconium	0,07317
Cl	Chlorine	0,07136
Cr ₂ O ₃	Chromium	0,03253
V ₂ O ₅	Vanadium	0,0321
SrO	Strontium	0,03193

6.4. FT-IR ANALİZ SONUÇLARI

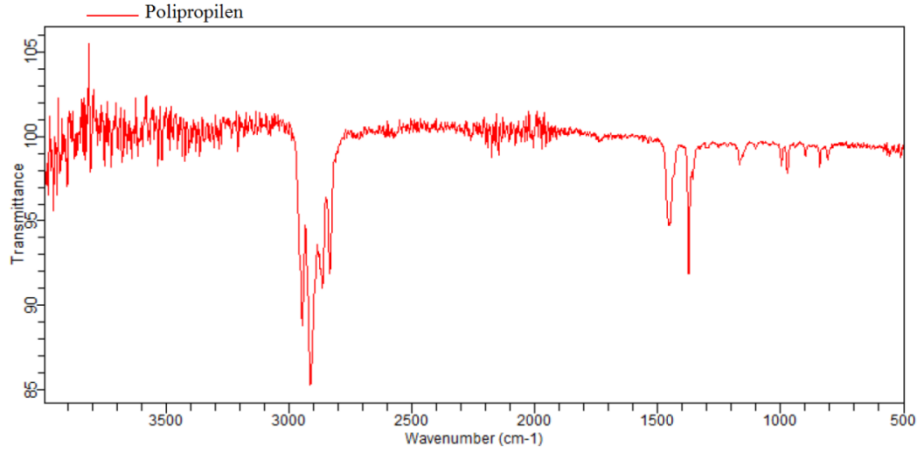
FTIR Spektrum Cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır. IR spektrumu organik maddenin içeriği ile ilgili direkt bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirmez.

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gereksizdir hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. Az miktarda örnekle bile kısa sürede sonuç vermektedir. Bilimin bir çok dalında olduğu gibi gıda mühendisliğinde de mikrobiyal hücrelerin tanımlanması, makro moleküllerin yapısal analizi, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, stereo kimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü gibi amaçlarla kullanılmaktadır [89]. FTIR spektroskopisi doğrudan ve geri dönüşlü bir yöntemdir. Az miktarda örnekle kısa sürede sonuç vermektedir [90].

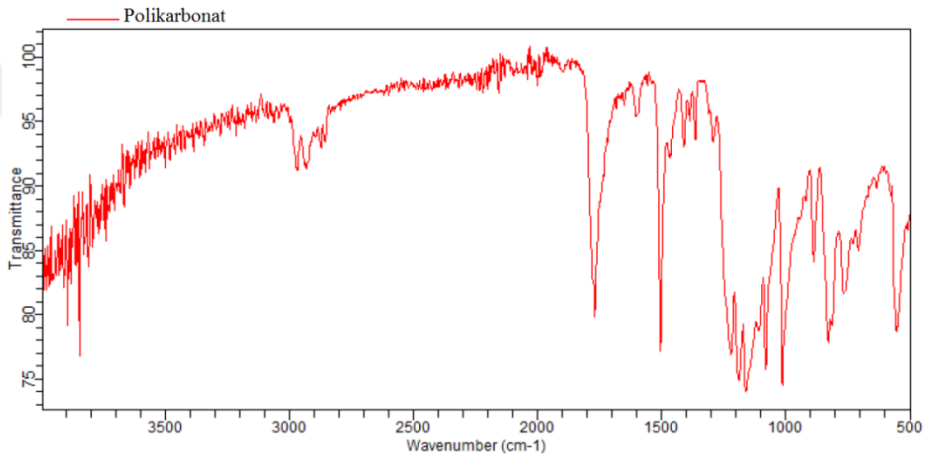
6.4.1. Menü Bileşenlerinin Analizi

Deneysel çalışmalarda menülerin hazırlanması sırasında kullanılan bileşenlerin FT-IR spektrofotometreleri yaklaşık 1'er g numuneler kullanılarak çekilmiştir. Analizlerin tamamı Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer cihazı ve Agilent Microlab yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

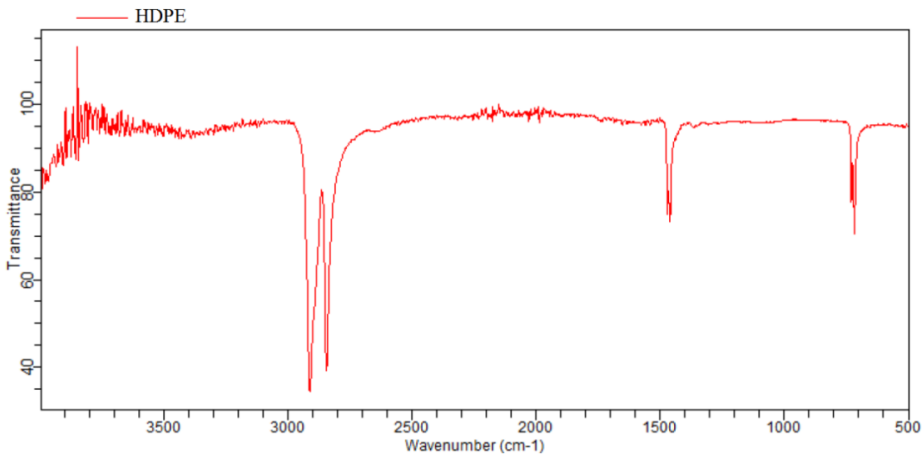
Menüleri oluşturan bileşenlerin spektrometreleri ve içerdikleri fonksiyonel gruplar ayrı ayrı verilmiştir (Şekil 6.5-Şekil 6.12) Ayrıca menüleri oluşturan bileşenlerden PC, PP, LDPE ve HDPE polimerlerin birbirleri ile olan ilişkilerin daha iyi anlaşılabilmesi için birleştirilmiş spektroskopiler Şekil 6.13'te gösterilmektedir. Polimer numunelerinin fonksiyonel grupları ise Çizelge 6.11'de gösterildiği gibi yorumlanmıştır.



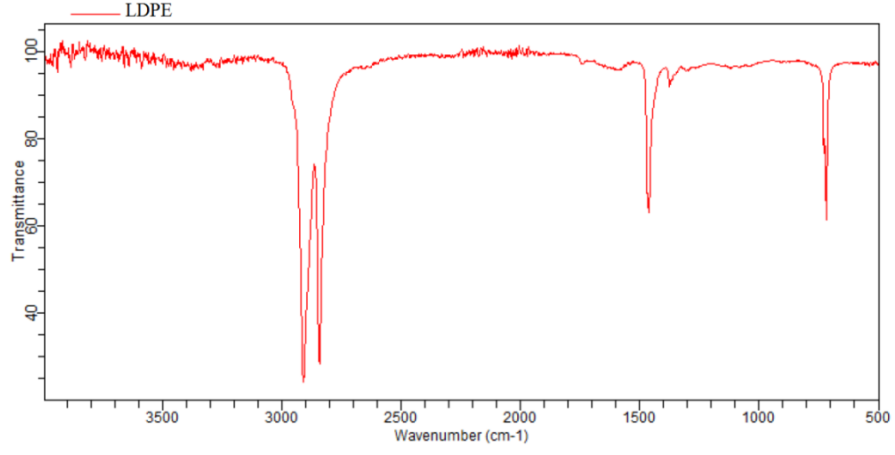
Şekil 6.5. PP numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



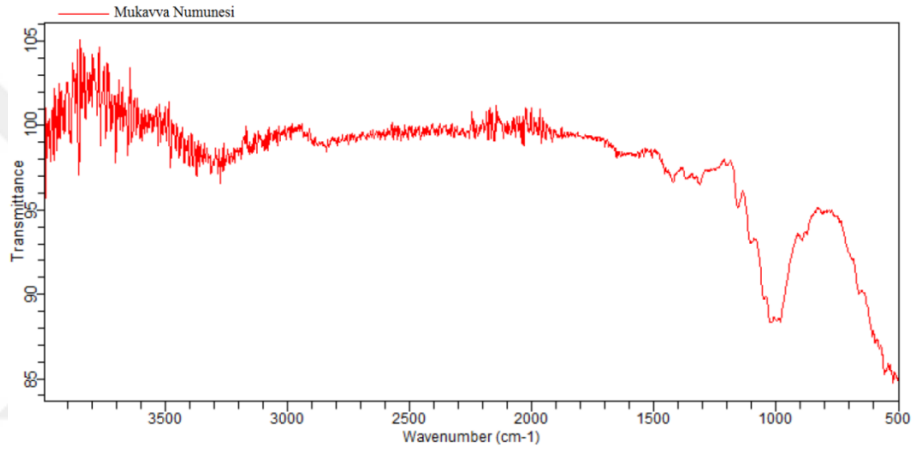
Şekil 6.6. PC numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



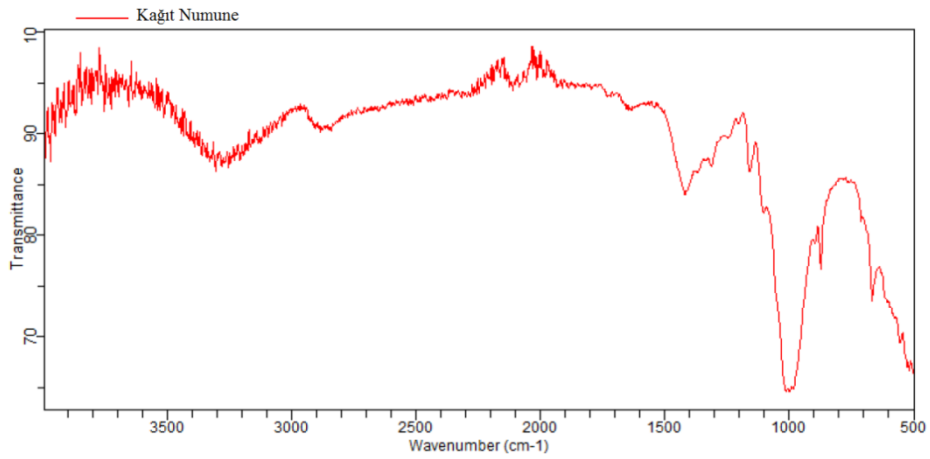
Şekil 6.7. HDPE numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



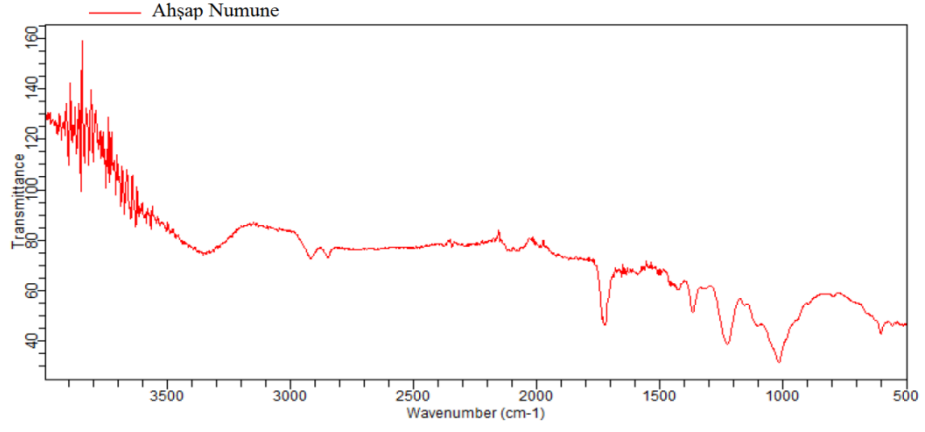
Şekil 6.8. LDPE numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



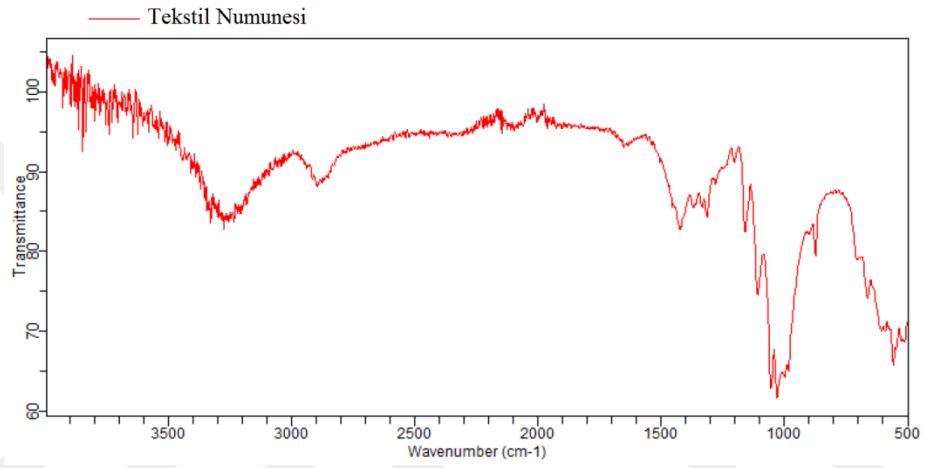
Şekil 6.9. Mukavva numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



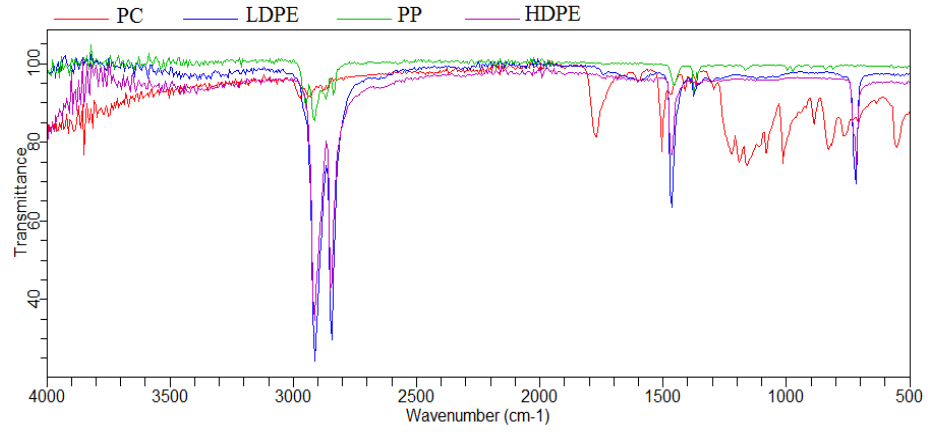
Şekil 6.10. Kağıt numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



Şekil 6.11. Ahşap numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



Şekil 6.12. Tekstil numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



Şekil 6.13. Polimerlerin birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.

Çizelge 6.11. Polimer numunelerinin fonksiyonel grupları.

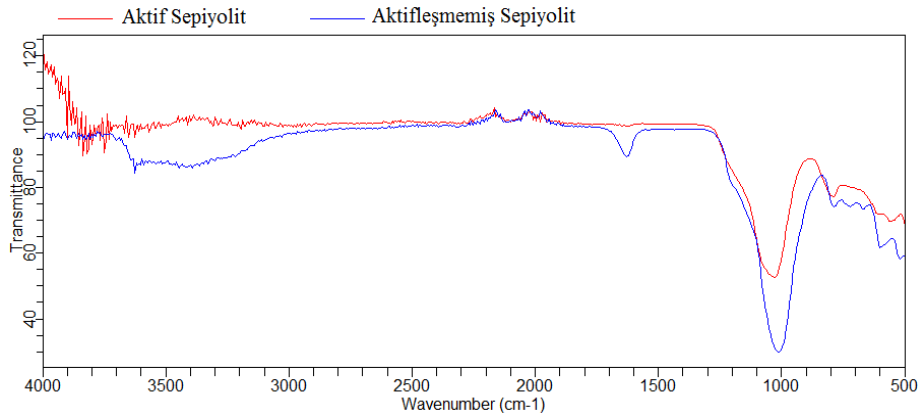
Dalga Boyu Aralığı (cm ⁻¹)	Tahmini Fonksiyonel grup
3000-2800	C-H
1800-1700	C=O
1500-1400	C-C
1000-900	C-O
800-700	C-H

Spektrum incelendiğinde bütün numunelerde C-H bağları, C-C bağları mevcuttur. PP ve PC spektrumları ile LDPE ve HDPE spektrumlarının birbirleriyle benzerlik gösterdiği görülmektedir.

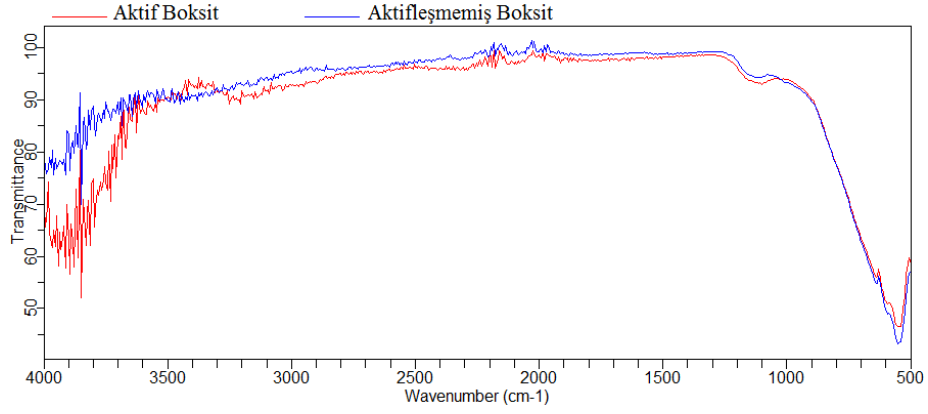
6.4.2. Katalizörlerin Analizi

Deneysel çalışmalarda menülerin hazırlanması sırasında kullanılan katalizörlerin aktifleştirme işlemi öncesi ve sonrası FT-IR spektrofotometreleri yaklaşık 1'er gr numuneler kullanılarak çekilmiştir. Analizler Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer cihazı ve Agilent Microlab yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sepiyolit ve boksit katalizörlerin aktifleştirme işlemi öncesi ve sonrasındaki durumlarının karşılaştırılabilmesi için oluşturulan birleştirilmiş spektroskopiler Şekil 6.14, Şekil 6.15'te ve bunların ait oldukları fonksiyonel gruplar Çizelge 6.12'de gösterilmektedir.



Şekil 6.14. Sepiyolit numunelerinin FT-IR spektrometreleri.



Şekil 6.15. Boksit numunelerinin FT-IR spektrometreleri.

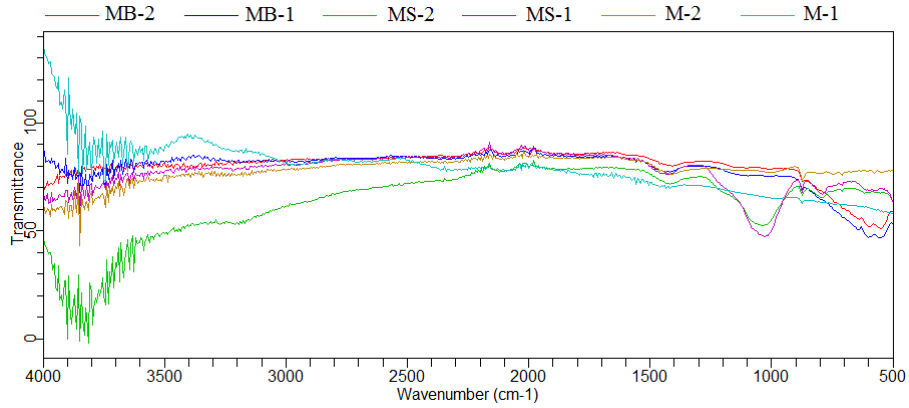
Çizelge 6.12. Boksit numunelerinin fonksiyonel grupları.

Dalga Boyu Aralığı, cm^{-1}	Tahmini Fonksiyonel grup
1300-1200	C-O
700-600	-C≡H-H:C-H
600-500	C-H

Aktif boksit ve aktifleşmemiş boksit spektrumlarının benzer davranış sergilediği ve dalga boylarının aynı olduğu gözlenmektedir.

6.4.3. Sabit Yataklı Ünitelerden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi

Katı kalıntıların birleştirilmiş spektroskopileri Şekil 6.16'da gösterilmektedir.



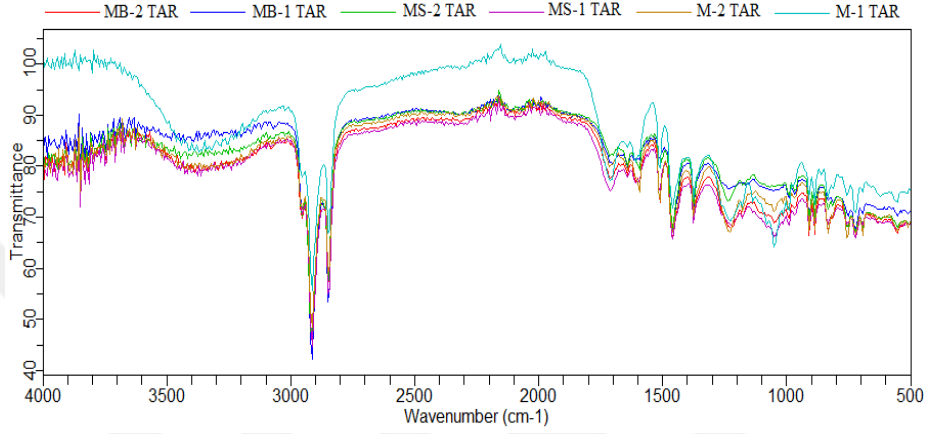
Şekil 6.16. Katı kalıntıların birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.

Elde edilen katı kalıntılara ait spektrumlar incelendiğinde, numunelerin tümünde benzer dalga boyları arasında değişiklikler olduğu görülmüştür. Buna ek olarak M-1, M-2; MS-1, MS-2; MB-1, MB-2 menüleri kendi aralarında benzer özellikler sergilediği için grup olarak değerlendirilebilir. Özellikle MS-1 ve MS-2 numunelerinin 1000-1100 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler (C-N stretch) aromatik aminlerin varlığının göstergesi olarak

düşünülmektedir.

6.4.4. Sabit Yataklı Üniteden Elde Edilen Piroliz Yağı Analizi

Deneyisel çalışmalarda elde edilen piroliz yağlarının FT-IR spektrofotometreleri yaklaşık 1'er g numuneler kullanılarak çekilmiştir. Piroliz yağlarının birleştirilmiş spektroskopileri ile bunların ait oldukları fonksiyonel gruplar Şekil 6.17 ve Çizelge 6.13'te gösterilmektedir.



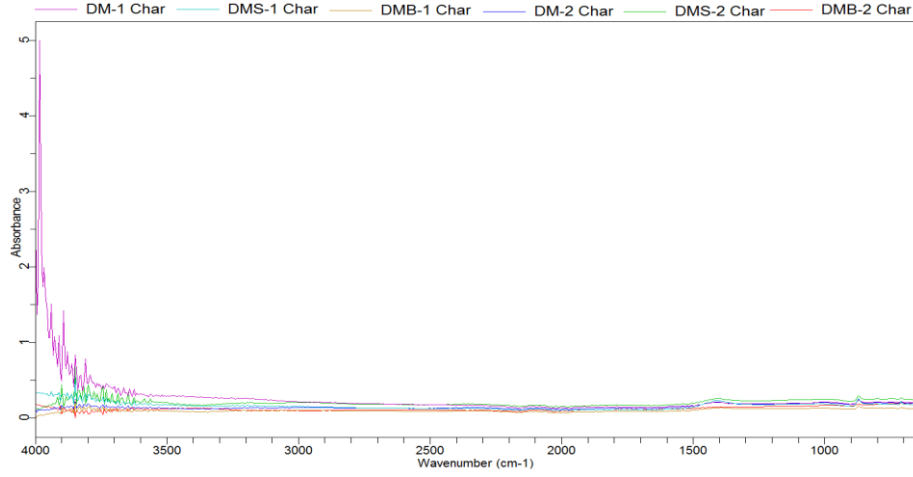
Şekil 6.17. Piroliz yağlarının birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.

Çizelge 6.13. Piroliz yağı numunelerinin fonksiyonel grupları.

Dalga Boyu Aralığı, cm^{-1}	Tahmini Fonksiyonel grup
3000-2800	C-H
1700-1500	C=O
1500-1400	C-C
1300-1000	C-O

6.4.5. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi

M-1 ve M-2 de C-H gruplarının yanı sıra düşük piklerde C-C ve C-H aromatik grupların varlığı gözlemlenmektedir. Özellikle 1500-1400 cm^{-1} dalga boyunda C-C aromatik yapıların ve aynı zamanda 910-675 cm^{-1} dalga boyunda C-H aromatik grupların yer aldığı görülmektedir. MB-1 ve MB-2 de C-H gruplarının yanı sıra düşük piklerde C-C aromatik grupların varlığı gözlemlenmektedir. Özellikle 1500-1400 cm^{-1} dalga boyunda C-C aromatik yapılar görülmektedir. MS-1 ve MS-2 Char Spektrum incelendiğinde bütün numunelerde C-H bağları, C-C bağları mevcuttur. FT-IR sonuçlarının karşılaştırılabilmesi için oluşturulan katı kalıntılara ait birleştirilmiş spektroskopiler Şekil 6.18'de ve bunların ait oldukları fonksiyonel gruplar Çizelge 6.14'te gösterilmektedir.



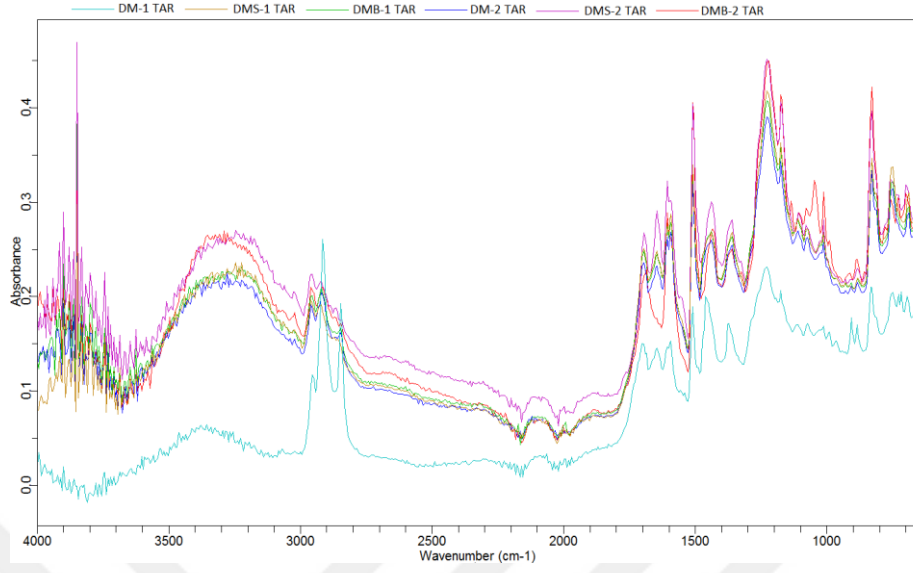
Şekil 6.18. Katı kalıntıların birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.

Çizelge 6.14. Katı kalıntı numunelerinin fonksiyonel grupları.

Dalga Boyu Aralığı, cm^{-1}	Tahmini Fonksiyonel grup
3500-3200	O-H ve H bağları
3000-2800	C-H
2260-2100	-C \equiv C-
1500-1400	C-C (Aromatik)
910-675	C-H (Aromatik grup)
100-650	=C-H

6.4.6. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Piroлиз Yağı Analizi

DMB-1 ve DMB-2 tar benzer davranış sergilediği ve dalga boylarının aynı olduğu gözlenmektedir. Fonksiyonel olarak C-H ve C-O bağlarının yoğun olduğu pikler gözlemlenmektedir. DMS-1 ve DMS-2 tar benzer davranış sergilediği ve dalga boylarının aynı olduğu gözlenmektedir. Yoğun olarak C-H ve C-O bağlarının bulunduğu fonksiyonel gruplar gözlemlenmektedir. FT-IR sonuçlarının karşılaştırılabilmesi için oluşturulan piroliz yağlarına ait birleştirilmiş spektroskopiler Şekil 6.19'da ve bunların ait oldukları fonksiyonel gruplar Çizelge 6.15'te gösterilmiştir.



Şekil 6.19. Piroliz yağlarının birleştirilmiş FT-IR spektrometreleri.

Çizelge 6.15. Piroliz yağı numunelerinin fonksiyonel grupları.

Dalga Boyu Aralığı, cm^{-1}	Tahmini Fonksiyonel grup
2260-2100	-C \equiv C-
1500-1400	C=C
1000-900	C-O
800-700	C-H

6.5. SEM-EDS ANALİZ SONUÇLARI

6.5.1. Katalizörlerin Analizi

Piroliz işlemleri sırasında son ürünleri miktar ve kompozisyonunu etkileyen en önemli parametrelerden birisi katalizör kullanımındır. Katalizörlerin miktarı, boyutsal özellikleri, gözenekliliği ve partiküllerin yüzey alanları işlem sırasındaki nüfuziyeti dolayısıyla işlem verimini etkilemektedir. Deneylerde kullanılan katalizörler bir dizi işleme tabi tutularak ısıl aktivasyonu gerçekleştirilmiş ve böylece gözeneklilik, yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi özellikleri, daha verimli bir nüfuziyet sağlaması açısından iyileştirilmiştir. Bu iyileştirmelerin tespiti ve gözlenmesi için ise SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerden elde edilen spektrumlar ile bu spektrumlara ait piklerin karşılıkları Şekil 6.20- Şekil 6.23 arasındaki şekillerde ve Çizelge 6.16- Çizelge 6.19 arasındaki çizelgelerde gösterilmiştir. Ayrıca SEM görüntüleri ise Şekil 6.24- Şekil 6.27 arası şekillerde verilmiştir.

Sepiyolit ve boksit minerallerinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına önem teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısında farklı kimyasal bölgelerde hidroskopik su, zeolitik su, bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört farklı su molekülü bulunur. Bu su molekülleri ısı muamelesi ile yapıdan uzaklaştırılabilmektedir. Bu uzaklaşmalar ile mineralin yüzey alanı ve gözenek yapılarında değişiklik meydana getirilebilir [91].

Sepiyolit katalitik etkinliği, katalizör hazırlama sıcaklığı (kalsinasyon) ve tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Doğal sepiyolitte SiO_2 mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asidik merkezli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır [91], [92].

Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolit yüzey özellikleri ve gözenekliliği ısıl aktivasyonun yanında asit aktivasyonu veya her ikisi de uygulanarak değiştirebilmektedir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin absorptif, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir [91], [93].

Sepiyolit asitle muamelesi, katyonların uzaklaştırılmasının yanında kristal yapıda ve gözenek dağılımında iyileşmeye neden olarak mineralin yüzey alanında artış

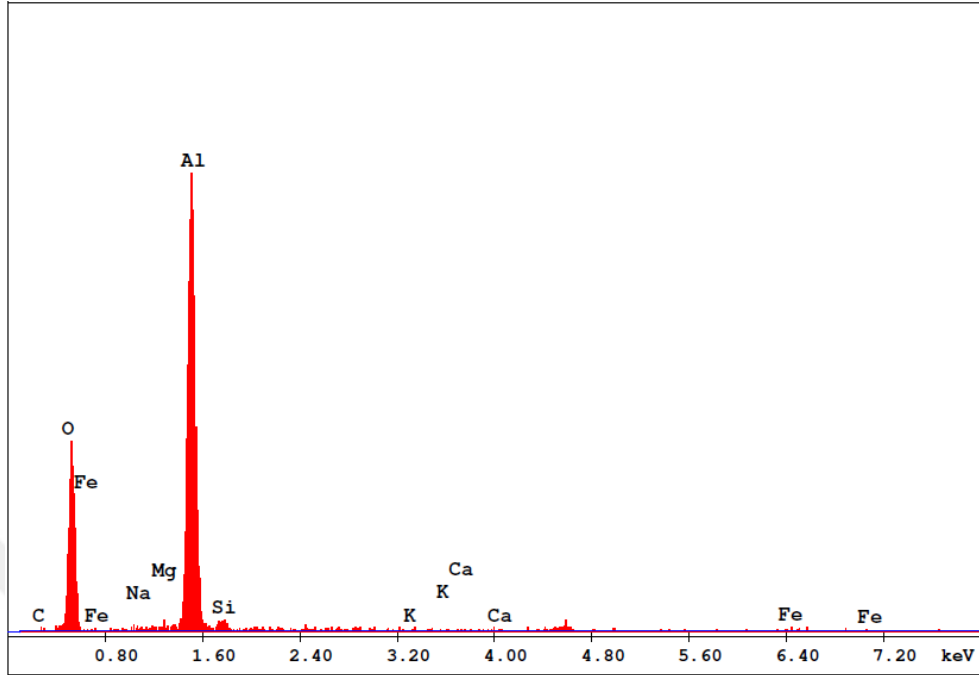
sağlamaktadır. Ayrıca ısıl aktivasyon sırasındaki kristal yapıda meydana gelebilecek bozulmaları da sınırlamaktadır. Sepiyolit yapısındaki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir [91].

SEM görüntülerinden aktivasyon öncesi sepiyolit tabakalı yapısındaki bu lif eksenleri açık biçimde görülmektedir. Aktivasyon işlemi sonrası ise yapıdan ayrılan su molekülleri ve diğer elementler nedeniyle sepiyolit lifsel yapısı kısmen bozulmuş, katmanlı ve yüksek gözenekli bir hal almıştır.

Aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmeden önce boksit katalizörünün EDS spektrumları incelendiğinde büyük oranda Al, O ve Fe elementlerinin varlığı göze çarpmaktadır. Bunun yanında C, Si, Na, K ve Ca elementlerinden de eser miktarda bulunduğu görülmüştür. Ancak ısıl ve asidik aktifleştirme işlemlerinin ardından elde edilen spektrumda da görüldüğü gibi Si miktarının artışı göze çarpmaktadır. Aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmeden önce sepiyolit katalizörünün EDS spektrumları incelendiğinde, boksit katalizörüne benzer şekilde Al, O ve Fe elementlerinin varlığı göze çarparken Si elementinin varlığı ön plana çıkmaktadır. Bunların yanında eser miktarda K, Mg, Na ve C elementlerinin varlığından söz etmek de mümkündür. Aktifleştirme işleminin ardından elde edilen spektrum incelendiğinde ise Si oranının belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir.

Çalışmada kullanılan boksit katalizörünün aktifleştirme işlemi uygulanmadan önce çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde firmadan ham haliyle temin edilen numunelerin yüzeylerinin homojen ve düzgün bir yapıda olduğu görülmektedir. Aktifleştirme işleminden sonra ise numunenin iç yapısında parçalanma olduğu ve yüzeylerinde çukurlaşmalara dair izler olduğu görülmektedir. Parçalanma sonucunda maddenin yüzey alanı büyütülmüş ve etkinliği artırılmıştır. SEM görüntülerinden aktivasyon öncesi sepiyolit tabakalı yapısındaki lif eksenleri açık dikkat çekmektedir. Aktivasyon işlemi sonrası ise yapıdan ayrılan su molekülleri ve diğer elementler nedeniyle sepiyolit lifsel yapısı kısmen bozulmuş, katmanlı ve yüksek gözenekli bir hal almıştır. Gözenek miktarının artması sonucunda maddenin yüzey alanı büyütülmüş ve etkinliği artırılmıştır. Sepiyolit katalitik etkinliği, katalizör hazırlama sıcaklığı (kalsinasyon) ve tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Doğal sepiyolitte SiO₂ mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asidik merkezli

reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlaşmaktadır [91], [92].

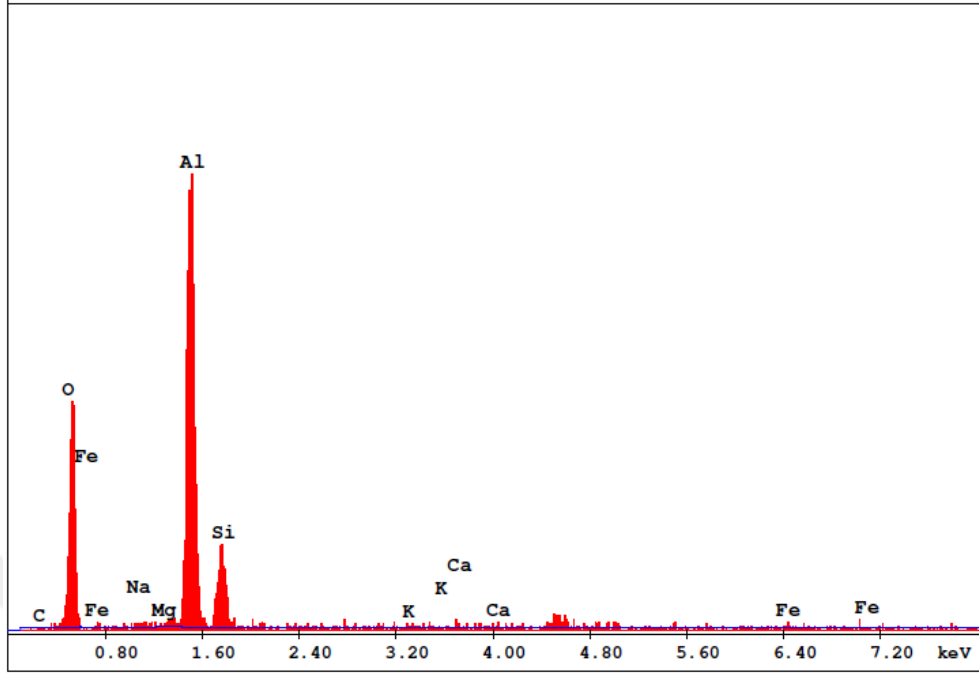


Şekil 6.20. Aktifleşmemiş boksit EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.16. Aktifleşmemiş boksit EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	2.17	3.73	0.0030	1.0565	0.1299	1.0005
O K	41.49	53.47	0.1553	1.0388	0.3601	1.0008
NaK	0.72	0.64	0.0033	0.9722	0.4682	1.0085
MgK	0.71	0.60	0.0045	0.9967	0.6236	1.0171
AlK	51.42	39.29	0.3757	0.9674	0.7548	1.0006
SiK	2.46	1.81	0.0110	0.9956	0.4490	1.0001
K K	0.28	0.15	0.0024	0.9438	0.8815	1.0005
CaK	0.21	0.11	0.0019	0.9662	0.9194	1.0003
FeK	0.54	0.20	0.0047	0.8774	1.0020	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	0.18	0.11	46.90	1.67
O K	16.09	0.11	3.35	150.17
NaK	0.45	0.13	24.98	3.57
MgK	0.61	0.14	20.80	4.25
AlK	49.54	0.14	1.90	346.75
SiK	1.34	0.16	12.86	8.33
K K	0.20	0.18	50.62	1.10
CaK	0.14	0.20	68.47	0.73
FeK	0.16	0.25	67.59	0.64

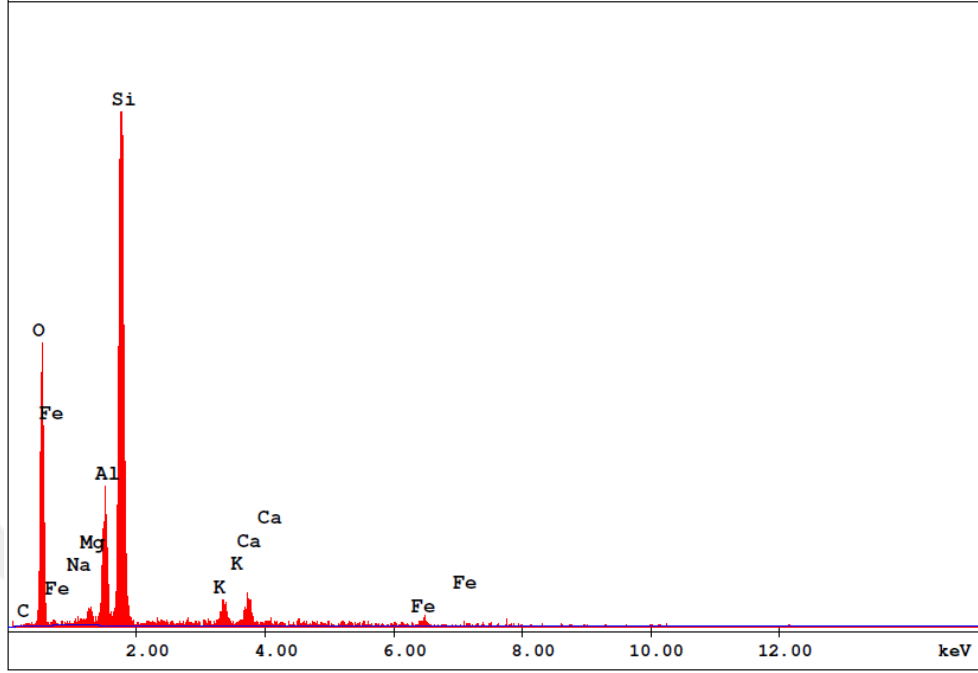


Şekil 6.21. Aktif boksit EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.17. Aktif boksit EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	0.00	0.00	0.0000	1.0544	0.1210	1.0005
O K	42.35	55.62	0.1555	1.0367	0.3538	1.0007
NaK	0.43	0.39	0.0020	0.9703	0.4677	1.0079
MgK	0.00	0.00	0.0000	0.9947	0.6268	1.0162
AlK	42.55	33.14	0.3165	0.9655	0.7675	1.0038
SiK	14.11	10.56	0.0702	0.9936	0.5002	1.0001
K K	0.34	0.18	0.0028	0.9421	0.8704	1.0003
CaK	0.20	0.11	0.0018	0.9644	0.9103	1.0000
FeK	0.00	0.00	0.0000	0.8758	0.9999	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	0.00	0.10	0.00	0.00
O K	8.31	0.10	4.62	80.17
NaK	0.14	0.12	58.63	1.14
MgK	0.00	0.28	0.00	0.00
AlK	21.53	0.14	2.85	155.75
SiK	4.41	0.16	6.48	28.33
K K	0.12	0.17	74.23	0.70
CaK	0.07	0.19	127.48	0.36
FeK	0.00	0.24	0.00	0.00

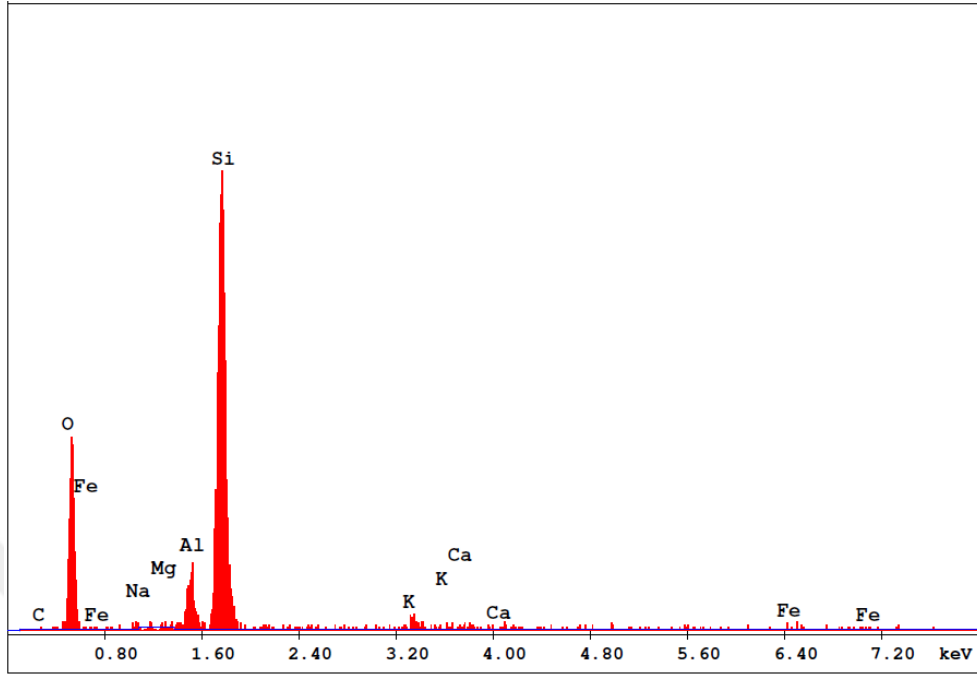


Şekil 6.22. Aktifleşmemiş sepiyolit EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.18. Aktifleşmemiş sepiyolit EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	1.15	2.04	0.0015	1.0470	0.1213	1.0005
O K	42.46	56.56	0.1226	1.0294	0.2803	1.0005
NaK	0.35	0.33	0.0014	0.9634	0.4187	1.0054
MgK	1.17	1.03	0.0067	0.9876	0.5755	1.0107
AlK	8.56	6.76	0.0589	0.9585	0.7068	1.0158
SiK	39.07	29.65	0.2812	0.9865	0.7290	1.0007
K K	2.35	1.28	0.0193	0.9357	0.8706	1.0048
CaK	3.30	1.76	0.0285	0.9579	0.9014	1.0007
FeK	1.58	0.60	0.0136	0.8701	0.9936	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	0.08	0.04	48.43	1.80
O K	11.29	0.10	2.79	109.00
NaK	0.17	0.18	39.37	0.95
MgK	0.81	0.18	12.41	4.48
AlK	6.90	0.14	3.61	50.00
SiK	30.45	0.16	1.69	196.00
K K	1.42	0.09	8.24	16.50
CaK	1.91	0.09	7.05	20.09
FeK	0.41	0.12	18.16	3.43

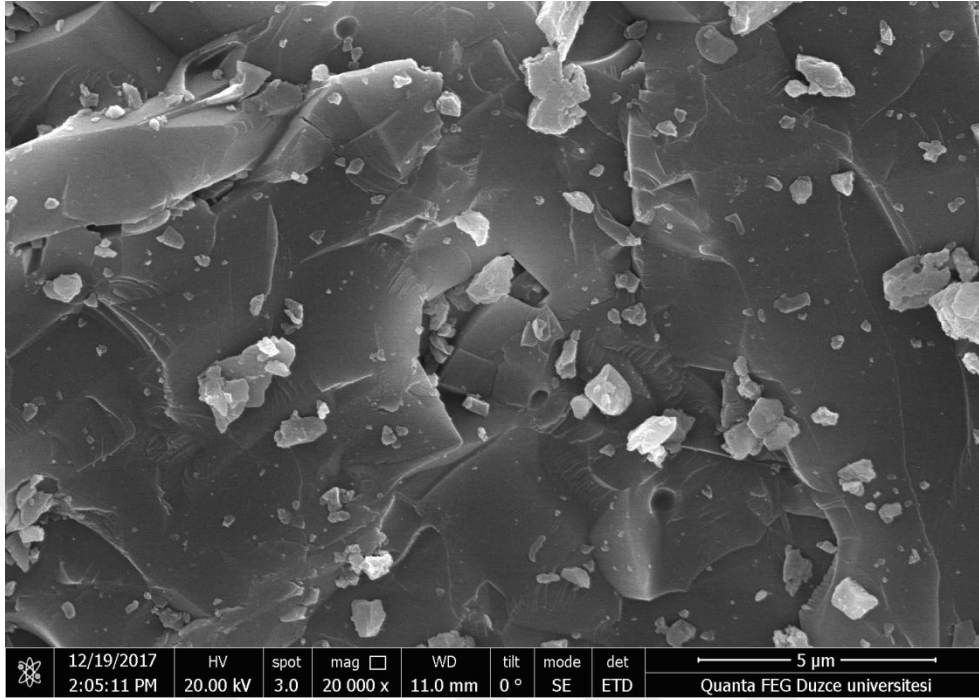


Şekil 6.23. Aktif sepiyolit EDS spektroskopisi.

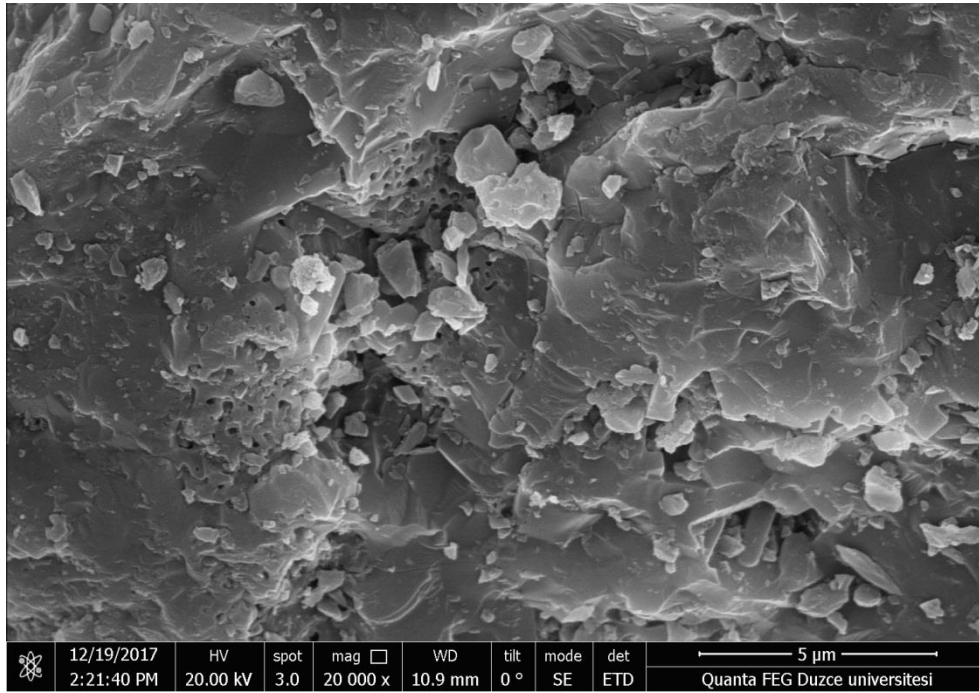
Çizelge 6.19. Aktif sepiyolit EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	0.00	0.00	0.0000	1.0442	0.1092	1.0004
O K	42.70	56.74	0.1330	1.0266	0.3033	1.0006
NaK	0.53	0.49	0.0023	0.9608	0.4466	1.0065
MgK	0.00	0.00	0.0000	0.9850	0.6041	1.0134
AlK	5.53	4.36	0.0404	0.9560	0.7476	1.0226
SiK	49.50	37.47	0.3849	0.9839	0.7901	1.0002
K K	1.45	0.79	0.0116	0.9331	0.8533	1.0004
CaK	0.29	0.15	0.0025	0.9552	0.8918	1.0000
FeK	0.00	0.00	0.0000	0.8676	0.9954	1.0000
Total	100.00	100.00				

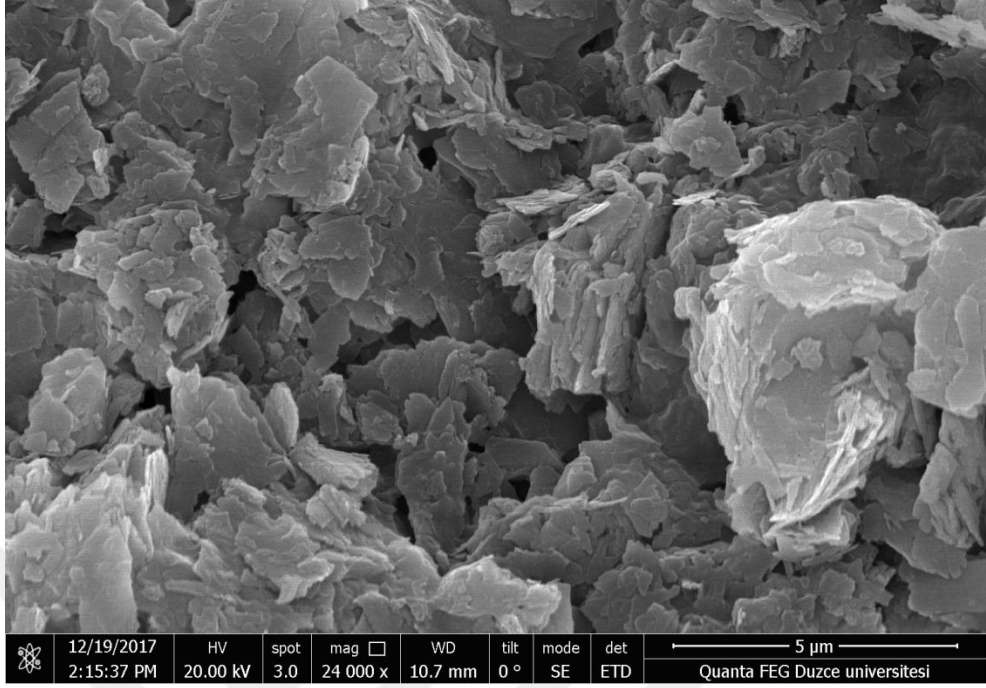
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	0.00	0.16	0.00	0.00
O K	11.55	0.16	4.81	74.00
NaK	0.26	0.18	48.99	1.43
MgK	0.00	0.42	0.00	0.00
AlK	4.47	0.21	7.97	21.50
SiK	39.32	0.23	2.59	168.00
K K	0.81	0.26	23.04	3.10
CaK	0.16	0.29	88.19	0.55
FeK	0.00	0.36	0.00	0.00



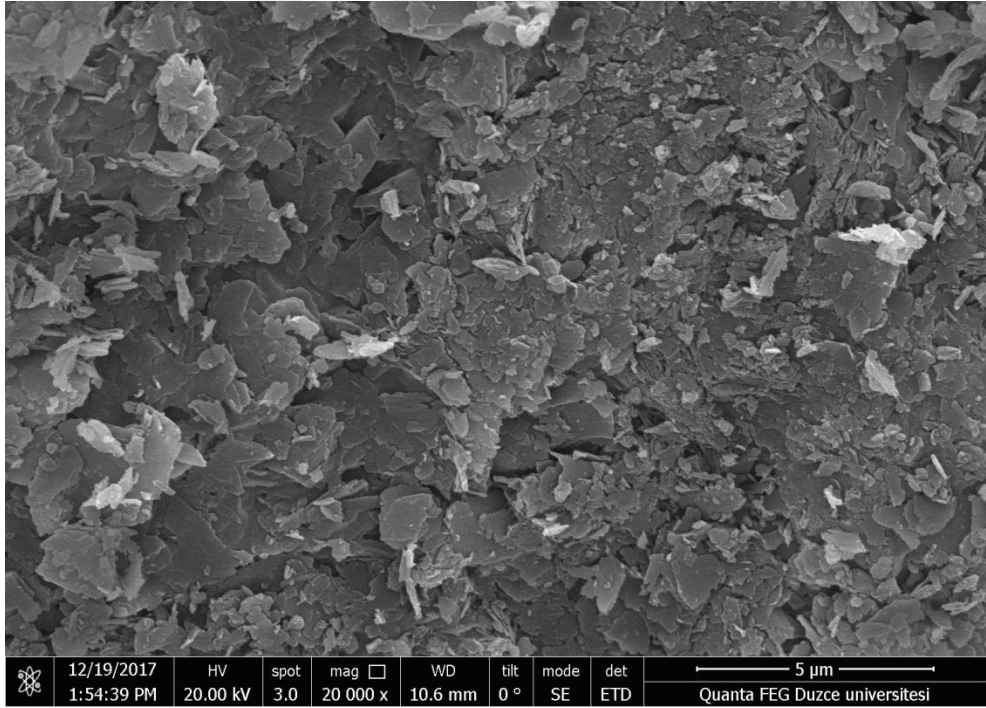
Şekil 6.24. Aktifleşmemiş boksit SEM görüntüsü.



Şekil 6.25. Aktif boksit SEM görüntüsü.



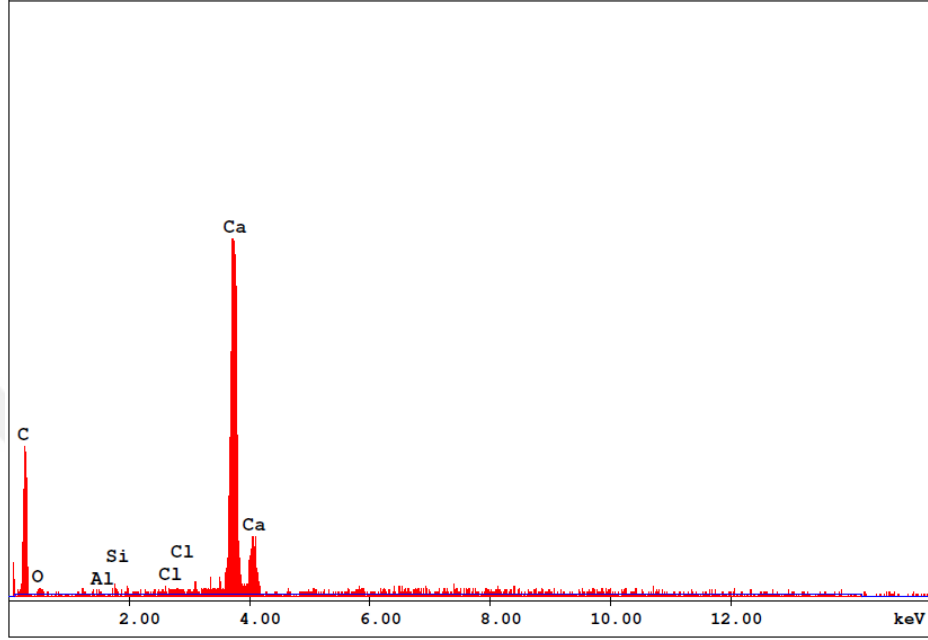
Şekil 6.26. Aktifleşmemiş sepiyolit SEM görüntüsü.



Şekil 6.27. Aktif sepiyolit SEM görüntüsü.

6.5.2. Döner Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi

Analizlerden elde edilen spektrumlar ile bu spektrumların pik karşılıkları Şekil 6.28-Şekil 6.33 arasındaki şekillerde ve Çizelge 6.20-Çizelge 6.25 arasındaki çizelgelerde gösterilmiştir. Ayrıca SEM görüntüleri ise 6.34-Şekil 6.39 arası şekillerde verilmiştir.

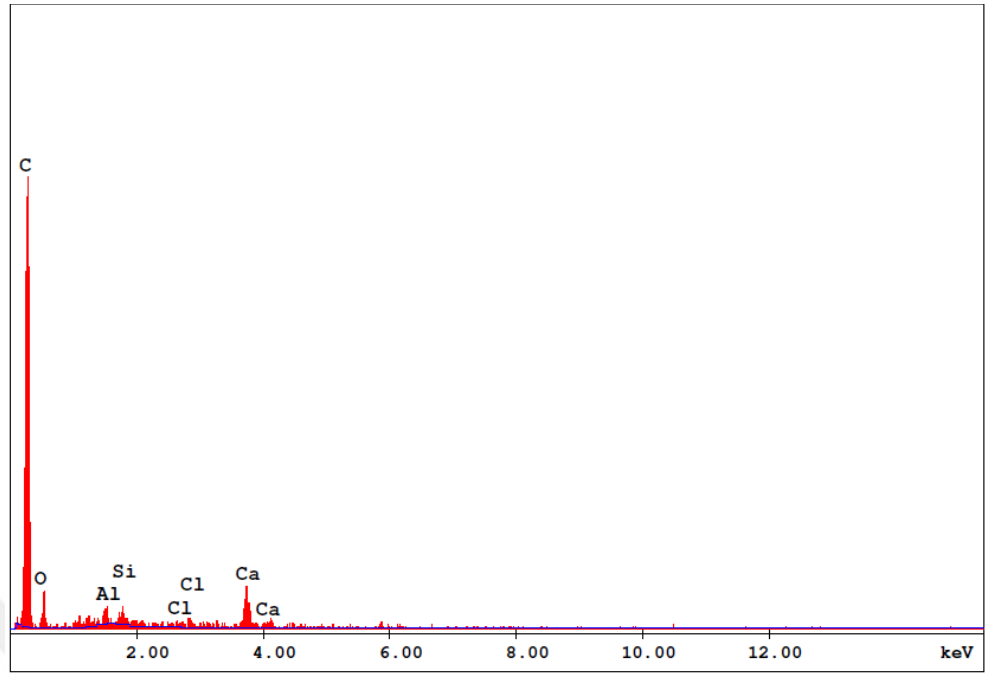


Şekil 6.28. DM-1 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.20. DM-1 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	36.77	63.69	0.1789	1.0491	0.4636	1.0006
O K	4.25	5.53	0.0041	1.0314	0.0933	1.0001
AlK	0.17	0.13	0.0011	0.9601	0.6504	1.0053
SiK	0.45	0.33	0.0035	0.9881	0.7729	1.0104
ClK	0.33	0.19	0.0032	0.9335	0.9656	1.0663
CaK	58.03	30.12	0.5661	0.9608	1.0154	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	1.60	0.03	5.85	60.40
O K	0.06	0.03	40.82	2.00
AlK	0.02	0.04	111.80	0.50
SiK	0.06	0.05	45.64	1.33
ClK	0.05	0.05	59.84	0.90
CaK	6.43	0.06	2.90	110.27

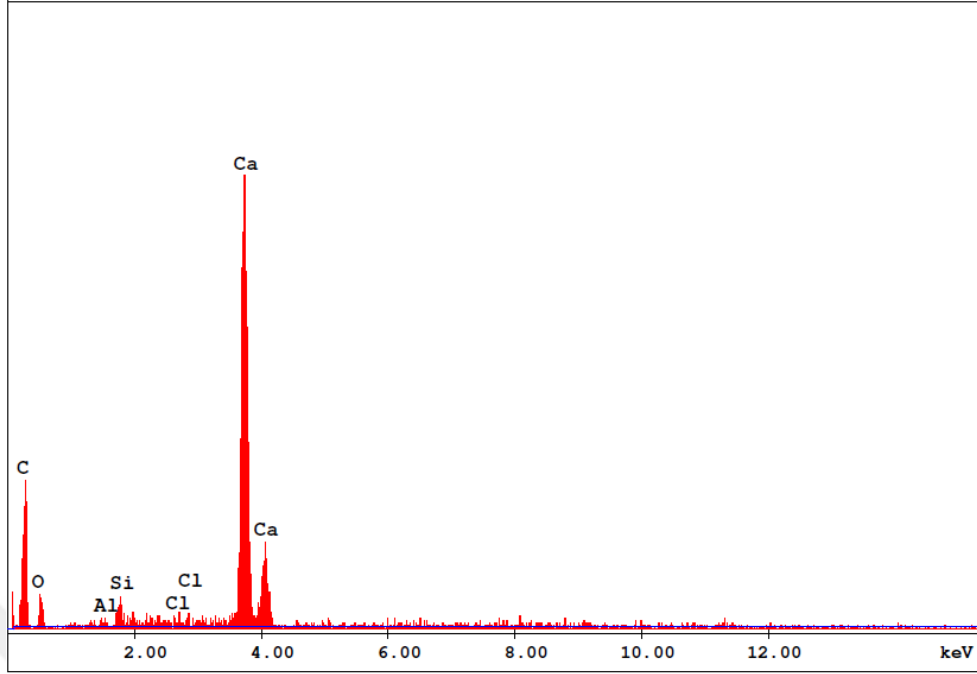


Şekil 6.29. DM-2 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.21. DM-2 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	79.32	86.19	0.4999	1.0074	0.6256	1.0001
O K	13.69	11.16	0.0202	0.9907	0.1488	1.0000
AlK	1.19	0.57	0.0088	0.9232	0.7970	1.0013
SiK	1.22	0.57	0.0102	0.9503	0.8827	1.0012
ClK	0.23	0.08	0.0021	0.8892	1.0096	1.0071
CaK	4.37	1.42	0.0415	0.9194	1.0344	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	22.04	0.15	2.78	145.89
O K	1.54	0.10	11.08	15.33
AlK	0.86	0.40	19.51	2.13
SiK	0.92	0.45	18.98	2.04
ClK	0.15	0.34	77.78	0.45
CaK	2.32	0.18	9.17	12.55

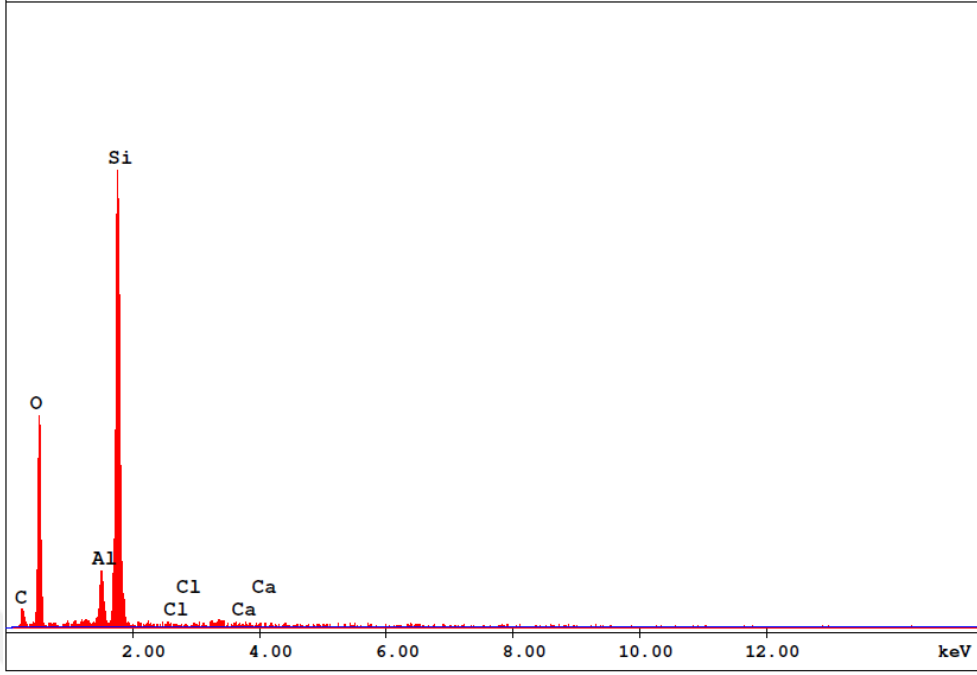


Şekil 6.30. DMS-1 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.22. DMS-1 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	30.48	52.29	0.1286	1.0470	0.4027	1.0007
O K	14.75	18.99	0.0157	1.0294	0.1035	1.0001
AlK	0.33	0.25	0.0020	0.9583	0.6415	1.0053
SiK	2.01	1.47	0.0152	0.9862	0.7639	1.0090
ClK	0.48	0.28	0.0045	0.9311	0.9524	1.0551
CaK	51.96	26.71	0.5029	0.9587	1.0096	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	2.63	0.05	6.00	57.40
O K	0.56	0.05	14.01	10.17
AlK	0.09	0.07	50.99	1.25
SiK	0.64	0.08	13.40	7.78
ClK	0.16	0.09	35.78	1.70
CaK	13.05	0.10	2.67	129.73

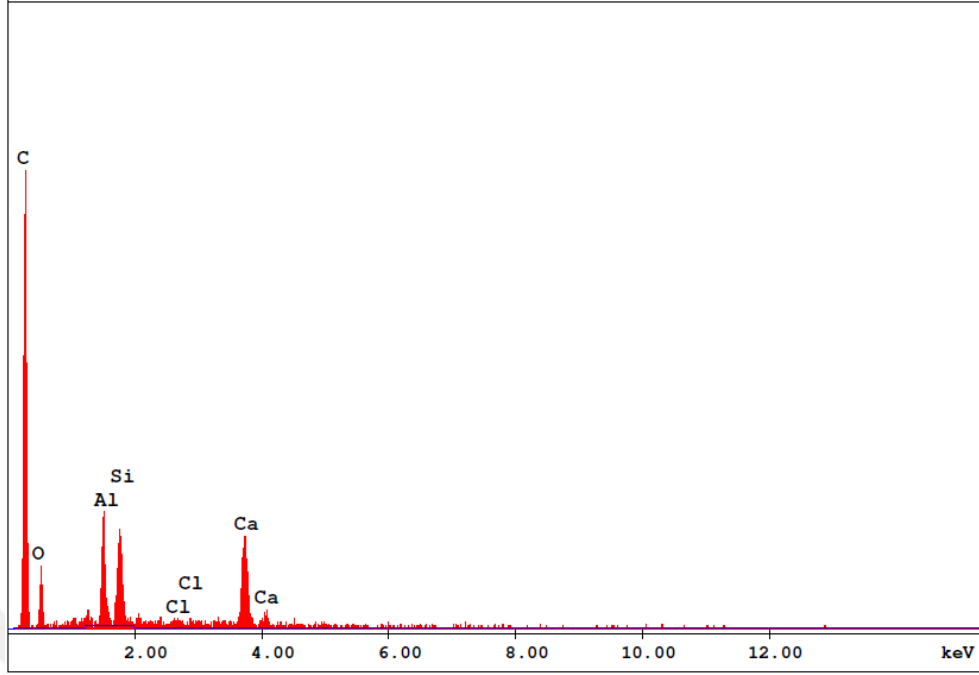


Şekil 6.31. DMS-2 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.23. DMS-2 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	12.57	19.72	0.0167	1.0351	0.1286	1.0004
O K	42.59	50.17	0.1214	1.0178	0.2798	1.0004
AlK	4.12	2.88	0.0296	0.9479	0.7432	1.0188
SiK	40.21	26.98	0.3151	0.9756	0.8031	1.0001
ClK	0.22	0.12	0.0016	0.9172	0.7570	1.0002
CaK	0.29	0.14	0.0025	0.9464	0.9199	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	1.54	0.16	14.57	9.50
O K	19.56	0.16	3.75	120.50
AlK	6.14	0.22	6.87	28.37
SiK	60.52	0.24	2.12	248.56
ClK	0.24	0.27	59.84	0.90
CaK	0.30	0.30	52.22	1.00

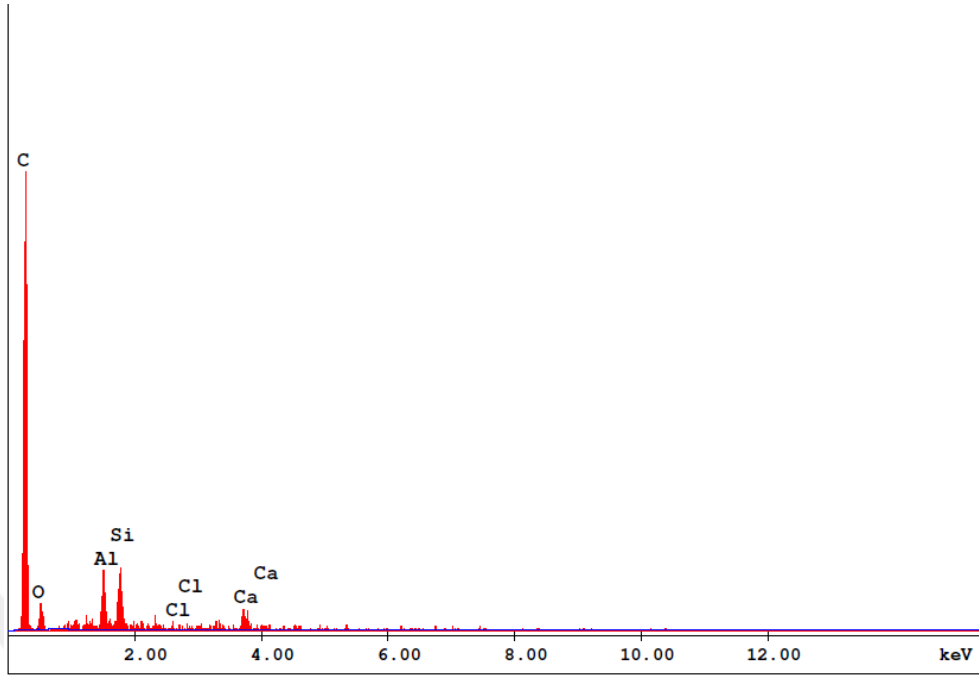


Şekil 6.32. DMB-1 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.24. DMB-1 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	69.84	81.40	0.2720	1.0151	0.3836	1.0001
O K	12.24	10.71	0.0180	0.9982	0.1473	1.0001
AlK	5.04	2.62	0.0375	0.9301	0.7971	1.0035
SiK	5.09	2.54	0.0407	0.9573	0.8334	1.0016
ClK	0.41	0.16	0.0036	0.8970	0.9625	1.0085
CaK	7.38	2.58	0.0693	0.9269	1.0141	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	34.62	0.18	2.99	188.50
O K	3.98	0.18	9.17	21.67
AlK	10.59	0.49	5.62	21.63
SiK	10.62	0.55	5.64	19.28
ClK	0.77	0.31	26.83	2.50
CaK	11.17	0.34	5.39	33.18

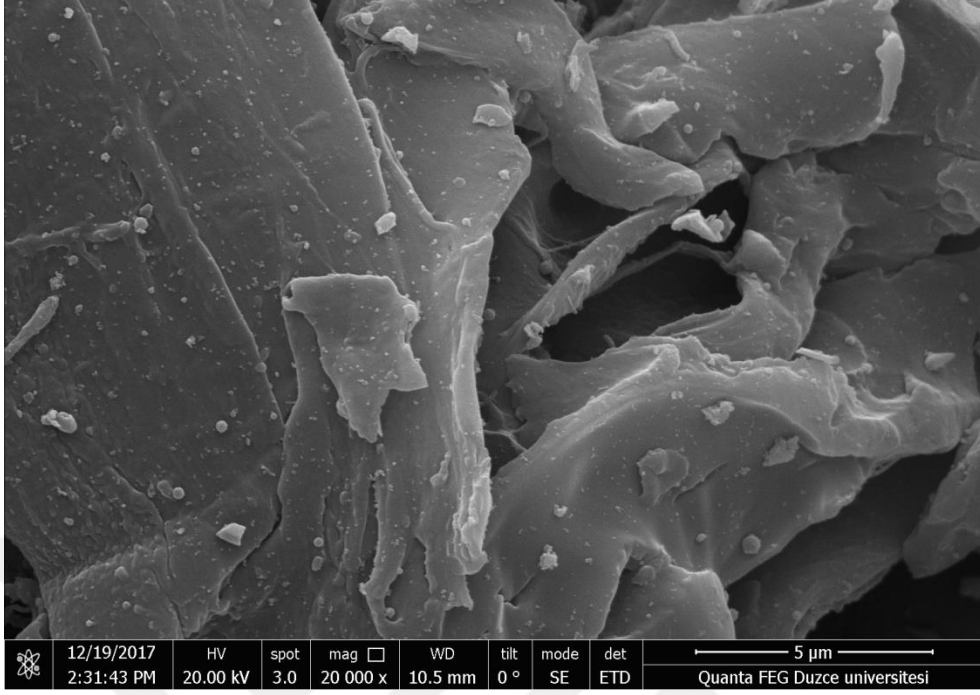


Şekil 6.33. DMB-2 EDS spektroskopisi.

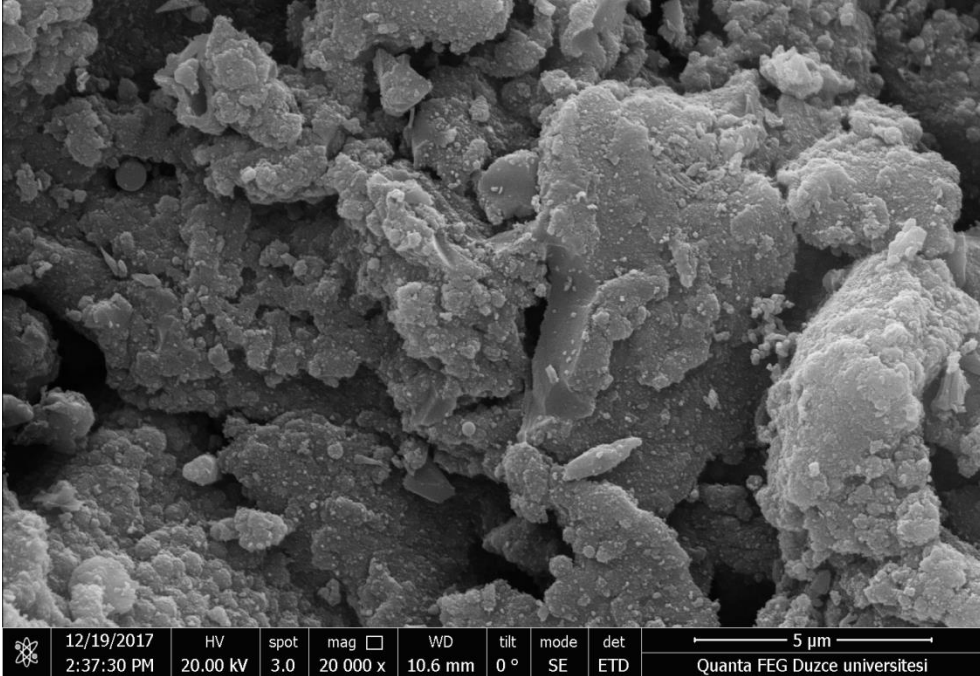
Çizelge 6.25. DMB-2 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	82.64	89.20	0.4111	1.0076	0.4936	1.0001
O K	8.47	6.87	0.0124	0.9908	0.1482	1.0001
AlK	3.30	1.59	0.0254	0.9233	0.8304	1.0024
SiK	3.86	1.78	0.0323	0.9504	0.8796	1.0004
ClK	0.13	0.05	0.0011	0.8892	0.9896	1.0022
CaK	1.60	0.52	0.0151	0.9195	1.0264	1.0000
Total	100.00	100.00				

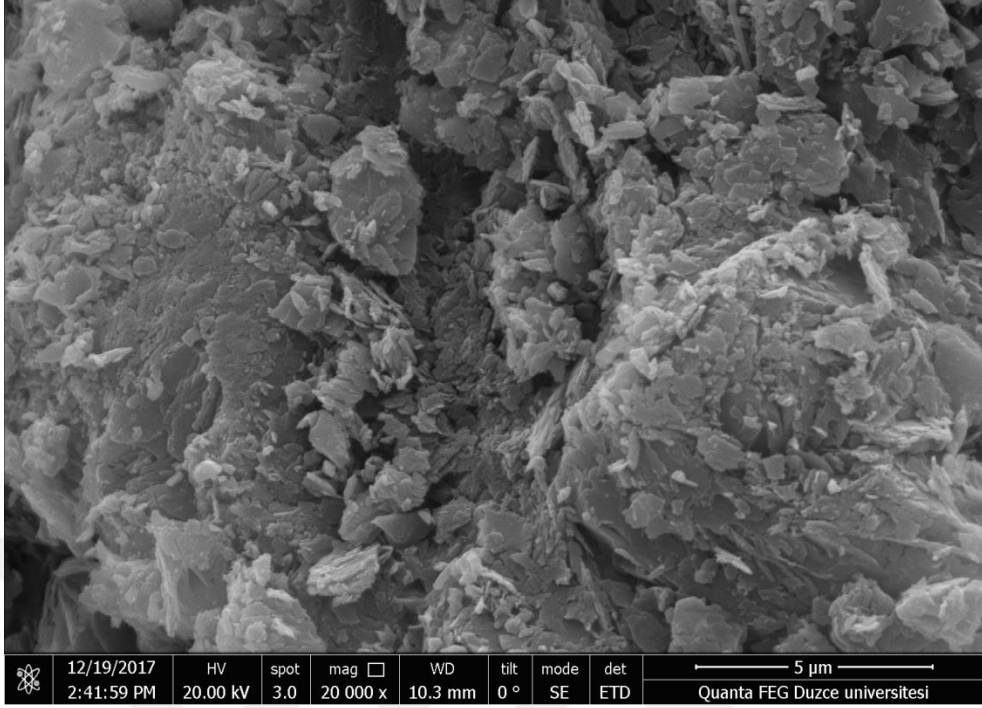
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	47.43	0.22	2.79	215.67
O K	2.49	0.22	13.15	11.33
AlK	6.49	0.29	7.85	22.13
SiK	7.62	0.33	7.23	23.11
ClK	0.22	0.37	84.98	0.60
CaK	2.20	0.40	15.09	5.45



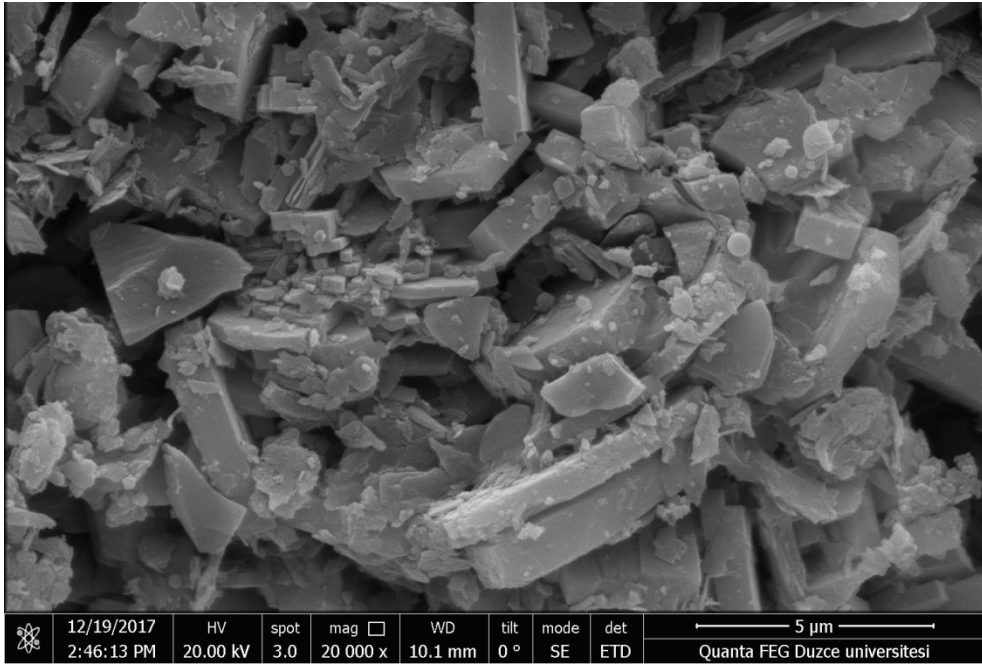
Şekil 6.34. DM-1 SEM görüntüsü.



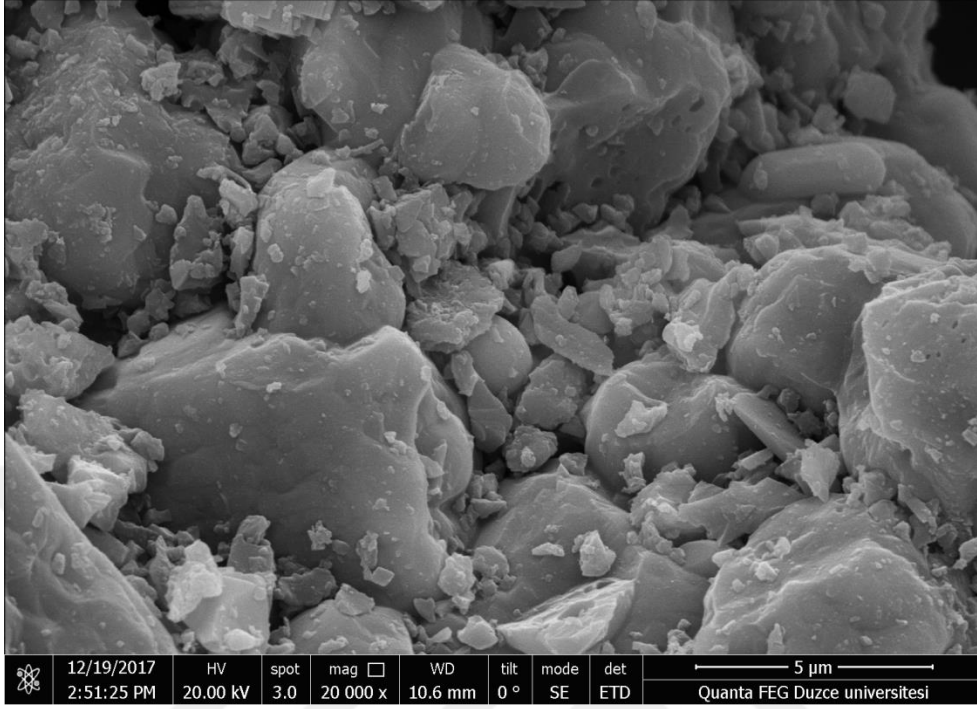
Şekil 6.35. DM-2 SEM görüntüsü.



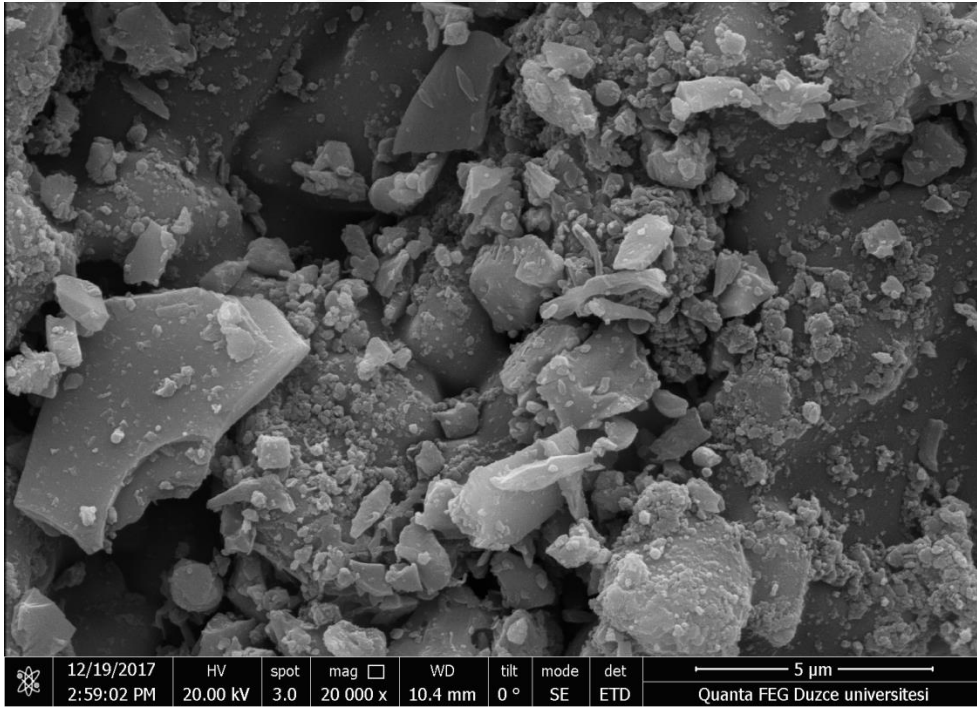
Şekil 6.36. DMS-1 SEM görüntüsü.



Şekil 6.37. DMS-2 SEM görüntüsü.



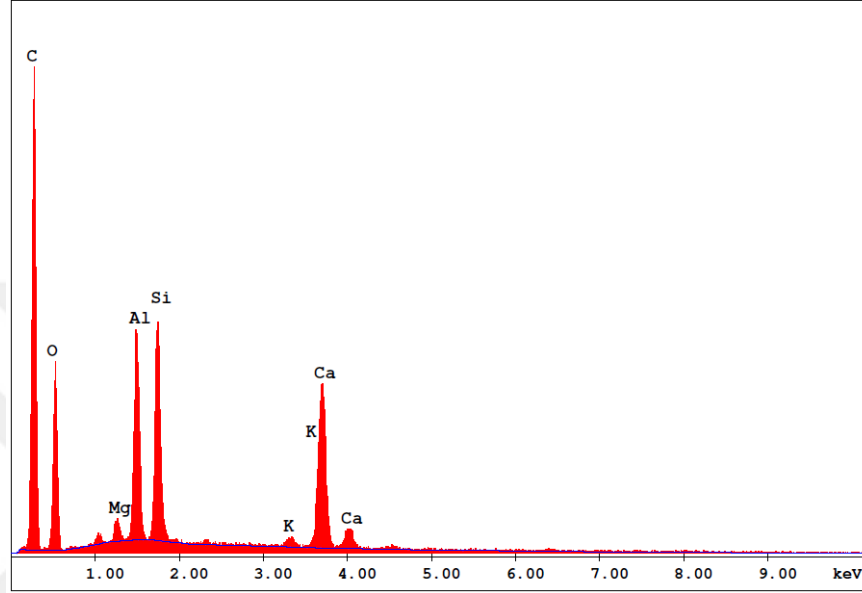
Şekil 6.38. DMB-1 SEM görüntüsü.



Şekil 6.39. DMB-2 SEM görüntüsü.

6.5.3. Sabit Yataklı Üniteden Elde Edilen Katı Kalıntıların Analizi

Analizlerden elde edilen spektrumlar ile bu spektrumlara ait piklerin karşılıkları Şekil 6.40-Şekil 6.45 arasındaki şekillerde ve Çizelge 6.26-Çizelge 6.31 arasındaki çizelgelerde gösterilmiştir. Ayrıca SEM görüntüleri ise Şekil 6.46-Şekil 6.51 arası şekillerde verilmiştir.

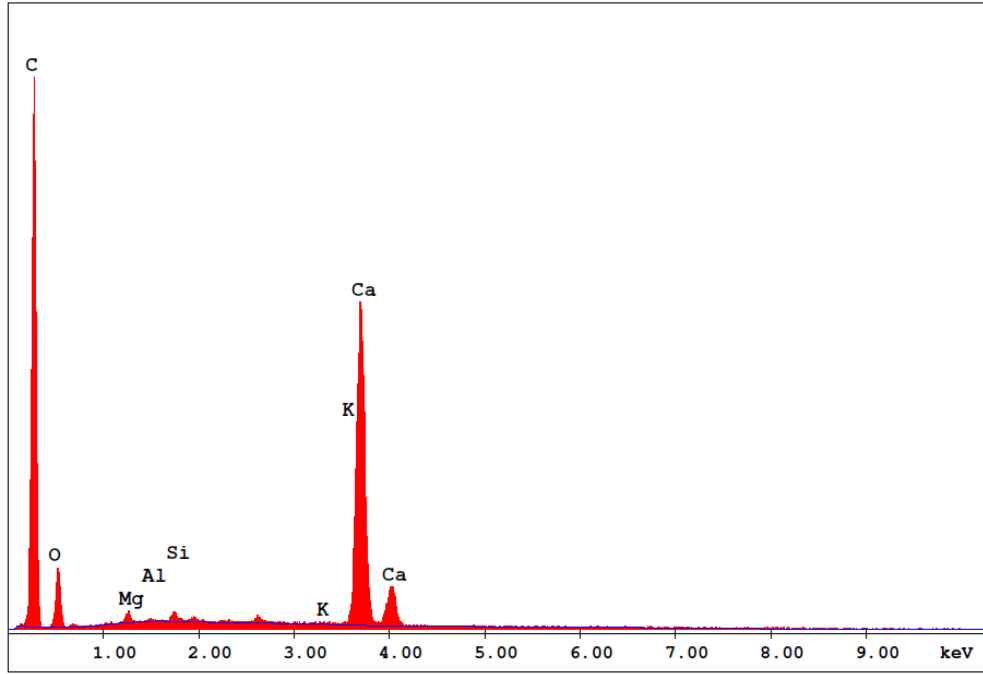


Şekil 6.40. M-1 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.26. M-1 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	48.33	62.51	0.1454	1.0237	0.2938	1.0003
O K	25.13	24.40	0.0425	1.0067	0.1680	1.0002
MgK	0.79	0.50	0.0046	0.9661	0.6061	1.0044
AlK	7.15	4.12	0.0500	0.9378	0.7416	1.0043
SiK	7.56	4.18	0.0563	0.9652	0.7702	1.0018
K K	0.55	0.22	0.0051	0.9135	0.9818	1.0271
CaK	10.49	4.07	0.0976	0.9354	0.9947	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	303.92	2.44	0.82	124.50
O K	153.47	3.50	1.17	43.83
MgK	21.75	15.23	4.70	1.43
AlK	229.11	19.15	1.01	11.96
SiK	238.39	18.33	0.98	13.01
K K	14.67	11.51	5.92	1.27
CaK	254.82	11.05	0.92	23.07

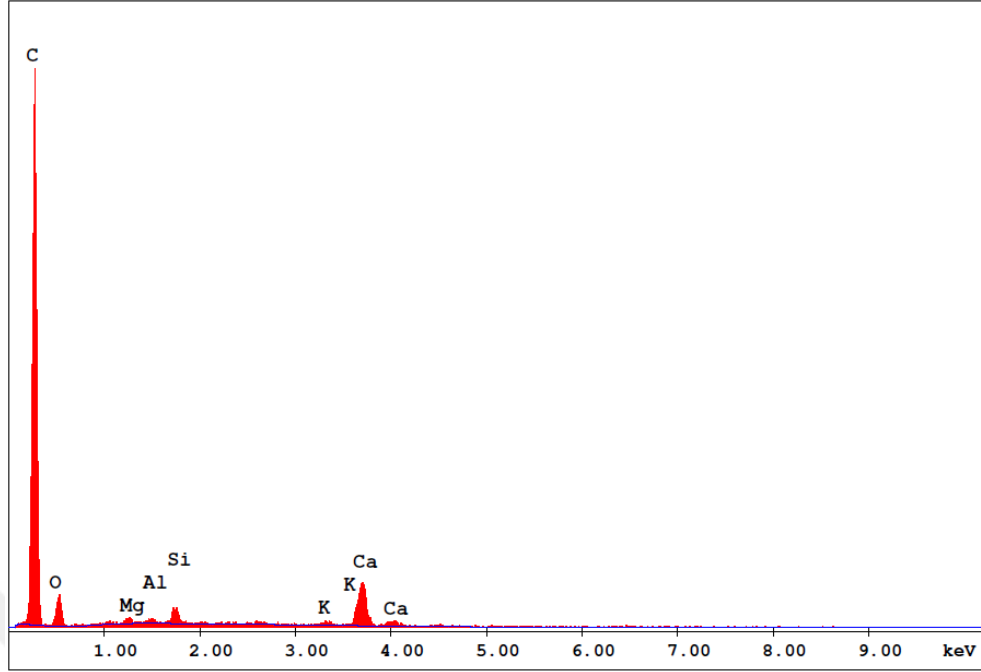


Şekil 6.41. M-2 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.27. M-2 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	49.01	67.39	0.2647	1.0286	0.5248	1.0004
O K	18.28	18.87	0.0228	1.0114	0.1234	1.0001
MgK	0.58	0.39	0.0031	0.9705	0.5453	1.0016
AlK	0.14	0.08	0.0009	0.9420	0.6883	1.0033
SiK	0.47	0.27	0.0037	0.9695	0.8063	1.0062
K K	0.15	0.06	0.0015	0.9187	1.0162	1.1174
CaK	31.39	12.93	0.3018	0.9405	1.0224	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	466.70	2.53	0.67	184.17
O K	69.53	3.39	1.82	20.49
MgK	12.19	12.21	7.18	1.00
AlK	3.46	16.40	25.22	0.21
SiK	13.09	16.50	7.51	0.79
K K	3.77	12.88	20.86	0.29
CaK	664.90	11.96	0.57	55.60

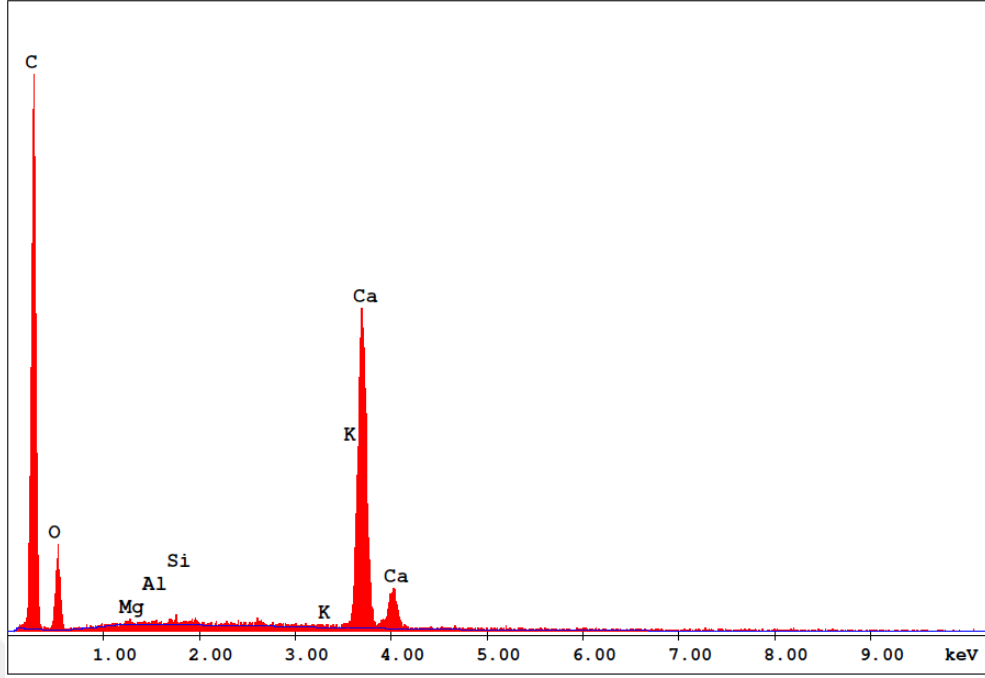


Şekil 6.42. MS-1 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.28. MS-1 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	74.52	83.47	0.4643	1.0101	0.6167	1.0002
O K	15.02	12.63	0.0219	0.9933	0.1465	1.0000
MgK	0.51	0.28	0.0031	0.9535	0.6371	1.0010
AlK	0.46	0.23	0.0033	0.9256	0.7742	1.0017
SiK	1.44	0.69	0.0120	0.9527	0.8739	1.0019
K K	0.60	0.21	0.0058	0.9005	1.0291	1.0328
CaK	7.45	2.50	0.0707	0.9222	1.0298	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	848.38	4.54	0.89	186.87
O K	69.17	4.21	3.29	16.44
MgK	12.82	13.09	12.59	0.98
AlK	13.22	15.49	12.99	0.85
SiK	44.73	14.96	4.99	2.99
K K	14.69	10.48	10.50	1.40
CaK	162.44	9.61	2.14	16.90

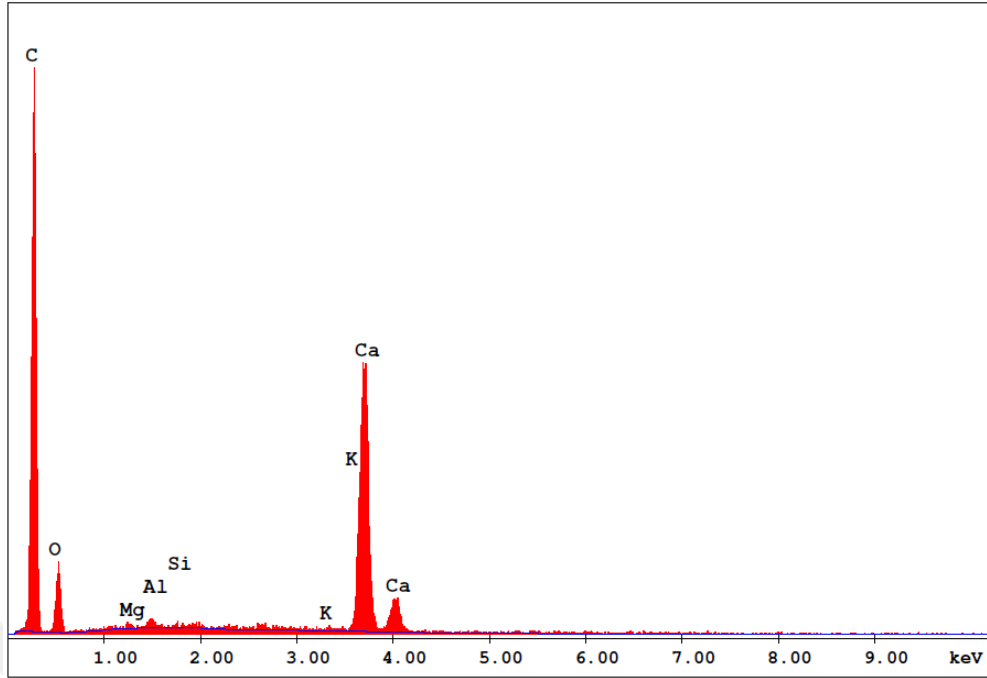


Şekil 6.43. MS-2 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.29. MS-2 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	47.44	64.86	0.2581	1.0277	0.5293	1.0004
O K	21.82	22.40	0.0282	1.0105	0.1280	1.0000
MgK	0.25	0.17	0.0013	0.9697	0.5387	1.0015
AlK	0.15	0.09	0.0010	0.9412	0.6859	1.0030
SiK	0.29	0.17	0.0023	0.9687	0.8044	1.0059
K K	0.11	0.05	0.0012	0.9178	1.0168	1.1130
CaK	29.93	12.26	0.2878	0.9396	1.0231	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	575.75	2.99	1.09	192.86
O K	108.89	3.26	2.57	33.44
MgK	6.58	14.72	23.76	0.45
AlK	4.88	16.83	33.10	0.29
SiK	10.24	16.83	16.85	0.61
K K	3.66	12.62	38.22	0.29
CaK	803.65	11.53	0.93	69.68

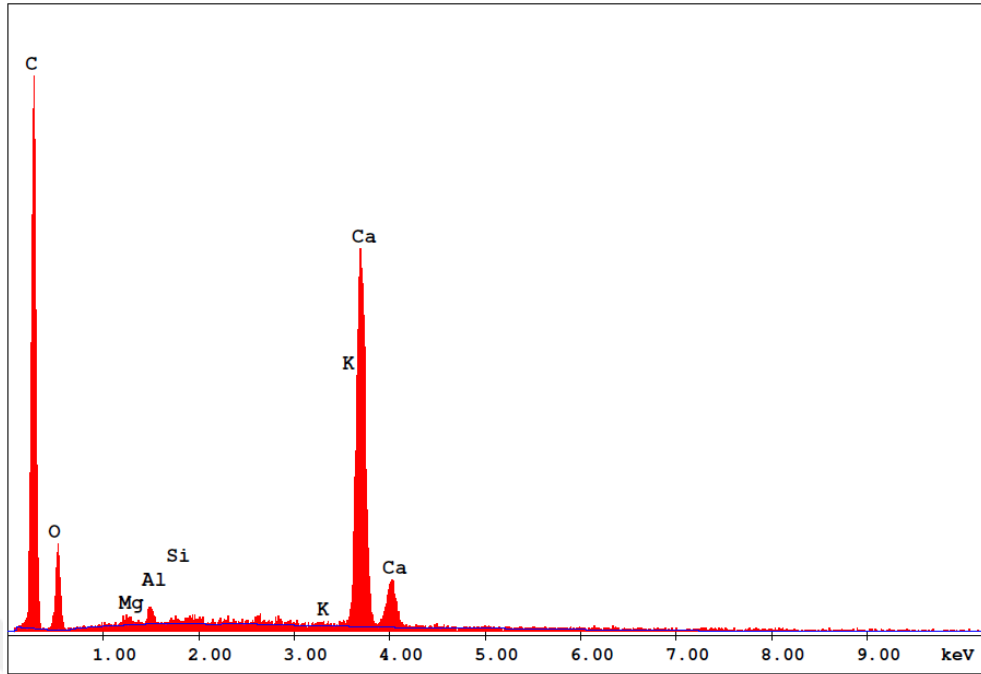


Şekil 6.44. MB-1 EDS spektroskopisi.

Çizelge 6.30. MB-1 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	50.73	67.91	0.2803	1.0262	0.5383	1.0004
O K	20.05	20.15	0.0260	1.0090	0.1285	1.0000
MgK	0.29	0.19	0.0015	0.9683	0.5506	1.0015
AlK	0.52	0.31	0.0034	0.9399	0.6968	1.0029
SiK	0.19	0.11	0.0015	0.9673	0.8093	1.0056
K K	0.23	0.10	0.0024	0.9163	1.0180	1.1070
CaK	27.98	11.22	0.2686	0.9381	1.0234	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	624.40	3.73	1.08	167.33
O K	100.04	4.31	2.79	23.23
MgK	7.75	14.21	20.79	0.55
AlK	16.79	17.94	11.58	0.94
SiK	6.89	18.37	25.69	0.37
K K	7.46	12.06	20.17	0.62
CaK	746.75	10.84	0.99	68.91

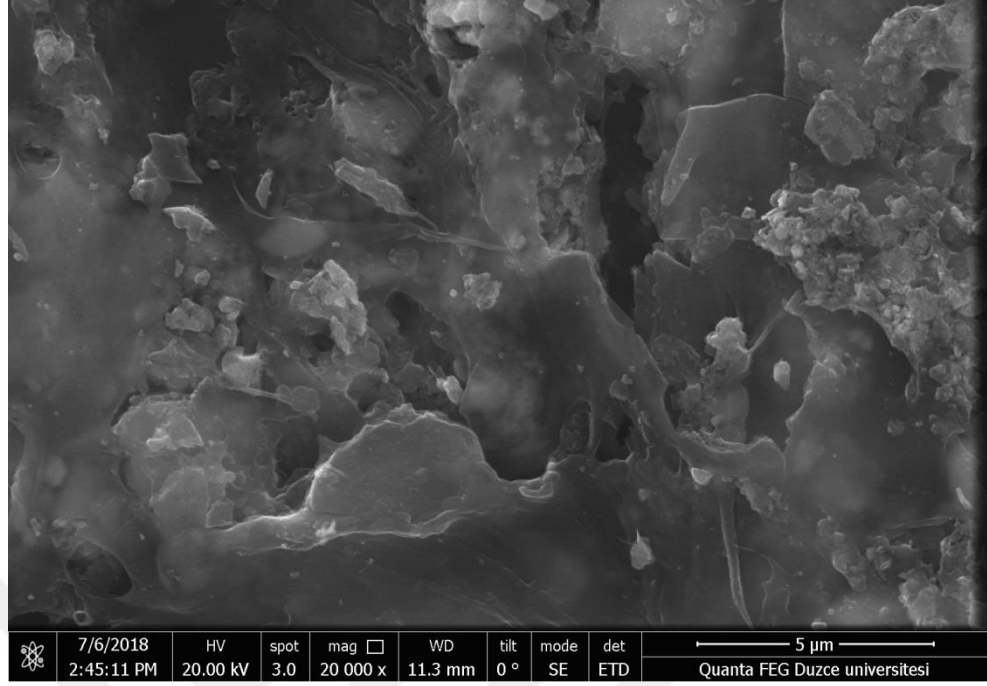


Şekil 6.45. MB-2 EDS spektroskopisi.

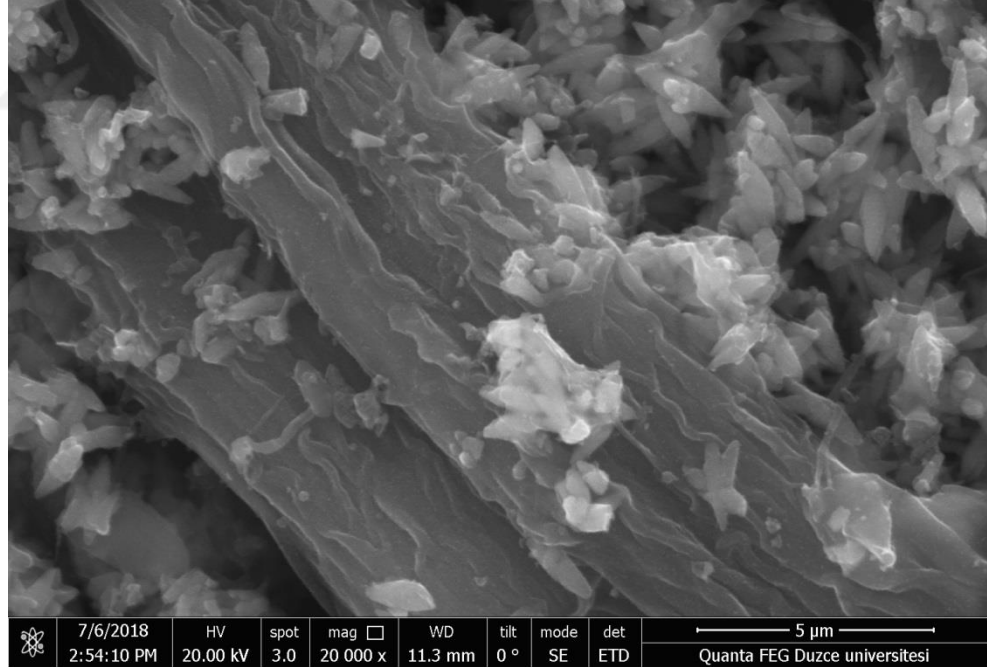
Çizelge 6.31. MB-2 EDS-Element spektroskopisi.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	45.21	63.47	0.2328	1.0303	0.4995	1.0004
O K	20.75	21.87	0.0262	1.0131	0.1249	1.0001
MgK	0.40	0.28	0.0021	0.9720	0.5347	1.0017
AlK	0.85	0.53	0.0055	0.9435	0.6802	1.0032
SiK	0.32	0.20	0.0025	0.9711	0.7917	1.0062
K K	0.21	0.09	0.0021	0.9203	1.0135	1.1157
CaK	32.26	13.57	0.3100	0.9422	1.0202	1.0000
Total	100.00	100.00				

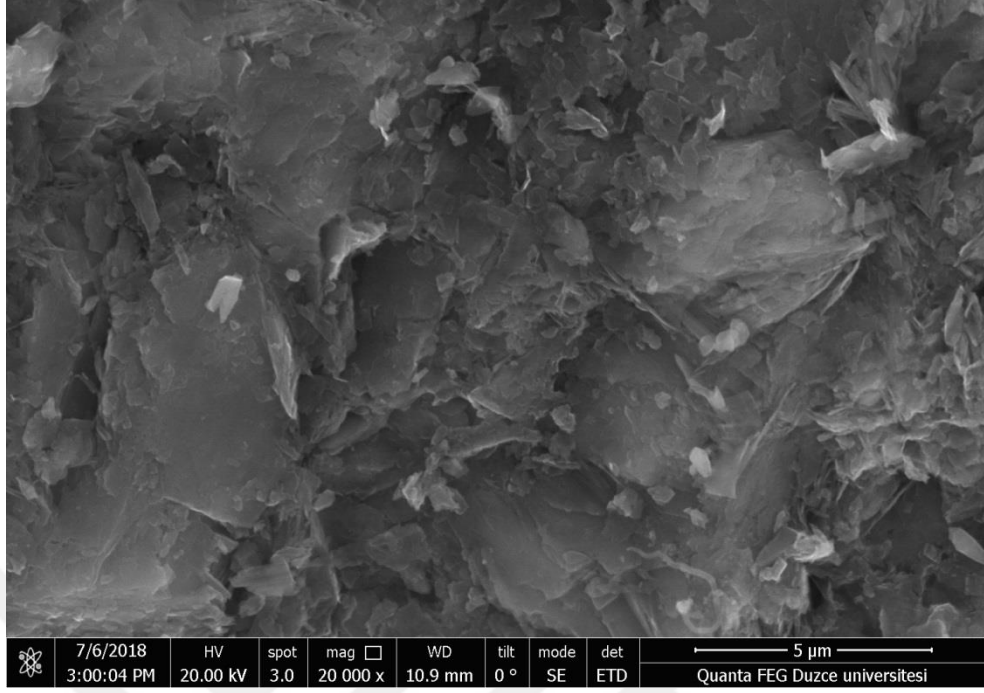
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	390.61	2.33	1.31	167.77
O K	76.23	2.26	3.04	33.71
MgK	7.92	9.51	16.91	0.83
AlK	20.22	12.24	8.53	1.65
SiK	8.58	12.24	17.28	0.70
K K	4.99	11.37	27.23	0.44
CaK	652.90	10.78	1.03	60.59



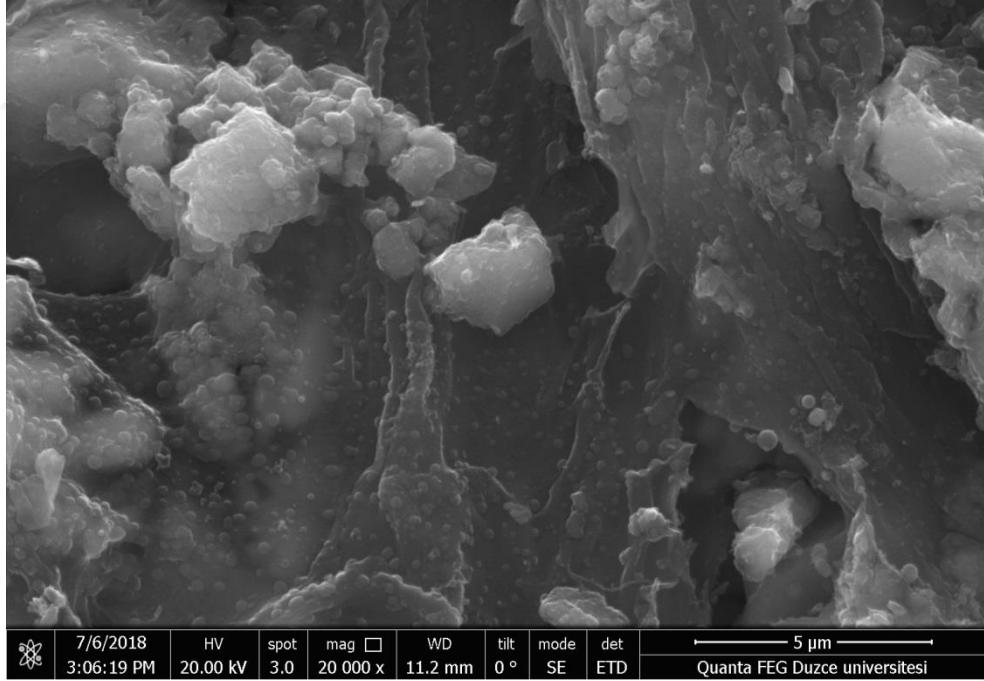
Şekil 6.46. M-1 SEM görüntüsü.



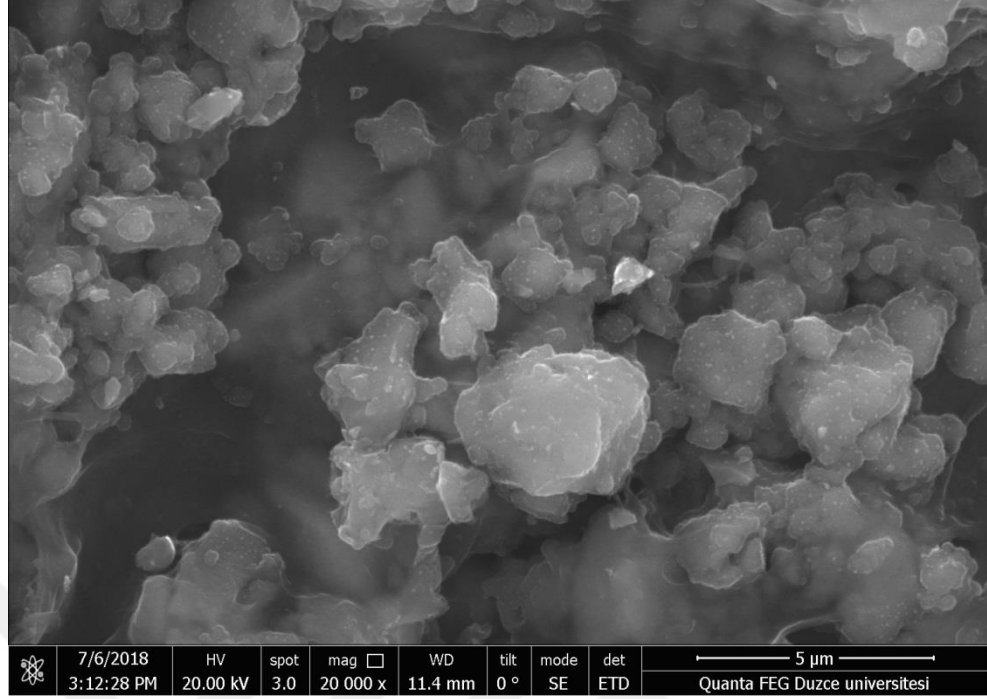
Şekil 6.47. M-2 SEM görüntüsü.



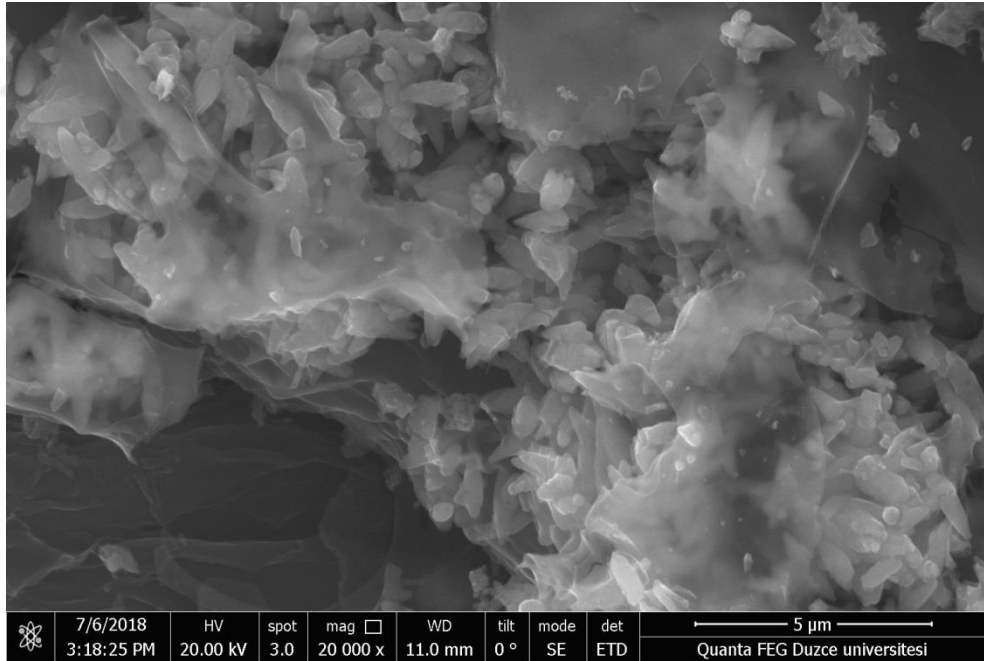
Şekil 6.48. MS-1 SEM görüntüsü.



Şekil 6.49. MB-1 SEM görüntüsü.



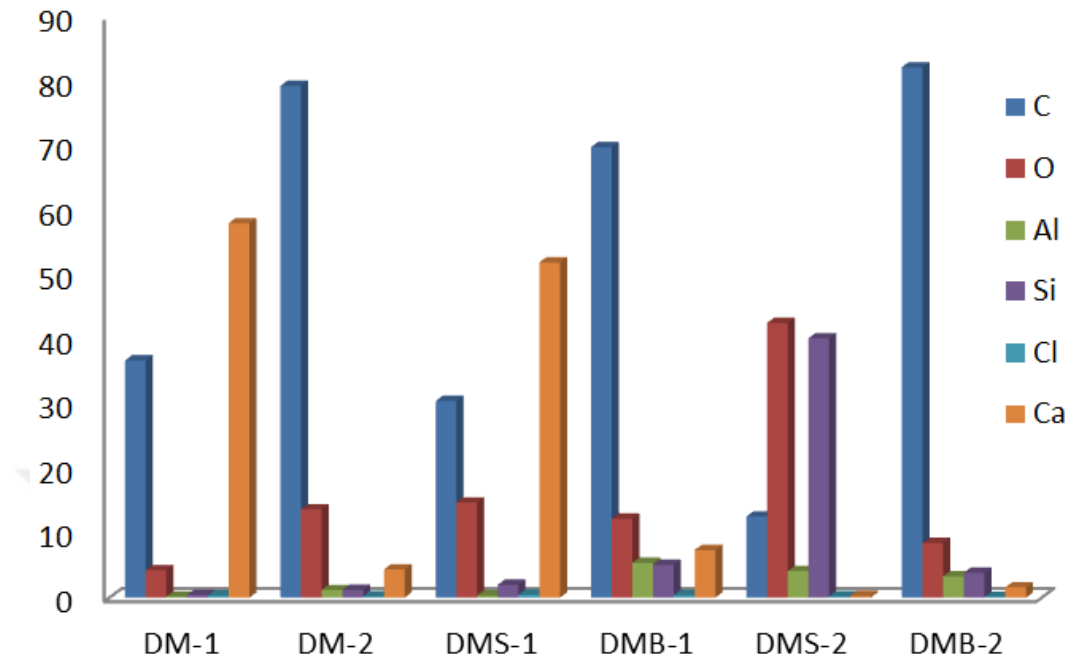
Şekil 6.50. MS-2 SEM görüntüsü.



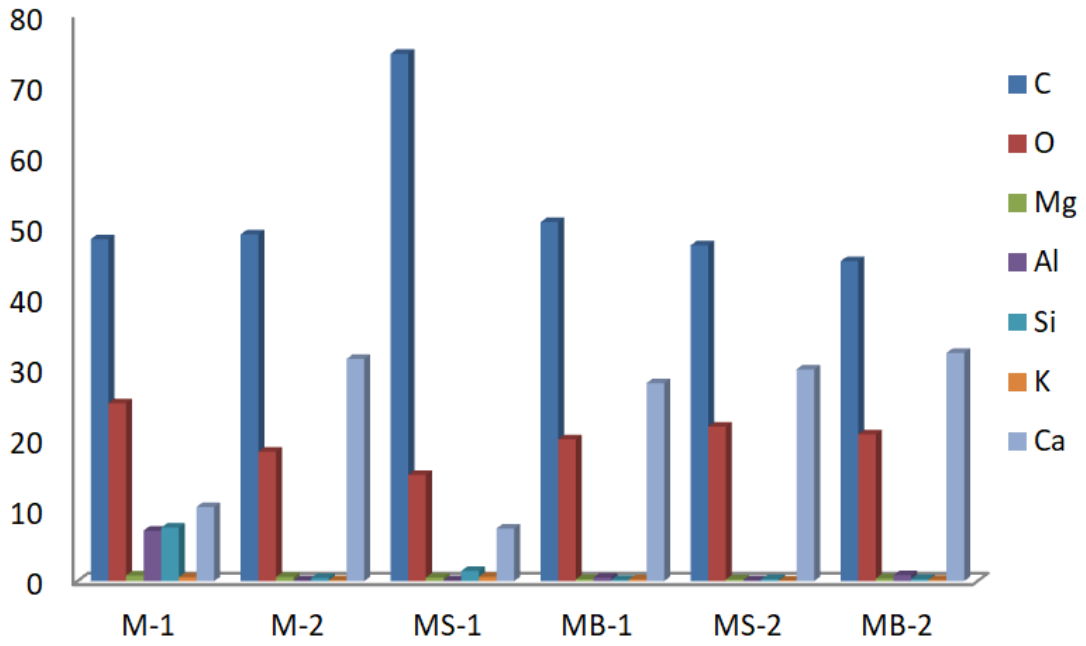
Şekil 6.51. MB-2 SEM görüntüsü.

Çalışmalarda sabit yataklı ve döner yataklı iki ayrı ünite de aynı parametreler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı menülerden elde edilen EDAX verilerine göre katı kalıntılarda yer alan belirli elementlerin ağırlıkça yüzdeleri Şekil

6.52 ve Şekil 6.53'te gösterilmektedir.



Şekil 6.52. Döner yataklı üniteden elde edilen EDS verileri.



Şekil 6.53. Sabit yataklı üniteden elde edilen EDS verileri.

6.6. BRUNAUER–EMMETT–TELLER ANALİZ SONUÇLARI

Yüzey özelliklerinin ölçümü, ısıl ve kimyasal bozundurma işlemlerinde geniş bir materyal yelpazesinde büyük öneme sahiptir. Bunun en temel sebeplerinden biri, gaz moleküllerinin absorbe edilmesi için kullanılabilen yüzey alanıdır. Yüzey alanı, bir katının çevresi ile özellikle sıvılar ve gazlarla etkileşimde bulunması için kullanılan araçtır. Malzemelere öğütme gibi işlemler uygulanarak parçacık boyutunun azaltılması ile malzemelerin yüzey alanı gözenekli hale getirilmektedir. Bir katı maddenin yüzey alanı, tipik olarak, katı maddenin yüzeyindeki bir gazın fiziksel olarak adsorpsiyonu ve yüzey üzerindeki bir mono moleküler tabakaya karşılık gelen absorban gazının miktarı hesaplanarak belirlenir [94].

Yüzey alanı, en iyi, gözeneklere atfedilebilen bir katı cismin dış yüzey alanı olarak tanımlanır. Parçacıkların ölçülmesi ve karakterizasyonu için birçok klasik modelin, gözenekliliği dikkate almaması nedeniyle gaz adsorpsiyonu belirgin bir avantaj sağlamaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken fizosorbsiyon genellikle zayıf ve geri döndürülebilir, katı soğutulmalı ve yüzey alanının hesaplanabileceği tek katmanlı örtüyü hesaplamak için kullanılan bir yöntemdir. Örtülü alan, mono tabakayı oluşturmak için kullanılan gaz/buhar miktarını; boyutları ve molekül sayısını dikkate alarak hesaplanabilir [94].

Numunelerin BET yüzey alanı ölçüm işlemleri Multi-Point (Isotherm Surface Area Analyzer) ve Single-Point (Monosorb Surface Area Analyzer) BET analiz cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle sepiyolit ve boksit numunelerinden ortalama 0,05-0,2 g numuneler kullanılarak, Multi-Point BET analiz cihazında yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Ardından aynı numunelerden yaklaşık aynı miktarlarda kullanılarak Single-Point BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Her iki analiz sonuçlarında elde edilen yüzey alanları neredeyse aynı değerde çıktığı görülmüştür. Bu sebeple deney sonucunda elde edilen katı kalıntıların yüzey alanı ölçüm işlemleri Single-Point BET cihazında tamamlanmıştır. Katalizörlerin aktifleştirme işlemi öncesi ve sonrasına ait yüzey alanı ölçümleri ve deney sonrası elde edilen katı kalıntıların yüzey alanı ölçümlerine ait ölçüm sonuçları Çizelge 6.32’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.32. BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.

Numuneler	BET Yüzey Alanı Ölçümü (m ² /g)	
	Aktivasyon Öncesi	Aktivasyon Sonrası
Sepiyolit	19,9	89,99
Boksit	7,5	11,01
BET Yüzey Alanı Ölçümü (m ² /g)		
M-1 Katı kalıntı	86,5	
M-2 Katı kalıntı	64,2	
MS-1 Katı kalıntı	107,2	
MS-2 Katı kalıntı	88,7	
MB-1 Katı kalıntı	92,4	
MB-2 Katı kalıntı	76,1	
DM-1 Katı kalıntı	99,8	
DM-2 Katı kalıntı	75,4	
DMS-1 Katı kalıntı	125,5	
DMS-2 Katı kalıntı	110,33	
DMB-1 Katı kalıntı	115,73	
DMB-2 Katı kalıntı	98,5	

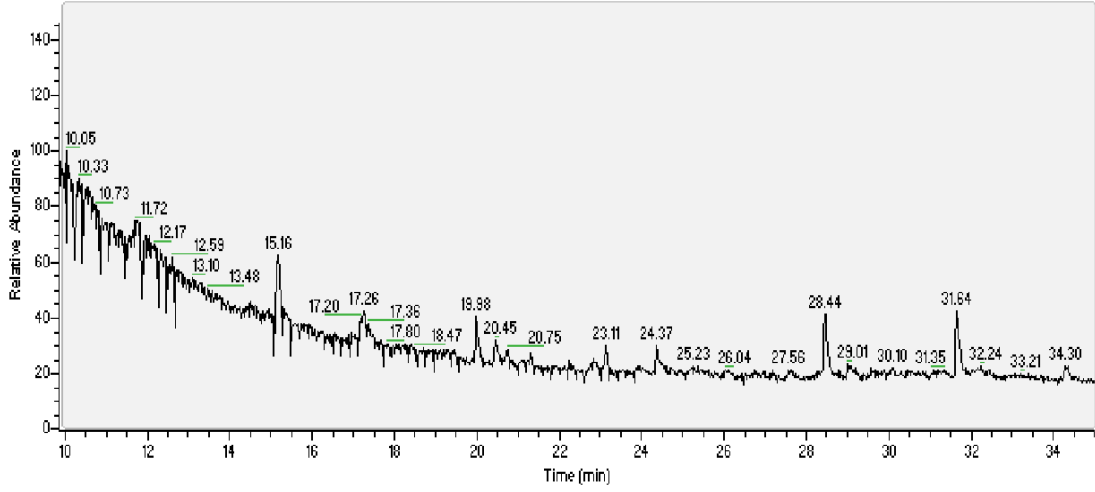
Sepiyolit numunelerinin aktivasyon işlemi sonrasındaki yüzey alanı aktivasyon öncesi yüzey alanının yaklaşık 4,5 katına çıktığı görülmüştür. Bu da katalizörün temas yüzeyinin artması sonucu numuneler ile etkileşiminin önemli derecede arttığını göstermektedir. Diğer yandan boksit numunelerinin yüzey alanı ölçümleri ele alındığında aktivasyon sonrasında bir artış olduğu ancak bu artışın sepiyolit numunelerindeki kadar belirgin olmadığı görülmektedir. Katı kalıntıların BET sonuçları ele alındığında, en yüksek yüzey alanı değerlerinin sepiyolit katkılı menülere, en düşük yüzey alanı değerlerinin ise katkısız menülere ait olduğu görülmektedir. Bu durumun sepiyolit numunelerinin sahip olduğu yüksek yüzey alanı değerlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.7. GC-MS ANALİZ SONUÇLARI

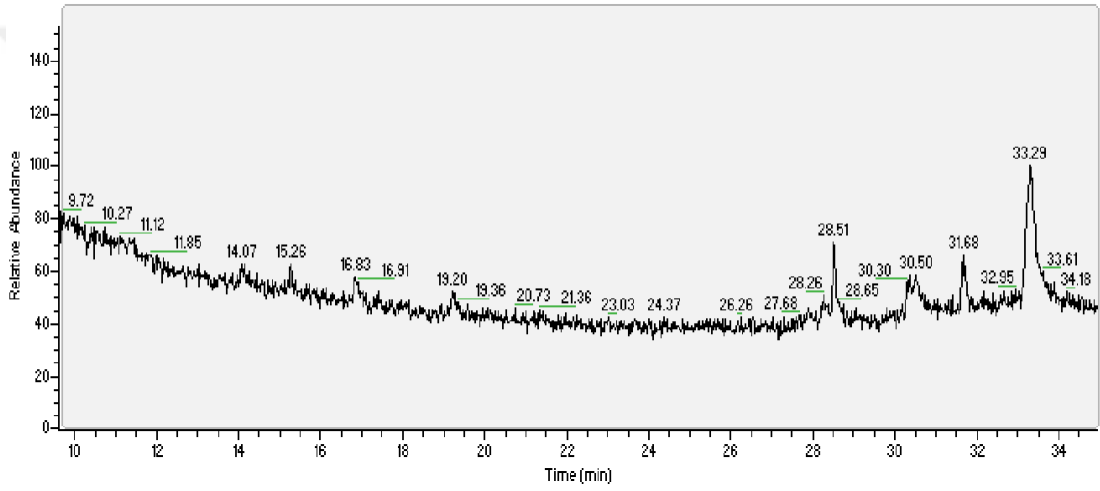
Sabit karbon ve uçucu madde içeriği numunenin ısı değerini doğrudan etkileyen bileşenlerdir. Yüksek uçucu madde içeriği, yakıt ısıtıldığında ortaya çıkan yoğuşabilen ve yoğuşamayan gazların varlığını göstermektedir. Uçucu madde; metan, hidrokarbonlar, hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit gibi yanmayan gazlardan oluşmaktadır [95].

GC-MS analizi sonucu cihaz kütüphanesinden alınan veriler, piroliz sıvısının C₇-C₃₀ arasında değişen bir yapıya sahip olduğu göstermektedir. Bu aynı zamanda piroliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin katran özelliklerinde iyileştirmeye (Katalizörsüz deneylerde C₇-C₃₂ arası) neden olduğunun da bir göstergesidir. GC-MS analizlerinde analizler iki farklı ısınma hızı, bekleme süresi ve işlem süresine sahip standart yöntemler ile tekrarlanmış ve aynı veriler elde edilmiştir. Bu da analiz sonuçlarının tekrarlanabilir ve güvenilir olduğunun bir göstergesidir. Katran, katalizör kullanımıyla zift içeriğinden ve partiküllerinden arındırılmış olmasına rağmen, cihazın sağlıklı sonuç vermesi için karbon disülfür (C₂S) çözeltilinde 1/50 oranında seyreltilerek GC-MS sistemine enjekte edilmiştir. Döner yataklı ünitelerden elde edilen piroliz yağı numunelerine ait GC-MS spektrumları Şekil 6.54 ve Şekil 6.59 arası şekillerde verilmiştir.

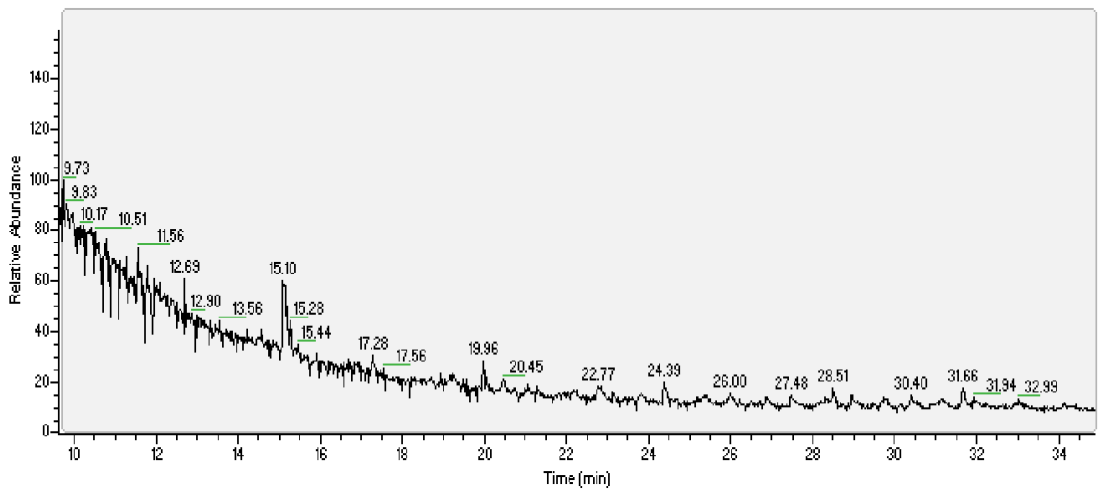
Sıvı fazdaki numunelerin GC-MS analizleri Thermo Scientific GC-MS marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Cihazdan elde edilen pik değerleri cihazın bilgi bankasında (kütüphanesinde) kayıtlı olan bileşikler ile otomatik olarak karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak program piklerin ortaya çıkma süresi ve iz düşüm alanına göre piklerin ait olabileceği bileşikler yüzde ihtimaller ile önermiştir. Buna göre her bir analiz sonucunda ortaya çıkan bileşikler not edilmiş ve Çizelge 6.33 ve Çizelge 6.34'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre M-2, MS-2 ve MB-2 piroliz yağlarının uçucu organiklerin büyük çoğunluğunu benzenin oluşturduğu görülmüştür. Diğer yandan M-1, MS-1 ve MB-1 piroliz yağlarında ise ağırlıklı olarak hidroksi asetaldehit ve Asetik asit bulunduğu tespit edilmiştir.



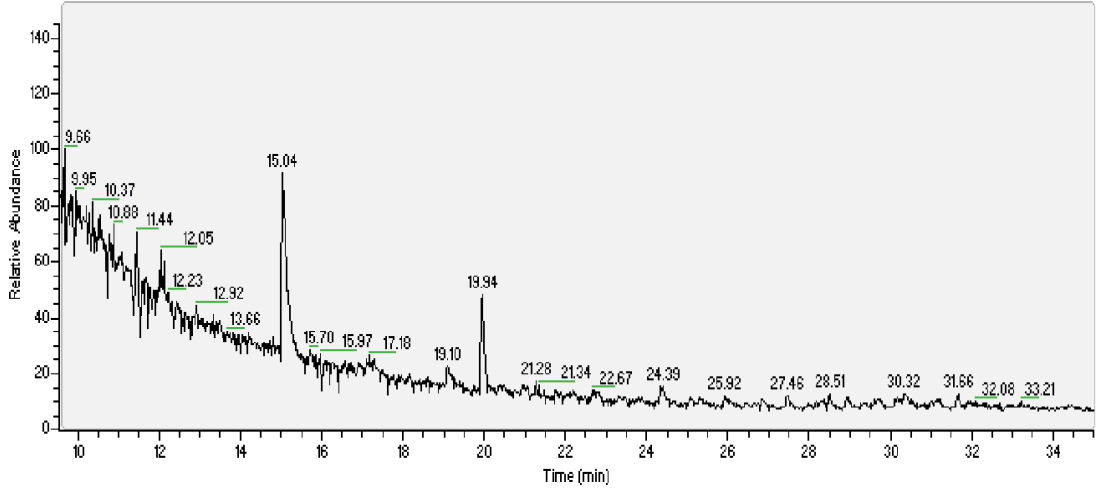
Şekil 6.54. M-1 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.



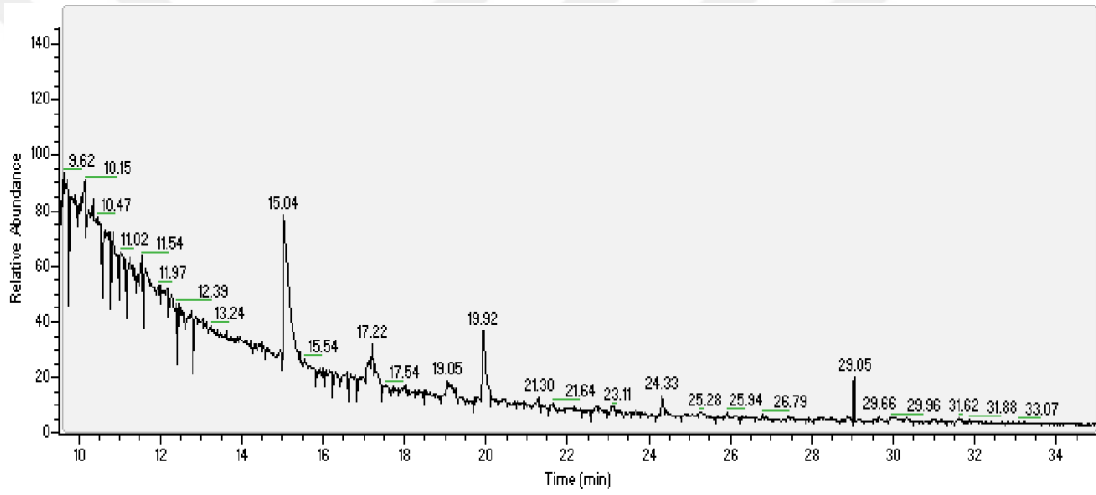
Şekil 6.55. M-2 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.



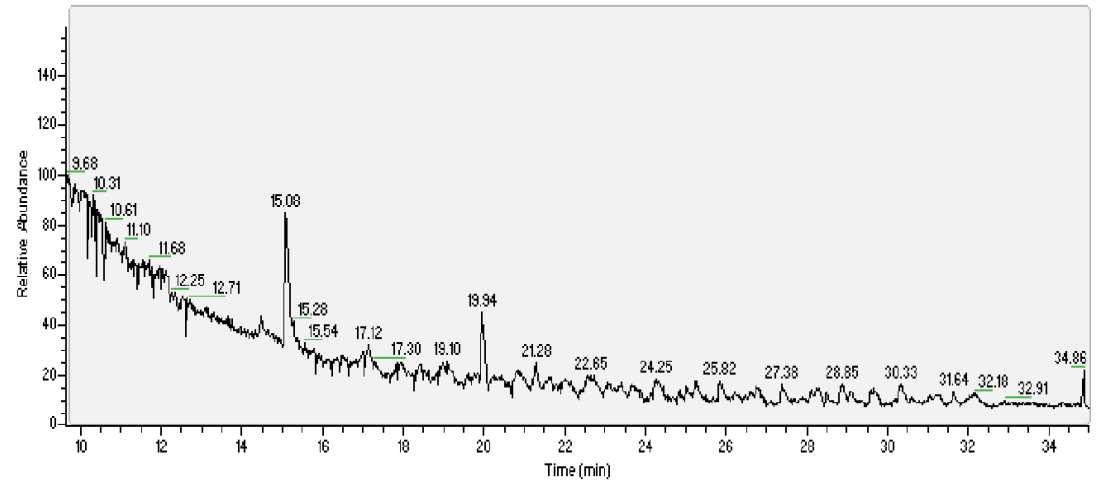
Şekil 6.56. MS-1 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.



Şekil 6.57. MS-2 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.



Şekil 6.58. MB-1 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları..



Şekil 6.59. MB-2 piroliz yağı GC-MS analiz sonuçları.

Çizelge 6.33. M-1 grubu menülerin GC-MS kütüphane taraması.

No	Bileşen İsmi		
	M-1	MS-1	MB-1
1	Hydroxy acetaldehyde	Hydroxy acetaldehyde	Hydroxy acetaldehyde
2	2-Cyclopenten-1-one	2-Cyclopenten-1-one	2-Cyclopenten-1-one
3	Di-methyl-heptane	Di-methyl-heptane	Di-methyl-heptane
4	Ethyl-benzene	Ethyl-benzene	Ethyl-benzene
5	Acetic acid	Acetic acid	Acetic acid
6	Cresol	Eugenol	Syringaldehyde
7	Eugenol	Naphthalene	Hydrochloride-propene
8	1,2,3-Trimethoxy-toluene	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	2,6-Dimethoxy-phenol
9	Levoglucozan	Furfural	Phenol
10	Furfural	Syringaldehyde	Furfural
11	Syringaldehyde	Cresol	Levoglucozan
12	1,2,4-Trimethoxybenzene	2,6-Dimethoxy-phenol	Methyl-naphtalene
13	2-Methoxy-4-methyl-phenol	Levoglucozan	Eugenol
14	2,6-Dimethoxy-phenol	1,2,4-Trimethoxybenzene	Naphthalene
15	Phenol	Methyl-naphtalene	Xylene
16	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	Hydrochloride-propene	Styrene
17	3-Furanmethanol	Phenol	Biphenyl
18	2-Methoxy-phenol	Xylene	Fluorene
19	Xylene	Styrene	-
20	Styrene	-	-
21	α -methyl styrene	-	-
22	Methyl-naphtalene	-	-
23	Hydrochloride-propene	-	-

Çizelge 6.34. M-2 grubu menülerin GC-MS kütüphane taraması.

No	Bileşen İsmi		
	M-2	MS-2	MB-2
1	Benzene	Benzene	Benzene
2	Di-methyl-heptane	Di-methyl-heptane	Di-methyl-heptane
3	Biphenyl	Styrene	Toulene
4	Fluorene	Naphthalene	1,4-Pentadiene
5	Styrene	Methyl-naphtalene	Indene
6	α -methyl styrene	Hydrochloride-propene	2-Ethylhexanal
7	Naphthalene	Toulene	Naphthalene
8	Methyl-naphtalene	1,4-Pentadiene	Methyl-naphtalene
9	Hydrochloride-propene	2,4-Hexadiene	Hydrochloride-propene
10	Toulene	1-Butene	Styrene
11	1,4-Pentadiene	Hydroxy acetaldehyde	2,4-Hexadiene
12	2,4-Hexadiene	Acetic acid	1-Butene
13	1-Butene	2-Ethyl-1-hexene	2-Ethyl-1-hexene
14	2-Ethyl-1-hexene	Indene	Hydroxy acetaldehyde
15	Indene	2-Ethylhexanal	Acetic acid
16	2-Ethylhexanal	Ethyl-benzene	Ethyl-benzene
17	2-Ethyl-1-hexanol	Xylene	Xylene
18	Benzoic acid	Levoglucozan	Levoglucozan
19	Naphthalene	-	-
20	2-Methylnaphtalene	-	-
21	Acetic acid	-	-
22	Hydroxy acetaldehyde	-	-
23	Levoglucozan	-	-
24	Ethyl-benzene	-	-
25	Xylene	-	-

6.8. KALORİFİK DEĞER SONUÇLARI

Kalorimetre Bombası kullanılarak yapılan ısıl değer tayini belli miktardaki numunenin bir bomba içinde, basınç altında oksijen ile sabit hacimde yakılması ve oluşan ısının ölçülmesi esasına dayanır. Ancak kalorimetre bombası ile bulunan ısıl değer, yanma ürünlerinin (CO₂, H₂O gibi) oda sıcaklığına soğutulması ile bulunan değerdir. Pratikte bir yakıt yakılırken yanma ürünleri oda sıcaklığına soğutulmadan dışarı atılır. Bunun dışında su buharının buharlaşma (gizli) ısısı da kaybedilir. Kalorimetre bombasında, gerek nem olarak bulunan su gerekse hidrojenin yanmasından oluşan su oda sıcaklığına kadar soğuyarak görünür ve gizli ısısını vermektedir. Bundan dolayı kalorimetre bombası ile doğrudan bulunan ısıl değer “üst ısıl değer” olarak adlandırılmaktadır. Sonuçta cihazdan elde edilen verilerin tamamı üst ısıl değer olarak kayıt edilmiştir. Kalorifik değer tayinleri ASTM D240-02 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Menüleri oluşturan bileşenler ile piroliz sonunda elde edilen katı ve sıvı numunelerin üst ısıl değer analiz sonuçları Çizelge 6.35 ve Çizelge 6.36’da verilmiştir.

Çizelge 6.35. Numunelerin üst ısıl değerleri.

Numunenin Adı	Cihaza Girilen Veriler- Örnek Ağırlığı(g)	Cihazdan Alınan Veriler- Isıl Değer(cal/g)	Cihazdan Alınan Veriler- Isıl Değer(MJ/kg)
AT	0,1010	4.542	19,02
AP	0,1021	4.380	18,34
Mkv	0,1040	4.155	17,40
A4	0,1023	1.683	7,05
PC	0,1016	7.165	30,00
PP	0,1025	10.031	42,00
LDPE	0,1023	6.071	25,42
HDPE	0,1035	9.792	41,00
Tekstil	0,1024	3.477	14,56

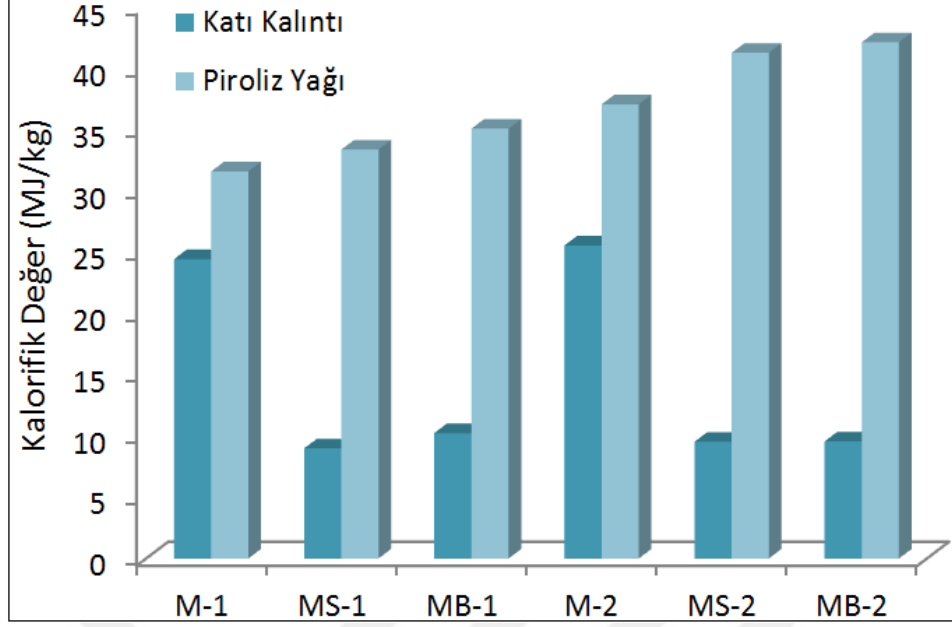
Deneylerin gerçekleştirildiği iki ayrı teknolojidен oluşan düzeneklerde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ürünlerin kalorilik değer ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen katı kalıntı ve piroliz yağı numunelerinin ısıl değer ölçümleri yaklaşık olarak 0,1000-0,1080 g lık tartımlarla yapılmıştır. Buradan elde edilen son

ürünlerin kalorifik değerleri ise Çizelge 6.51’de yer almaktadır

Çizelge 6.36. Son ürünlerin üst ısıl değerleri.

Numunenin Adı	Cihaza Girilen	Cihazdan Alınan	Cihazdan Alınan
	Veriler- Örnek Ağırlığı (g)	Veriler- Isıl Değer (cal/g)	Veriler- Isıl Değer (MJ/kg)
DM-1 Char	0,1033	5.842	24,44
DM-1 Piroliz Yağı	0,1026	7.552	31,60
DM-2 Char	0,1020	6.107	25,55
DM-2 Piroliz Yağı	0,1023	8.860	37,07
DMS-1 Char	0,1010	2.148	8,99
DMS-1 Piroliz Yağı	0,1020	7.977	33,38
DMS-2 Char	0,1012	2.278	9,53
DMS-2 Piroliz Yağı	0,1021	9.865	41,28
DMB-1 Char	0,1016	2.448	10,24
DMB-1 Piroliz Yağı	0,1014	8.386	35,09
DMB-2 Char	0,1107	2.284	9,56
DMB-2 Piroliz Yağı	0,1022	10.071	42,14
M-1 Char	0,1010	5.092	21,30
M-1 Piroliz Yağı	0,1020	7.127	29,89
M-2 Char	0,1012	5.357	22,41
M-2 Piroliz Yağı	0,1021	8.321	34,81
MS-1 Char	0,1033	1.498	6,26
MS-1 Piroliz Yağı	0,1026	6.552	27,41
MS-2 Char	0,1023	1.428	5,97
MS-2 Piroliz Yağı	0,1010	7.110	29,74
MB-1 Char	0,1020	1.998	8,35
MB-1 Piroliz Yağı	0,1009	5.636	23,58
MB-2 Char	0,1021	1.534	6,42
MB-2 Piroliz Yağı	0,1031	8.115	33,95

Deneylerde kullanılan katalizörlerin etkisinin daha anlaşılabilir olması için oluşturulan, son ürünlerin birbirleri ile olan ilişkilerini içeren grafik Şekil 6.60’ta verilmiştir.



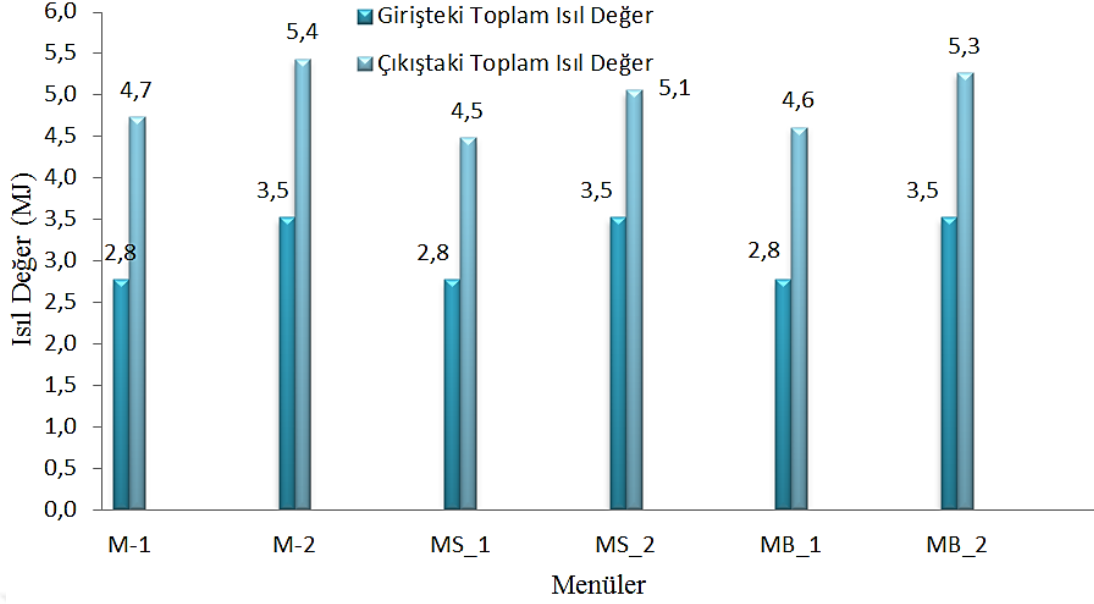
Şekil 6.60. Son ürünlerin ısı değer karşılaştırması.

Organik kalıntılar, oluştukları bölge şartlarına bağlı olarak, farklı termokimyasal özellikler göstermektedir. Diğer taraftan polimer malzemeler ise üretim sırasında eklenen belirli ticari katkılara bağlı olarak, farklı termokimyasal özellikler göstermektedir. Bu sebeple çeşitli çalışmalarda elde edilen alt ve üst ısı değerleri de birbirlerinden farklılık gösterebilmektedir. Çizelge 6.37 literatürde yer alan bazı organiklere ait literatürde yer alan alt ve üst ısı değerleri göstermektedir.

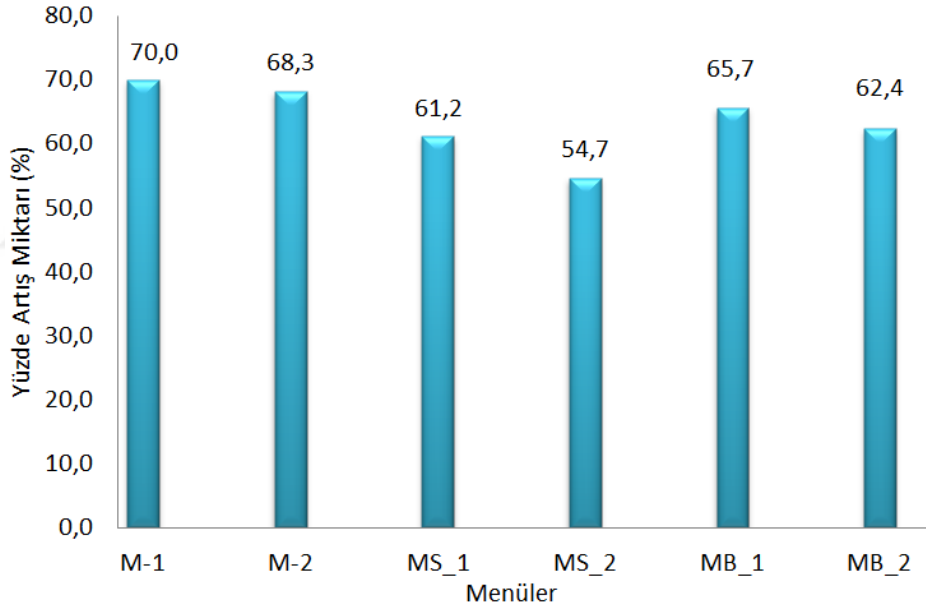
Menüleri oluşturan bileşenlerin her birinin ısı değerleri literatürdeki verilerin ortalamaları alınarak temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan bileşenlerin ısı değerleri karışım oluşturulurken belirlenen miktarlar ile çarpılarak hesaplanmıştır. Çalışma sonunda elde edilen son ürünlerden katı ve sıvı fazdaki numunelerin kütleleri hassas terazi ile ölçülerek belirlenmiş ve işlem başlangıcındaki toplam kütleden farkı alınarak açığa çıkan gaz miktarı tespit edilmiştir. Son ürünlerin birim ısı değerleri İKA 5003 kalorimetre bombası ile ölçülmüştür. Toplam ısı değerleri ise elde edilen ürünlerin kütleleri ile çarpılarak hesaplanmıştır. Şekil 6.61 numunelerin işlem öncesi ve sonrasındaki ısı değer değişimini ifade etmektedir. Şekil 6.62 ise menülerin toplam ısı değerlerindeki yüzde artışı göstermektedir.

Çizelge 6.37. Literatürde yer alan bazı ısıl değerler.

Referans	Yakıt/Hammadde	Alt Isıl Değer (LHV) MJ/kg	Üst Isıl Değer (HHV) MJ/kg
Tsiamis 2016 [96]	Ahşap	13-15	-
	Kömür	23-25	-
	Petrol kömürü	29-30	-
	Ham Petrol	42-44	-
	Doğalgaz	46-48	-
U.S. Department of Energy 2007 [97]	Polipropilen (PP)	40,10	-
	LDPE	25,42	-
	HDPE	40,10	-
	Tekstil	14,56	-
	Ahşap	10,55	-
	Kağıt karışımı	7,07	-
Walters 2000 [98]	Mukavva	17,40	-
	Polipropilen (PP)	42,66	44,91
	Polycarbonate (PC)	29,71	30,09
Demirbas 1997 [99]	Ahşap	-	18,80
Cornellissen 2008 [100]	Söğüt ağacı ahşabı	-	19,01
Gavrilescu 2008 [101]	Selülozik fiber	-	16,00
	Polietilen	-	44,00
	Polisitiren	-	38,00
	Poliüretan	-	26,00
	Polivinil klorür	-	23,00
	Gazete kağıdı	-	17,60
	Mukavva	-	16,10
	Peçete	-	15,20
Porter ve Roberts [102]	Ofis kağıdı	-	14,70
	Polietilen	-	43,00
	Polipropilen	-	44,00
Peter 2002 [103]	Ahşap	18,60	-
	Buğday samanı	17,30	-
	Arpa samanı	16,10	-
	Linyit	26,80	-
	Katran	34,00	-
Garth ve Kowal 1993 [104]	Polietilenterelatalat	22,00	-
	Polivinilklorür	20,00	-
	Tekstil	15,00	-



Şekil 6.61. Piroliz öncesi ve sonrası toplam ısı değerler.



Şekil 6.62. Piroliz sonunda ısı değerlerdeki yüzde artışlar.

6.9. ENERJİ VERİMLİLİĞİ VE MALİYET ANALİZİ

Bilindiği gibi termodinamiğin birinci yasası enerjinin korunumu prensibini savunmaktadır [105]. Burada anlatılmak istenen ise kapalı bir sistemde dışarıdan herhangi bir iş ve ya enerji alışverişi gerçekleşmemesi durumunda sisteme giren enerjinin çıkan enerjiye eşit olacağı kabul edilir. Ayrıca Antoine Lavoisier tarafından öne sürülen kütle korunumu kanununa göre kimyasal tepkimelerde oluşan ürünlerin

kütleleri toplamı, tepkimeye giren maddelerin kütleleri toplamına eşittir; madde yoktan var edilemez, vardan yok edilemez, sürekli bir dönüşüm vardır [106]. Kütle korunumuna göre deneylerin başında sisteme giren numune miktarları, elde edilen katı ve sıvı son ürün miktarları tartılarak, girişteki kütleden çıkarılıp gaz fazındaki son ürün miktarları hesaplanmıştır. Çalışmada hesaplanan enerji verimliliği deney setine giren enerji ile çıkışta elde edilen enerji karşılaştırması yapılarak hesaplanmıştır.

6.9.1. Sabit Yataklı Sistemin Isıl ve Proses Verimliliği Analizleri

Sabit yataklı üniteye enerji verimliliği hesaplanırken öncelikle deney setinde kullanılan hammaddelerin kalorifik değer tayinleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan hammaddelerin üst ısıl değer verileri IKA 5003 kalorimetre bombası ile ölçülmüştür. Bu ölçümlerden elde edilen birim enerji verileri, tartımları yapılan numune kütleleri ile çarpılarak anlık enerjileri hesaplanmıştır. Bununla birlikte sisteme giren enerji olarak sabit yataklı üniteye kullanılan LPG'nin anlık tüketimi ile birim enerji verileri çarpılarak toplam sürede tüketilen enerji hesaplanmıştır. İşlem sonunda ise elde edilen son ürünlerin kalorifik değer tayinleri yapılmış ve her biri kendi kütlesi ile çarpılarak hesap yapılmıştır. Elde edilen verilere göre de çıkan enerji ve giren enerji verilerine bağlı olarak enerji verimliliği hesaplanmıştır.

Sabit yataklı piroliz ünitesini besleyen ocağın çalışması sırasında kullandığı LPG miktarı katalog verilerinden 180 g/h olarak alınmıştır. Kullanılan gazın (LPG) yoğunluk değeri TÜPRAŞ 15.07.2011 tarihinde revize edilen Ürün Güvenlik Bilgi Formu Likit Petrol Gazı raporundan temin edilmiştir [107]. Ayrıca LPG gazının üst ısıl değeri ise 25.06.2018 KAR-EL ürün verilerinden temin edilmiştir [108]. Son ürünlerin üst ısıl değerleri ise tez çalışması kapsamında IKA C5003 cihazında ölçülen verilerden alınmıştır.

$$\sum E_{Giren} = Q_{Ocak} + \sum Q_{Giren} \quad (6.1)$$

$$Q_{Ocak} = \dot{h}_{LPG} * \bar{V}_{LPG} * t_{işlem} \quad (6.2)$$

$$\bar{V}_{LPG} = \frac{\dot{m}_{LPG}}{\rho_{LPG}} \quad (6.3)$$

$$\sum Q_{Giren} = h_{MG} * m_{MG} \quad (6.4)$$

$$\sum E_{\text{Çıkan}} = \sum Q_{\text{Çıkan}} + \sum Q_{\text{Kayıp}} \quad (6.5)$$

$$\sum Q_{\text{Çıkan}} = h_{M\text{Ç}} * m_{M\text{Ç}} \quad (6.6)$$

$$\eta_{\text{Isıl}} = \frac{\sum Q_{\text{Çıkan}}}{\sum Q_{\text{Ocak}}} \quad (6.7)$$

$$\eta_{\text{Proses}} = \frac{\sum Q_{\text{Çıkan}}}{\sum E_{\text{Giren}}} \quad (6.8)$$

$$m_{M1G} = m_{M1K\text{Ç}} + m_{M1S\text{Ç}} + m_{M1G\text{Ç}} \quad (6.9)$$

$$m_{M2G} = m_{M2K\text{Ç}} + m_{M2S\text{Ç}} + m_{M2G\text{Ç}} \quad (6.10)$$

$$m_{MS1G} = m_{MS1K\text{Ç}} + m_{MS1S\text{Ç}} + m_{MS1G\text{Ç}} \quad (6.11)$$

$$m_{MS2G} = m_{MS2K\text{Ç}} + m_{MS2S\text{Ç}} + m_{MS2G\text{Ç}} \quad (6.12)$$

$$m_{MB1G} = m_{MB1K\text{Ç}} + m_{MB1S\text{Ç}} + m_{MB1G\text{Ç}} \quad (6.13)$$

$$m_{MB2G} = m_{MB2K\text{Ç}} + m_{MB2S\text{Ç}} + m_{MB2G\text{Ç}} \quad (6.14)$$

$$H_{M1\text{Ç}} = m_{M1K\text{Ç}} * h_{M1K\text{Ç}} + m_{M1S\text{Ç}} * h_{M1S\text{Ç}} + m_{M1G\text{Ç}} * h_{M1G\text{Ç}} \quad (6.15)$$

$$H_{M2\text{Ç}} = m_{M2K\text{Ç}} * h_{M2K\text{Ç}} + m_{M2S\text{Ç}} * h_{M2S\text{Ç}} + m_{M2G\text{Ç}} * h_{M2G\text{Ç}} \quad (6.16)$$

$$H_{MS1\text{Ç}} = m_{MS1K\text{Ç}} * h_{MS1K\text{Ç}} + m_{MS1S\text{Ç}} * h_{MS1S\text{Ç}} + m_{MS1G\text{Ç}} * h_{MS1G\text{Ç}} \quad (6.17)$$

$$H_{MS2\text{Ç}} = m_{MS2K\text{Ç}} * h_{MS2K\text{Ç}} + m_{MS2S\text{Ç}} * h_{MS2S\text{Ç}} + m_{MS2G\text{Ç}} * h_{MS2G\text{Ç}} \quad (6.18)$$

$$H_{MB1\text{Ç}} = m_{MB1K\text{Ç}} * h_{MB1K\text{Ç}} + m_{MB1S\text{Ç}} * h_{MB1S\text{Ç}} + m_{MB1G\text{Ç}} * h_{MB1G\text{Ç}} \quad (6.19)$$

$$H_{MB2\text{Ç}} = m_{MB2K\text{Ç}} * h_{MB2K\text{Ç}} + m_{MB2S\text{Ç}} * h_{MB2S\text{Ç}} + m_{MB2G\text{Ç}} * h_{MB2G\text{Ç}} \quad (6.20)$$

Yukarıda belirtilen denklemlerde $\sum E_{\text{Giren}}$ ve $\sum E_{\text{Çıkan}}$ sisteme giren toplam enerji ile sistemden elde edilen ürünlerin toplam enerjilerini ifade etmektedir. Q_{Ocak} sistemin ısıtılması için kullanılan ocağın işlem süresince ürettiği toplam ısıyı ve dolayısıyla sisteme verdiği enerjiyi ifade etmektedir. Sistemler için iki ayrı verimlilik söz konusudur. Burada $\eta_{\text{Isıl}}$ ısı verimliliği anlatırken; η_{Proses} ise prosesin verimliliğini ifade etmektedir. Ocağın harcadığı enerji hesaplanırken kullanılan \dot{h}_{LPG} sembolü LPG'ye ait üst ısı değeri (MJ/m^3), V_{LPG} hacmini, ρ_{LPG} yoğunluğunu (kg/m^3) ve \dot{m}_{LPG}

(kg/s) kütleli debisini ifade etmektedir. Deney boyunca geçen süre ise $t_{işlem}$ olarak gösterilmiştir. $Q_{Çıkan}$ son ürünlerden elde edilen toplam ısı değerleri gösterirken, $Q_{Kayıp}$ ise sistemin ısınması ve hareketinden kaynaklanan tüm kayıpları ifade etmektedir. Deneylerin başında hassas terazi ile alınan kütle ölçümlerine bağlı olarak m_{M1G} , m_{M2G} , m_{MS1G} , m_{MS2G} , m_{MB1G} , m_{MB2G} sembolleri ilk kütleleri ifade etmektedir. Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürünler katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ayrı fazda kendini göstermektedir. Deneyler sonunda elde edilen üç ayrı fazdaki ürünlerin tartımları ise katılar için $m_{M1KÇ}$, $m_{M2KÇ}$, $m_{MS1KÇ}$, $m_{MS2KÇ}$, $m_{MB1KÇ}$, $m_{MB2KÇ}$ şeklinde, sıvılar için $m_{M1SÇ}$, $m_{M2SÇ}$, $m_{MS1SÇ}$, $m_{MS2SÇ}$, $m_{MB1SÇ}$, $m_{MB2SÇ}$ şeklinde, gazlar için ise $m_{M1GÇ}$, $m_{M2GÇ}$, $m_{MS1GÇ}$, $m_{MS2GÇ}$, $m_{MB1GÇ}$, $m_{MB2GÇ}$ şeklinde verilmiştir. Numunelerin işlem görmeden önce sahip oldukları üst ısı değerleri h_{M1G} , h_{M2G} , h_{MS1G} , h_{MS2G} , h_{MB1G} , h_{MB2G} sembolleri ile gösterilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen numunelerin üst ısı değerleri ise katılar için $h_{M1KÇ}$, $h_{M2KÇ}$, $h_{MS1KÇ}$, $h_{MS2KÇ}$, $h_{MB1KÇ}$, $h_{MB2KÇ}$ şeklinde, sıvılar için $h_{M1SÇ}$, $h_{M2SÇ}$, $h_{MS1SÇ}$, $h_{MS2SÇ}$, $h_{MB1SÇ}$, $h_{MB2SÇ}$ şeklinde, gazlar için ise $h_{M1GÇ}$, $h_{M2GÇ}$, $h_{MS1GÇ}$, $h_{MS2GÇ}$, $h_{MB1GÇ}$, $h_{MB2GÇ}$ şeklinde ifade edilmiştir. Menülerden elde edilen üç ayrı fazın sahip oldukları iç enerjiler ile son tartımların çarpılması ile her menüye ait toplam ısı değerleri ise $H_{M1Ç}$, $H_{M2Ç}$, $H_{MS1Ç}$, $H_{MS2Ç}$, $H_{MB1Ç}$, $H_{MB2Ç}$ şeklinde gösterilmiştir. η olarak gösterilen sembol ise $\sum E_{Giren}$ ve $\sum Q_{Çıkan}$ enerji değerleri belirlendikten sonra Denklem (6.7)'de değerler yerine yazılarak elde edilen verimi ifade etmektedir. Hesaplamalar sonunda elde edilen ısı ve proses verimliliği sonuçları Çizelge 6.38 ve Çizelge 6.39'da gösterildiği gibidir.

Çizelge 6.38. Sabit yataklı sistemin ısı verim analizi sonuçları.

Menüler	Giren Enerji(MJ)			Çıkan Enerji (MJ)	Isıl Verim
	Kalorifik Değer	LPG Enerjisi	Toplam Giren		
M-1	2,7695	18,45	21,2195	4,73088	36,19%
M-2	3,5217	18,45	21,9717	5,43391	41,95%
MS-1	2,7695	18,45	21,2195	4,48364	32,23%
MS-2	3,5217	18,45	21,9717	5,0535	33,79%
MB-1	2,7695	18,45	21,2195	4,6088	30,99%
MB-2	3,5217	18,45	21,9717	5,2692	35,92%

Çizelge 6.39. Sabit yataklı sistemin proses verim analizi sonuçları.

Menüler	Giren Enerji(MJ)			Çıkan Enerji (MJ)	Isıl Verim
	Kalorifik Değer	LPG Enerjisi	Toplam Giren	Son Ürün Toplam Kalorifik Değer	Çıkan/Giren
M-1	2,7695	18,45	21,2195	4,73088	26,26%
M-2	3,5217	18,45	21,9717	5,43391	28,33%
MS-1	2,7695	18,45	21,2195	4,48364	23,39%
MS-2	3,5217	18,45	21,9717	5,0535	22,82%
MB-1	2,7695	18,45	21,2195	4,6088	22,49%
MB-2	3,5217	18,45	21,9717	5,2692	24,26%

6.9.2. Sabit Yataklı Sistemin Maliyet Analizi

Çalışma konusu KKA atıkların termal işleme yöntemlerinden piroliz yönteminin kullanımı ile bertaraf edilmesi olarak belirlenmiştir. Bu durumda KKA'ları oluşturan bileşenler hâlihazırda depolardan ve toplama alanlarından temin edilmekte ve herhangi bir ek maliyet oluşturmamaktadır. Burada kurulumu tamamlanmış sabit yataklı bir sistemin çalışması sırasında yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi için LPG enerjisi kullanılmıştır. Buna ek olarak ise oksijensiz ortamın sağlandığından emin olmak adına işlemin başından sonuna kadar besleme yapan bir azot tüpü kullanılmıştır. Bu durumda deneyler sırasında maliyet oluşturan iki unsur LPG ve azot gazı maliyetleridir. Çizelge 6.40 1'er kg menülerden elde edilen enerjinin maliyetini göstermektedir.

Çizelge 6.40. Sabit yataklı sistemin maliyet analizi sonuçları

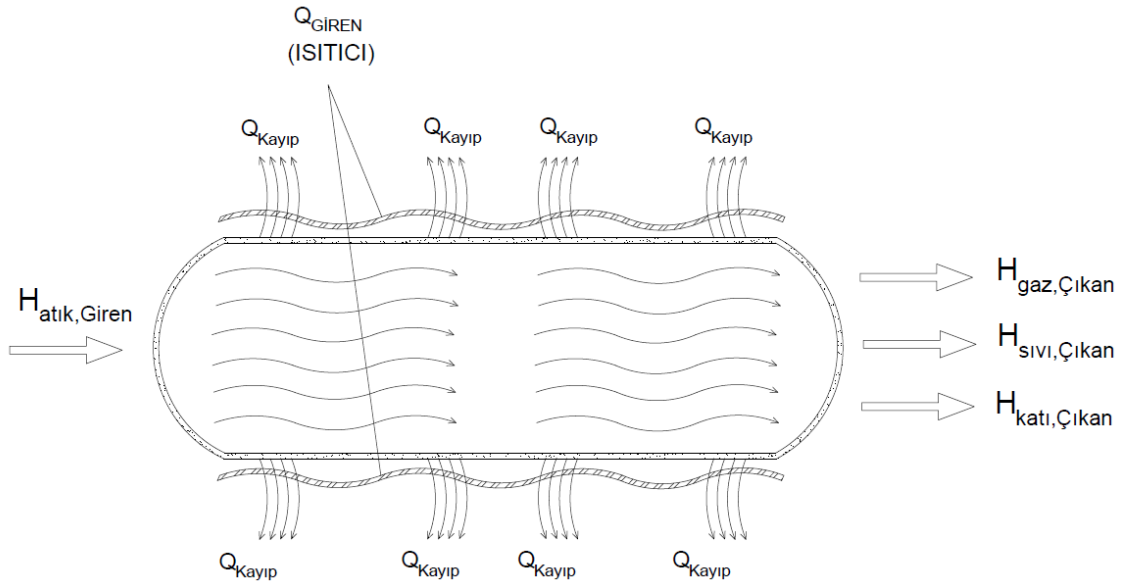
Menüler	Kullanılan Ürün Maliyeti		Son ürün kalorifik değerleri (MJ)	Maliyet (TL/MJ)
	LPG (TL)	N ₂ (TL)		
M-1	39,04	26,84	4,73	14,00
M-2	39,04	26,84	5,43	12,19
MS-1	39,04	26,84	4,48	14,78
MS-2	39,04	26,84	5,05	13,11
MB-1	39,04	26,84	4,60	14,37
MB-2	39,04	26,84	5,26	12,57

Değerlerin anlaşılabilir olması adına hesaplamaların tamamı 1 kg numune miktarı için yapılmıştır.

6.9.3. Döner Yataklı Sistemin Isıl ve Proses Verimliliği Analizleri

Döner yataklı piroliz sisteminde de enerji verimliliği hesaplanırken daha önce deney setinde kullanılan hammaddelerin kalorifik değerleri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan hammaddelerin üst ısıl değer verileri IKA 5003 kalorimetre bombası ile ölçülmüştür. Bu ölçümlerden elde edilen birim enerji verileri, tartımları yapılan numune kütleleri ile çarpılarak anlık enerjileri hesaplanmıştır. Bununla birlikte sisteme giren enerji olarak döner yataklı ünite de kullanılan ısıtıcının anlık tüketimi geçen süre çarpılarak toplam sürede tüketilen enerji hesaplanmıştır. İşlem sonunda ise elde edilen son ürünlerin kalorifik değer tayinleri yapılmış ve her biri kendi kütlesi ile çarpılarak hesap yapılmıştır. Elde edilen verilere göre de çıkan enerji ve giren enerji verilerine bağlı olarak enerji verimliliği hesaplanmıştır. Deneyler sırasında sisteme giren ve çıkan enerjiyi ifade eden bir şematik diyagram Şekil 6.63'te gösterilmektedir.

Sistemler için iki ayrı verimlilik söz konusudur. Denklemlerde $\eta_{Isıl}$ ısıl verimliliği anlatırken; η_{Proses} ise prosesin verimliliğini ifade etmektedir.



Şekil 6.63. Sistemde gerçekleşen enerji akışı.

$$\sum E_{Giren} = Q_{Isıtıcı} + \sum Q_{Giren} \quad (6.21)$$

$$Q_{Isıtıcı} = P_{Isıtıcı} * t_{işlem} \quad (6.22)$$

$$\sum Q_{Giren} = h_{DMG} * m_{DMG} \quad (6.23)$$

$$\sum E_{\text{Çıkan}} = \sum Q_{\text{Çıkan}} + \sum Q_{\text{Kayıp}} \quad (6.24)$$

$$\sum Q_{\text{Çıkan}} = h_{DM\text{Ç}} * m_{DM\text{Ç}} \quad (6.25)$$

$$\eta_{Isıl} = \frac{\sum Q_{\text{Çıkan}}}{\sum Q_{\text{Isıtıcı}}} \quad (6.26)$$

$$\eta_{Proses} = \frac{\sum Q_{\text{Çıkan}}}{\sum E_{\text{Giren}}} \quad (6.27)$$

$$m_{DM1G} = m_{DM1K\text{Ç}} + m_{DM1S\text{Ç}} + m_{DM1G\text{Ç}} \quad (6.28)$$

$$m_{DM2G} = m_{DM2K\text{Ç}} + m_{DM2S\text{Ç}} + m_{DM2G\text{Ç}} \quad (6.29)$$

$$m_{DMS1G} = m_{DMS1K\text{Ç}} + m_{DMS1S\text{Ç}} + m_{DMS1G\text{Ç}} \quad (6.30)$$

$$m_{DMS2G} = m_{DMS2K\text{Ç}} + m_{DMS2S\text{Ç}} + m_{DMS2G\text{Ç}} \quad (6.31)$$

$$m_{DMB1G} = m_{DMB1K\text{Ç}} + m_{DMB1S\text{Ç}} + m_{DMB1G\text{Ç}} \quad (6.32)$$

$$m_{DMB2G} = m_{DMB2K\text{Ç}} + m_{DMB2S\text{Ç}} + m_{DMB2G\text{Ç}} \quad (6.33)$$

$$H_{DM1\text{Ç}} = m_{DM1K\text{Ç}} * h_{DM1K\text{Ç}} + m_{DM1S\text{Ç}} * h_{DM1S\text{Ç}} + m_{DM1G\text{Ç}} * h_{DM1G\text{Ç}} \quad (6.34)$$

$$H_{DM2\text{Ç}} = m_{DM2K\text{Ç}} * h_{DM2K\text{Ç}} + m_{DM2S\text{Ç}} * h_{DM2S\text{Ç}} + m_{DM2G\text{Ç}} * h_{DM2G\text{Ç}} \quad (6.35)$$

$$H_{DMS1\text{Ç}} = m_{DMS1K\text{Ç}} * h_{DMS1K\text{Ç}} + m_{DMS1S\text{Ç}} * h_{DMS1S\text{Ç}} + m_{DMS1G\text{Ç}} * h_{DMS1G\text{Ç}} \quad (6.36)$$

$$H_{DMS2\text{Ç}} = m_{DMS2K\text{Ç}} * h_{DMS2K\text{Ç}} + m_{DMS2S\text{Ç}} * h_{DMS2S\text{Ç}} + m_{DMS2G\text{Ç}} * h_{DMS2G\text{Ç}} \quad (6.37)$$

$$H_{DMB1\text{Ç}} = m_{DMB1K\text{Ç}} * h_{DMB1K\text{Ç}} + m_{DMB1S\text{Ç}} * h_{DMB1S\text{Ç}} + m_{DMB1G\text{Ç}} * h_{DMB1G\text{Ç}} \quad (6.38)$$

$$H_{DMB2\text{Ç}} = m_{DMB2K\text{Ç}} * h_{DMB2K\text{Ç}} + m_{DMB2S\text{Ç}} * h_{DMB2S\text{Ç}} + m_{DMB2G\text{Ç}} * h_{DMB2G\text{Ç}} \quad (6.39)$$

$Q_{\text{Isıtıcı}}$ döner yataklı sistemin ısıtılması için kullanılan ısıtıcının işlem süresince ürettiği toplam ısıyı ve dolayısıyla sisteme verdiği enerjiyi ifade etmektedir. Isıtıcının harcadığı enerji hesaplanırken kullanılan $P_{\text{Isıtıcı}}$ sembolü ısıtıcı ünitenin anlık ürettiği ısıtma gücünü (1 kW) göstermektedir. Numunelerin işlem görmeden önce sahip oldukları üst ısı değerleri h_{DM1G} , h_{DM2G} , h_{DMS1G} , h_{DMS2G} , h_{DMB1G} , h_{DMB2G} sembolleri ile gösterilmiştir. $Q_{\text{Çıkan}}$ son ürünlerden elde edilen toplam ısı değerleri gösterirken, $Q_{\text{Kayıp}}$ ise sistemin ısınması ve hareketinden kaynaklanan tüm kayıpları ifade etmektedir. m_{DM1G} , m_{DM2G} ,

m_{DMS1G} , m_{DMS2G} , m_{DMB1G} , m_{DMB2G} sembolleri, numunelerin ilk kütlelerini ifade etmektedir. Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürünler katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç ayrı fazda kendini göstermektedir. Deneyler sonunda elde edilen üç ayrı fazdaki ürünlerin tartımları ise katılar için $m_{DM1KÇ}$, $m_{DM2KÇ}$, $m_{DMS1KÇ}$, $m_{DMS2KÇ}$, $m_{DMB1KÇ}$, $m_{DMB2KÇ}$ şeklinde, sıvılar için $m_{DM1SÇ}$, $m_{DM2SÇ}$, $m_{DMS1SÇ}$, $m_{DMS2SÇ}$, $m_{DMB1SÇ}$, $m_{DMB2SÇ}$ şeklinde, gazlar için ise $m_{DM1GÇ}$, $m_{DM2GÇ}$, $m_{DMS1GÇ}$, $m_{DMS2GÇ}$, $m_{DMB1GÇ}$, $m_{DMB2GÇ}$ şeklinde verilmiştir. Numunelerin işlem görmeden önce sahip oldukları üst ısıl değerleri h_{DM1G} , h_{DM2G} , h_{DMS1G} , h_{DMS2G} , h_{DMB1G} , h_{DMB2G} sembolleri ile gösterilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen numunelerin üst ısıl değerleri ise katılar için $h_{DM1KÇ}$, $h_{DM2KÇ}$, $h_{DMS1KÇ}$, $h_{DMS2KÇ}$, $h_{DMB1KÇ}$, $h_{DMB2KÇ}$ şeklinde, sıvılar için $h_{DM1SÇ}$, $h_{DM2SÇ}$, $h_{DMS1SÇ}$, $h_{DMS2SÇ}$, $h_{DMB1SÇ}$, $h_{DMB2SÇ}$ şeklinde, gazlar için ise $h_{DM1GÇ}$, $h_{DM2GÇ}$, $h_{DMS1GÇ}$, $h_{DMS2GÇ}$, $h_{DMB1GÇ}$, $h_{DMB2GÇ}$ şeklinde ifade edilmiştir. Menülerden elde edilen üç ayrı fazın sahip oldukları iç enerjiler ile son tartımların çarpılması ile her menüye ait toplam ısıl değerler ise $H_{DM1Ç}$, $H_{DM2Ç}$, $H_{DMS1Ç}$, $H_{DMS2Ç}$, $H_{DMB1Ç}$, $H_{DMB2Ç}$ şeklinde gösterilmiştir. η olarak gösterilen sembol ise $\sum E_{Giren}$ ve $\sum Q_{Çıkan}$ enerji değerleri belirlendikten sonra denklem 6.7' de değerler yerine yazılarak elde edilen verimi ifade etmektedir. Hesaplamalar sonunda elde edilen enerji verimliliği sonuçları Çizelge 6.41 ve Çizelge 6.42' de gösterildiği gibidir.

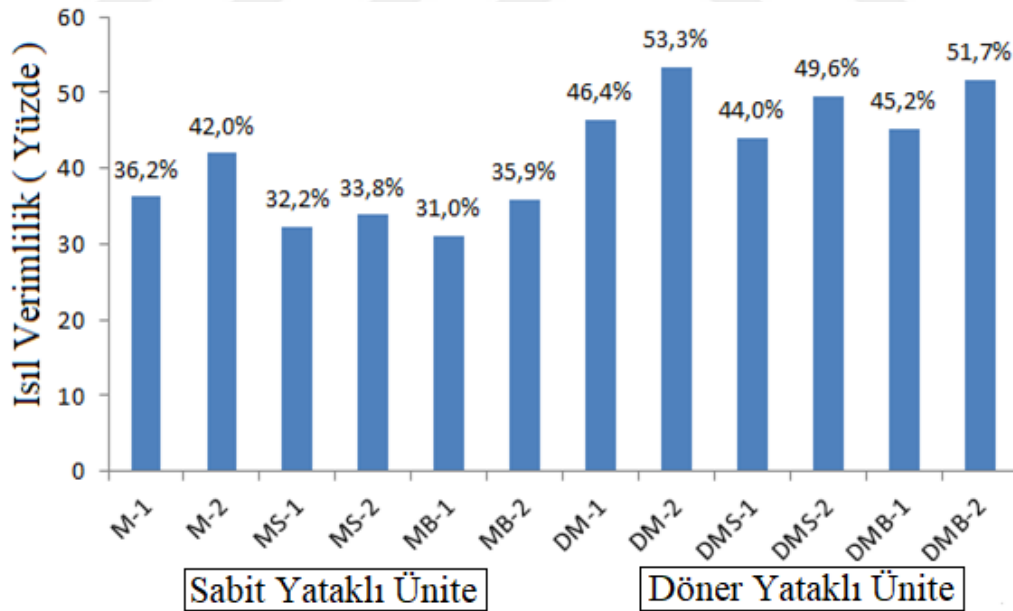
Çizelge 6.41. Döner yataklı sistemin ısıl verim analizi sonuçları.

Menüler	Giren Enerji(MJ)			Çıkan Enerji (MJ)		Verim Çıkan/Giren
	Kalorifik Değer	Isıtıcı Enerjisi	Toplam Giren	Son Ürün Toplam Kalorifik Değer		
DM-1	8,3085	7,2	15,5085	4,73088	46,42%	
DM-2	10,2171	7,2	17,4171	5,43391	53,32%	
DMS-1	8,3085	7,2	15,5085	4,48364	43,99%	
DMS-2	10,2171	7,2	17,4171	5,0535	49,58%	
DMB-1	8,3085	7,2	15,5085	4,6088	45,22%	
DMB-2	10,2171	7,2	17,4171	5,2692	51,70%	

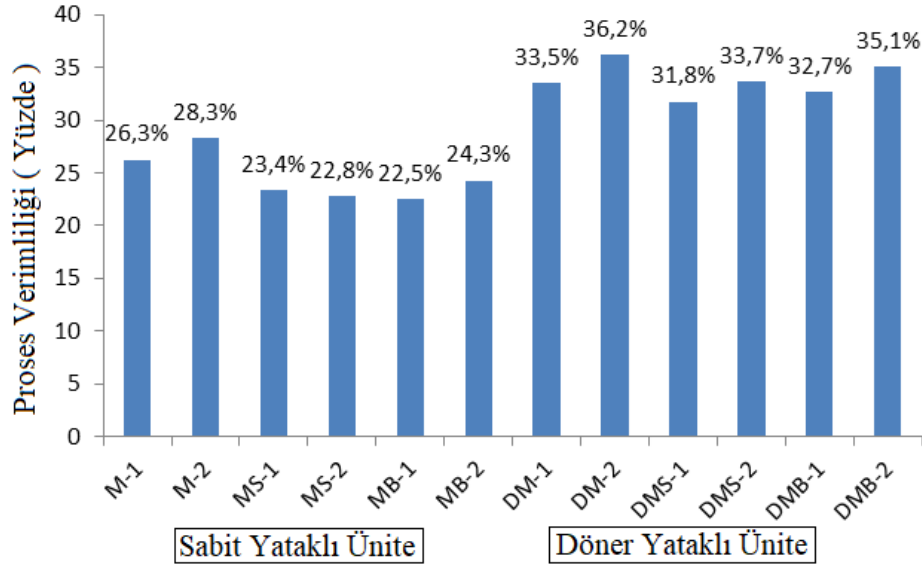
Çizelge 6.42. Döner yataklı sistemin proses verim analizi sonuçları.

Menüler	Giren Enerji(MJ)			Çıkan Enerji (MJ)	Verim
	Kalorifik Değer	Isıtıcı Enerjisi	Toplam Giren	Son Ürün Toplam Kalorifik Değer	
DM-1	8,3085	7,2	15,5085	4,73088	33,52%
DM-2	10,2171	7,2	17,4171	5,43391	36,20%
DMS-1	8,3085	7,2	15,5085	4,48364	31,77%
DMS-2	10,2171	7,2	17,4171	5,0535	33,66%
DMB-1	8,3085	7,2	15,5085	4,6088	32,66%
DMB-2	10,2171	7,2	17,4171	5,2692	35,10%

Hesaplamalar sonunda her iki sistem için enerji verimliliği yüzde olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerin birbirleri ile olan ilişkisinin ve üstünlüklerinin daha iyi anlaşılabilmesi veriler için Şekil 6.64' te gösterildiği gibi birleştirilmiştir.



Şekil 6.64. Isıl verimlilik karşılaştırması.



Şekil 6.65. Proses verimliliği karşılaştırması.

6.9.4. Döner Yataklı Sistemin Maliyet Analizi

Çalışma konusu KKA atıkların termal işleme yöntemlerinden piroliz yönteminin kullanımı ile bertaraf edilmesi olarak belirlenmiştir. Bu durumda KKA'ları oluşturan bileşenler hâlihazırda depolardan ve toplama alanlarından temin edilmekte ve herhangi bir ek maliyet oluşturmamaktadır. Burada kurulumu tamamlanmış döner yataklı bir sistemin çalışması sırasında yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi için elektrik enerjisi kullanılmıştır. Buna ek olarak ise oksijensiz ortamın sağlandığından emin olmak adına işlemin başından sonuna kadar besleme yapan bir azot tüpü kullanılmıştır. Bu durumda deneyler sırasında maliyet oluşturan iki unsur elektrik enerjisi ve azot gazı maliyetleridir. Çizelge 6.41 1'er kg menülerden elde edilen enerjinin maliyetini göstermektedir.

Çizelge 6.43. Döner yataklı sistemin maliyet analizi sonuçları

Menüler	Kullanılan Ürün Maliyeti		Son ürün kalorifik değerleri (MJ)	Maliyet (TL/MJ)
	Elektrik (TL)	N ₂ (TL)		
DM-1	22,08	41,09	22,89	11,50
DM-2	22,08	41,09	26,29	10,01
DMS-1	22,08	41,09	21,69	12,13
DMS-2	22,08	41,09	24,45	10,76
DMB-1	22,08	41,09	22,30	11,80
DMB-2	22,08	41,09	25,49	10,32

Değerlerin anlaşılabilir olması adına hesaplamaların tamamı 1 kg numune miktarı için yapılmıştır.

7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tez çalışma konusu ele alındığında, polimer içerikli ve selüloz içerikli organik karışımların kontrollü olarak hazırlandığı ve belirli oranlarda karışımlardan oluşan menülerin elde edildiği benzer bir çalışmanın literatürde yer almaması göze çarpmaktadır. Ayrıca yine ilk kez bu çalışmada katalizör olarak kullanılan boksit numunesinin, çalışmalarda yaygın olarak kullanılan katalizörden sepiyolit numuneleri ile aynı şartlarda kullanımı gerçekleştirilerek son ürünlere etkisi belirlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmada polimer ve selüloz içerikli iki farklı organik karışım oluşturulmuş ve bunlara aynı oranlarda sepiyolit ve boksit numuneleri eklenerek katalizörün etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar; ısınma hızları, kalorifik değer analizlerine bağlı olarak enerji verimliliği, SEM görüntüleme, EDS spektrumları, FT-IR, BET yüzey alanı ölçümü, GC-MS analizi ile uçucu organik bileşik tayini gibi ölçümlere göre incelenmiş ve tartışılmıştır.

Son ürünlerin kalorifik değer analiz sonuçlarına göre her iki katalizörün de katı ürünlerin ısı değerlerinde bir miktar düşüşe sebep olduğu görülmektedir. Ancak boksit katalizörlüğündeki ürünlerin ısı değerleri sepiyolit katalizörlüğündeki ürünlerin ısı değerinden yüksek değerde olduğu görülmektedir. Diğer taraftan sıvı son ürünlerin ısı değer sonuçları ele alındığında her iki katalizörün de sıvı ürünlerin ısı değerlerinde artış sağladığı görülmektedir. Katalizör kullanımında ise yine sepiyolit ile kıyaslandığında boksitin, sıvı ürün ısı değer sonuçlarında daha çok artış sağladığı anlaşılmaktadır. Ayrıca polimer ağırlıklı menüler olan M-2 grubu menülerin her birinde, katı ve sıvı faz ısı değerleri için M-1 grubu menülere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Deneylerde kullanılan sepiyolit ve boksit numuneleri elde edilen katı kalıntılarda büyük artış sağlamalarına rağmen numunelerin kalorifik değerlerinde önemli bir düşüşe yol açtığı tespit edilmiştir. Buna karşın sıvı son ürünlerin miktarında büyük bir azalmaya yol açtıkları gözlenirken sıvı ürünlerin eldesinde boksit katalizörlüğünde ısı değerinde artış, sepiyolit katalizörlüğünde ise ısı değerinde azalış tespit edilmiştir.

Bulgular kısmında görüldüğü gibi her bir deney için birer dakika aralıklarla alınan sıcaklık ölçümlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu ve ısınma hızlarının neredeyse aynı

eğilimde olduğu görülmektedir. Bu da deneylerde sırasında kullanılan sistemin ısıtılmasını nizami bir şekilde yapıldığının bir göstergesidir. Sıcaklık artışları ilk 1 saatte büyük bir hızla (15-20°C/dk) gerçekleşirken, deney sonuna doğru bu hızda bir düşüş (5-10°C/dk) olduğu görülmüştür. Deneylerin başından sonuna kadar bu hızın ortalaması ise yaklaşık 5°C/dk olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin kütlece yüzdelerine göre polimer ağırlıklı menülerin katı kalıntı ve gaz ürün miktarları daha yüksek olduğu görülürken, sıvı ürün miktarının nispeten daha az miktarda olduğu görülmüştür. Bunun yanında katalizör kullanılan diğer menülerde ise, sepiyolit kullanımı selüloz ağırlıklı menüde sıvı ve gaz ürünlerinin miktarlarını artırırken, katı kalıntı miktarında bir azalma oluşturduğu gözlemlenmiştir. Diğer taraftan selüloz ağırlıklı menülerde katalizör olarak boksit kullanımında ise katı kalıntı ve gaz ürün miktarları daha yüksek olduğu görülürken sıvı ürün miktarında bir azalma oluşturduğu gözlemlenmiştir. Polimer ağırlıklı menülerde ise sepiyolit kullanımı katı ve sıvı ürünlerinin miktarlarını artırırken, gaz ürün miktarında bir azalma oluşturduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan polimer ağırlıklı menülerde katalizör olarak boksit kullanımında ise katı kalıntı miktarında bir artış görülürken sıvı ve gaz ürün miktarlarında bir azalma oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Benzer bir çalışmalarda doğal zeolit, sepiyolit ve kırmızı çamurdan oluşan üç farklı katalizör asit ve ısı aktivasyonu sonrası %5, %10 ve %15'lik oranlarda katalitik piroliz işlemlerinde kullanılmış, 10°C/dk ısıtma hızı, 50mL/dk N₂ akış hızı şartlarında 30dk sürede sabit yataklı bir reaktörde işlemler gerçekleştirilmiştir [91]. Bu çalışmada katalizörler sıvı son ürünlerin yüzdelerinde artış sağlarken, katı ve gaz son ürün yüzdelerinde nispeten daha düşük bir etkiyle azalmaya yol açmıştır.

Sabit yataklı bir piroliz ünitesinde, 400mL/dk azot akış hızında, 7°C/dk sıcaklık artış hızında 550°C sıcaklıkta biyokütleye göre ağırlıkça %20 katalizörün kullanıldığı başka bir piroliz çalışmasında ise; elde edilen son ürünlerden sıvı ürünün verimlilik ve sentetik yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır [109]. Bu çalışmada katalizör olarak kullanılan ve içerisinde yine önemli ölçüde Si barındıran zeolit numunelerinin sıvı ürün oluşumunu pozitif olarak etkilediği rapor edilmiştir.

Havada kurutulmuş ve öğütülmüş üç biyokütle materyali (çay atığı, pamuk kozası kabuğu ve zeytin çekirdeği) önce 500°C, 650°C, 700°C ve 750°C sıcaklıklarında katalizörsüz olarak sonra da farklı miktarlardaki K₂CO₃, Na₂CO₃ ve ZnCl₂ katalizörleri

ile 700°C sıcaklıkta katalitik pirolize tabi tutulduğu bir başka çalışmada ise, $ZnCl_2$ katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi zeytin çekirdeği ve pamuk kozası kabuğunda artarken, çay atığında azaldığı belirtilmiştir [110]. Burada da çay atığında lignin miktarının az olmasının, katalizörün etkisini azalttığı ifade edilmiştir.

Sepiyolit numunelerinin aktivasyon işlemi sonrasındaki yüzey alanı aktivasyon öncesi yüzey alanının yaklaşık 4,5 katına çıktığı görülmüştür. Diğer yandan boksit numunelerinin yüzey alanı ölçümleri ele alındığında aktivasyon sonrasında bir artış olduğu ancak bu artışın sepiyolit numunelerindeki kadar belirgin olmadığı görülmektedir. Salan'ın gerçekleştirdiği benzer bir çalışmada [81], katalizör olarak kullandığı sepiyolit numunelerinin aktifleştirme işlemi sonucunda yüzey alanının iki kat arttığı görülmektedir. Ayrıca Salan'ın çalışmasındaki aktifleşme işleminden önce ve sonrası için elde edilen yüzey alanı değerlerinin, bu çalışmadaki değerlerden oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun kullanılan katalizör numunelerinin tane boyutu farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katı kalıntıların BET sonuçları ele alındığında, en yüksek yüzey alanı değerlerinin sepiyolit katkılı menülere, en düşük yüzey alanı değerlerinin ise boksit katkılı menülere ait olduğu görülmektedir. Bu durumun sepiyolit numunelerinin sahip olduğu yüksek yüzey alanı değerlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katalizör varlığında her bir menüden elde edilen katı numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında parçalanmanın arttığı ve bozunmanın daha verimli gerçekleştiği görülmektedir. EDS sonuçları incelendiğinde katalizörün Si oranının arttığı görülmektedir. İşlem sırasında parçalanmanın hızlanmasında bu durumun etkili olduğu düşünülmektedir.

Katı ve sıvı son ürünlerin kalorifik değer analizlerine bakıldığında sepiyolit katalizörünün ısı değerlerinde belirgin bir iyileştirme sağladığı görülmektedir.

GC-MS Analiz sonuçlarına göre katalizör içeren her bir menüde 'Hydroxy acetaldehyde' oranının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum ise katalizörlerin aktivasyonunun başarılı bir şekilde yapıldığını ve asitliğin yükselmesi ile parçalanmanın daha verimli gerçekleştiğini göstermektedir.

Boksit katalizörü polimer ağırlıklı menüden elde edilen piroliz yağı miktarında belirgin bir artış sağlamıştır. Sepiyolit katalizörü ise selüloz ağırlıklı menüden elde edilen gaz ürün miktarında belirgin bir artış sağlamıştır.

GC-MS analizinden elde edilen kütüphane taraması sonuçlarına göre M-2 (polimer ağırlıklı) menülerinin tamamında yakıt değeri yüksek olan benzene içeriği gözlemlenmiştir. Bu durumda yakıt veya yakıt katkısı olarak kullanılabilmesinin bir göstergesidir.

Ayrıca katalizör kullanımı ile 'alpha-methyl styrene' içeriği bulunma olasılığı ortadan kaldırılmıştır. Bu madde ise toksik içeriğe sahip çevreye zarar veren bir bileşendir.

Katalizör olarak boksitin kullanıldığı deneylerde piroliz yağının en yüksek kalorifik değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu durum yakıt odaklı gerçekleştirilecek çalışmalarda boksitin alternatif bir katalizör olarak kullanılabilmesini göstermektedir.

Katalizör olarak sepiyolit kullanıldığı deneylerde ise son ürün kalorifik değerlerinde belirli bir ölçüde iyileştirme sağladığı ancak etkisinin boksit kadar yüksek olmadığı görülmüştür.

Bu deneysel çalışmanın sonuçlarına bağlı olarak dünyada ve ülkemizde bol miktarda bulunan biyokütle atığı olan ve kullanılmayan kentsel katı atıkların daha verimli bertarafına yönelik çalışmaların yapılması önerilmektedir. Hâlihazırda kurulumu gerçekleştirilen ve aktif olarak kullanılan bu sistemler, arzu edilen son ürünlere yönelik olarak atıkları sınıflandırarak kullanması durumunda, bu ürünlerin daha verimli ve değerli olacağı öngörülmektedir. Bunun yanında elde edilecek ürünlerin nitelik ve niceliğine uygun katalizör kullanımı ile sektöre yönelik fazla ürün eldesinin sağlanabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan elde edilen yakıtların sülfür türevlerinden arındırılmış olmaları da çevreye vereceği zararları hafifleteceğinden bir başka tercih sebebi olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca atık yağlar değerlendirilerek enerji endüstrisinde yakıt ve elektrik gibi birçok katma değeri yüksek ürün oluşumuna katkıda bulunması beklenmektedir.

İnsanoğlu var olduğu sürece tüketim yapmaya devam edeceği ve bunun sonucunda düzenli bir atık oluşumu gerçekleştireceği düşünüldüğünde KKA'a bir yenilenebilir enerji kaynağı gözü ile bakılmalıdır. Birçok dünya ülkesinde ve ülkemizde maalesef halen geçerli olan yak, yakamıyorsan göm mantığı işlemektedir. Bu durum hem büyük atık birikimine hem de önemli ölçüde büyük bir çevre kirliliği oluşturmaktadır. Yapılan çalışmada da görüldüğü gibi, KKA karışımları sınıflandırılarak ve sadece %15 oranında katalizör kullanılarak endüstriyel sektörlere uygun son ürün üretimi ile bu atıklar daha değerli hale getirilmektedir.

Bu tez çalışmasında iki farklı katalizör kullanılmış ve her iki katalizöre de aynı aktifleştirme prosedürü uygulanmıştır. İleriki çalışmalarda bu katalizörlerin farklı boyutları temin edilerek(sonrasında öğütme ile daha da küçültülebilir), katalizör boyutlarının son ürünlere olan etkisi araştırılabilir. Diğer yandan katalizörlere farklı aktifleştirme prosedürleri uygulanarak, gözeneklilik ve yüzey alanları, içerdikleri silisyum oranları gibi parametreler değiştirilerek farklı sonuçlar elde edilebilir. Buradan elde edilen sonuçlara göre son ürünlerin miktar ve kalitelerinde optimizasyon çalışmaları yapılabilir. Ayrıca çalışmada katalizör olarak kullanılan maddeler dışında dolomit, zeolit, diatomit, kırmızı çamur gibi literatürde karşılaşılan katalizörler kullanılarak, kontrollü olarak hazırlanan selüloz ve polimer ağırlıklı menülere olan etkileri araştırılabilir.

8. KAYNAKLAR

- [1] E. Aynur, “İstanbul’da oluşan kentsel katı atıklar için yakma ve gazlaştırma sistemlerinin karşılaştırmalı analizi,” Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2011.
- [2] A. Li, X. Li, S. Li, Y. Ren, N. Shang, Y. Chi, J. Yan and K. Cen, “Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln,” *Energy*, vol. 24, no. 3, pp. 209–218, 1999.
- [3] F. Ateş, N. Miskolczi, and N. Borsodi, “Comparision of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: product yields, gas and pyrolysis oil properties,” *Bioresource Technology*, vol. 133, pp. 443–454, 2013.
- [4] D. Beneroso, J. M. Bermúdez, A. Arenillas and J. A. Menéndez, “Integrated microwave drying, pyrolysis and gasification for valorisation of organic wastes to syngas,” *Fuel*, vol. 132, pp. 20–26, 2014.
- [5] G. Liu, Y. Liao, S. Guo, X. Ma, C. Zeng and J. Wu, “Thermal behavior and kinetics of municipal solid waste during pyrolysis and combustion process,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 98, pp. 400–408, 2016.
- [6] M. He, B. Xiao, S. Liu, Z. Hu, X. Guo, S. Luo and F. Yang, “Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 87, no. 2, pp. 181–187, 2010.
- [7] D. Chen, L. Yin, H. Wang and P. He, “Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review,” *Waste Management*, vol. 34, no. 12, pp. 2466–2486, 2014.
- [8] A. Phounglamcheik, M. U. Babler, P. Donaj, M. Amovic, R. Ljunggren and K. Engvall, “Pyrolysis of Wood in a Rotary Kiln Pyrolyzer: Modeling and Pilot Plant Trials,” *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 908–913, 2017.
- [9] W. C. Park, A. Atreya and H. R. Baum, “Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis,” *Combustion and Flame*, vol. 157, no. 3, pp. 481–494, 2010.
- [10] I. H. Hwang, J. Kobayashi and K. Kawamoto, “Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF,” *Waste Management*, vol. 34, no. 2, pp. 402–410, 2014.
- [11] F. Cangialosi, “Experimental and theoretical investigation on unburned coal char burnout in a pilot-scale rotary kiln,” *Fuel*, vol. 85, no. 16 SPEC. ISS., pp. 2294–2300, 2006.
- [12] A. M. Li, “Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: Influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 50, no. 2, pp. 149–162, 1999.
- [13] A. Atreya, P. Olszewski, Y. Chen and H. R. Baum, “The effect of size, shape and

- pyrolysis conditions on the thermal decomposition of wood particles and firebrands,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 107, pp. 319–328, 2017.
- [14] R. Miandad, M. A. Barakat, M. Rehan, A. S. Aburiazaiza, J. Gardy and A. S. Nizami, “Effect of advanced catalysts on tire waste pyrolysis oil,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 116, pp. 542–552, 2018.
- [15] B. Acevedo and C. Barriocanal, “The influence of the pyrolysis conditions in a rotary oven on the characteristics of the products,” *Fuel Process Technology*, vol. 131, pp. 109–116, 2015.
- [16] P. Bartocci, G. Bidini, F. Asdrubali, C. Beatrice, F. Frusteri and F. Fantozzi, “Batch pyrolysis of pellet made of biomass and crude glycerol: Mass and energy balances,” *Renewable Energy*, vol. 124, pp. 172–179, 2018.
- [17] Z. Jin, D. Chen, L. Yin, Y. Hu, H. Zhu and L. Hong, “Molten waste plastic pyrolysis in a vertical falling film reactor and the influence of temperature on the pyrolysis products,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 2, pp. 400–406, 2018.
- [18] Y. Younan, M. W. M. Goethem and G. D. Stefanidis, “A particle scale model for municipal solid waste and refuse-derived fuels pyrolysis,” *Computers and Chemical Engineering*, vol. 86, pp. 148–159, 2016.
- [19] W. P. Silvestre and C. Baldasso, “Fodder radish seed cake pyrolysis for bio-oil production in a rotary kiln reactor,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 124, pp. 235–244, 2018.
- [20] World Commission on Environment and Development (WCED) “Our common future,” Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, Tech. Rep. 1, 1987.
- [21] Office of Technology Assessment (OTA). “Facing America’s trash-wht next for municipal solidwaste,” Publications of the Congress of the United States, Washington, U.S.A., Tech. Rep. 1, 1989.
- [22] A. Gunduzalp ve S. Guven, “Atık çeşitleri, atık yönetimi, geri dönüşüm ve tüketici: Çankaya belediyesi ve semt tüketicileri örneği,” *Hacettepe Üniversitesi Sosyolojik Araştırmalar Dergisi*, c. 1, ss. 1-19, 2016.
- [23] Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), “Environmental Data Compendium,” Paris, France, Tech. Rep. 1, 1993.
- [24] A. Kemirtlek, “Entegre katı atık yönetimi,” *İstaç*, ss. 1-15, 2010.
- [25] S. Leao, I. Bishop and D. Evans, “Assessing the demand of solid waste disposal in urban region by urban dynamics modelling in a GIS environment,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 33, pp. 289-313, 2001.
- [26] S. Burnley, “A review of municipal solid waste composition in the United Kingdom,” *Waste Management*, vol. 27, pp. 1274–1285, 2007.
- [27] A. Özkan, “Kentsel Katı Atık Yönetim Sistemlerinin Oluşturulmasında Farklı Karar Verme Tekniklerinin Kullanımı,” Doktora tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2008.
- [28] İ. Karakaya, “Karışık kentsel atık kompost tesisi ünitelerinde atık profilinin incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.

- [29] F. Avcı, “Belediye katı atıklarının termal yöntemlerle bertarafı teknolojik ve ekonomik incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Enerji Bilimi ve Teknoloji Programı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [30] K. Sezer, “Karışık kentsel atık kompost tesisi ünitelerinde atık profilinin incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.
- [31] Türkiye İstatistik Kurumu Başkanlığı. (2017, 2 Kasım). *Belediye Atık İstatistikleri*.
[Online]. Erişim: <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=18777>
- [32] Türkiye İstatistik Kurumu Başkanlığı. (2017, 2 Kasım). *Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri İstatistikleri*.
[Online]. Erişim: <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=18776>
- [33] B. Doğru, “Atık yönetimi ile ilgili ab direktifleri ve türk mevzuatına aktarımları,” Çevre ve Orman Bakanlığı Atık Yönetimi Daire Başkanlığı, Türkiye, Rap. 2006.
- [34] İ. Öztürk, A. Özabalı ve K. Eriçyel, “Kocaeli büyükşehir belediyesi katı atık yönetim planı projesi,” Çevtaş, Türkiye, Rap. 2009.
- [35] Türkiye cumhuriyeti çevre ve şehircilik bakanlığı, çevre yönetimi genel müdürlüğü atık yönetimi hakkındaki yönetmelik. *T.C. Resmi Gazete*, Sayı: 27721, 06 Ekim 2010.
- [36] Ambalaj atıklarının kontrolü yönetmeliği. *T.C. Resmi Gazete*, Sayı: 28035, 24 Ağustos 2011.
- [37] P. L. Bishop, Pollution Prevention: Fundamentals and Practice, Singapore: McGraw-Hill, 2000.
- [38] G. Tchobanoglous and S. Vigil, Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles And Management Issues, New York, USA: McGraw- Hill, 1993.
- [39] Türkiye Cumhuriyeti Milli Eğitim Bakanlığı “Çevre koruma ve atık toplama” *Ders Notları*, Ankara, 2011.
- [40] Çevre ve Orman Bakanlığı, “Evsel katı atıkların toplanması ve taşınmasında ve tehlikeli atıkların taşınması için uygun teknolojiler raporu” Türkiye, Rap. 2000.
- [41] DHV Consultants BV, R&R Bilimsel ve Teknik Hizmetler Ltd. Sti., “Atık geri kazanımı ve geri kazanılabilen atıkların ayrı toplanması,” Türkiye, Rap. 2006.
- [42] N. Akpınar, “Kentsel katı atıklardan enerji üretimi,” Yüksek lisans tezi, Enerji Bilimi ve Teknoloji Programı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.
- [43] D. El-Beny, “Katı atık düzensiz sahaları için uygun gaz oluşum modellerinin belirlenmesi,” Yüksek lisans tezi, Enerji Bilimi ve Teknoloji Programı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2002.
- [44] A. Demir, ve B.S. Tüylüoğlu, “Düzenli depolama tesislerinin tasarım ve İşletilmesi,” *Kent Yönetimi İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye, 1999, c. 3, ss. 273-281.
- [45] A. Demir, M. Altınbas, ve O. Arıkan, “Katı atıklar için entegre yönetim yaklaşımı,” *Kent Yönetimi İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye, 1999, c. 3, ss. 252-262.

- [46] Trabzon Çevre Orman İl Müdürlüğü, “Katı atık yönetimi uygulama çalışması: Türkiye Cumhuriyeti Trabzon ve Rize için atık bertaraf stratejisi,” Environmental Resources Management, Londra, 1996.
- [47] DHV Consultants BV, R&R Bilimsel ve Teknik Hizmetler Ltd. Sti. “Düşük ve yüksek bütçeli belediyeler için katı atık depolama sahalarının standart olarak planlanması ve tasarımı,” Türkiye, Rap. 2006.
- [48] A. Gendebien and Commission of the European Communities,. “Landfill Gas from Environment to Energy,” Commission of the European Communities, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, Tech. Rep.
- [49] P. Basu, “Biomass characteristics,” in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, 1st.ed., Academic Press is an imprint of Elsevier, Kidlington, UK: 2010 pp.27-63.
- [50] E. Dahlquist, “An overview of thermal biomass conversion technologies.” in *Technologies for converting biomass to useful energy*, 4th ed. CRC Press, NewYork, UK, 2013.
- [51] İ. Öztürk, “*Katı Atık Yönetimi ve AB Uyumlu Uygulamaları*,” 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Kitapyurdu, 2010, ss. 160-240.
- [52] J. Heide and M. Eisma, “Municipal solid waste disposal selected topics,” *Soil Management*, vol. 8, pp. 384-410, 1997.
- [53] Ö. Çepellioğlu, “Farklı biyokütle-plastik atık karışımlarının termogravimetrik analiz yöntemi ile birlikte pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2011.
- [54] N. H. Carlo, H. Geertjevan and A. Pcfaaaj, “Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-middle and long-term,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, pp. 384-410, 2005.
- [55] European Commission, “Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques for large combustion plant,” Luxembourg, Tech. Rep.
- [56] P. A. Wesilind, W. A. Worrell and Reinhart, D. R. “Pyrolysis and gasification in solid waste,” *Fuel Engineering*, Pacific Grove, pp. 287, 2002.
- [57] P. J. Reddy, *Pyrolysis and Gasification Technologies in Energy Recovery from Municipal Solid Waste by Thermal Conversion Technologies*, 1st ed. Pacific Grove, California: 2002, pp. 85-173.
- [58] M. Tezçakar ve O. Can, “Atıktan Enerji Eldesinde Termal Bertaraf Teknolojileri,” Recydia, Türkiye, Rap 1-6 , 2011.
- [59] A. E. Hanandeh and A. El-Zein, “The development and application of multi-criteria decision-making tool with consideration of uncertainty,” *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 555–561, 2010.
- [60] J. M. Alvarez, *Fundamentals Of The Anaerobic Digestion Process in Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*, London, UK: IWA Publishing, 2003, pp 1-18.
- [61] K. Moustakas and M. Loizidou, *Waste Management*, 2nd ed. India: 2010, pp.77-94.

- [62] A. V. Bridgwater, "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass," *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, pp. 87–102, 2003.
- [63] D. Chen, L. Yin, H. Wang and P. He, "Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review," *Waste Management*, vol. 34, no. 12, pp. 2466–2486, 2014.
- [64] L. H. Wang, "Experimental research on pyrolysis process of waste rubber," *Liaoning Gongcheng Jishu Daxue Xuebao*, vol. 25, pp. 336–338, 2006.
- [65] P. T. Williams and E. A. Williams, "Fluidised bed pyrolysis of low density polythene to produce petrochemical feedstock," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, pp. 107–126, 1999.
- [66] F. J. Mastral, E. Esperanza, P. Garcia and M. Juste, "Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, pp. 1–15, 2002.
- [67] F. J. Mastral, E. Esperanza, C. Berruoco, M. Juste and J. Ceamanos, "Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air–nitrogen mixtures," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, pp. 1–17, 2003.
- [68] X. W. Dai, C. Z. Wu, Z. Q. Zhou and Y. Chen, "Pyrolysis of solid biomass in a circulating fluidized bed reactor," *Acta Energetica Solaris Sinica* vol. 22, pp. 124–130, 2001.
- [69] X. Dai, X. Yin, C. Wu, W. Zhang and Y. Chen, "Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor," *Energy* vol. 26, pp. 385–399, 2001.
- [70] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola and E. Garagorri, "Catalytic conversion of low density polyethylene using a continuous screw kiln reactor," *Catalysis Today* vol. 75, pp. 257–262, 2002.
- [71] Y. Ohmukai, I. Hasegawa and K. Mae, "Pyrolysis of the mixture of biomass and plastics in countercurrent flow reactor Part I: experimental analysis and modeling of kinetics," *Fuel* vol. 87, pp. 3105–3111, 2008.
- [72] L. Zhao, D. Z. Chen, Z. H. Wang, X. B. Ma and G. Zhou, "Pyrolysis of waste plastics and whole combustible components separated from municipal solid wastes: Comparison of products and emissions," in *Proceedings of the Thirteen International Waste Management and Landfill Symposium*, Sardinia, 2011, pp. 117–118.
- [73] M. Hrabovsky, M. Konrad, V. Kopecky, M. Hlina, T. Kavka, O. Chumak, G. Van Oost, E. Beeckman and D. Benjamin, "Pyrolysis of wood in arc plasma for syngas production," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 10, pp. 557–570, 2006.
- [74] H. Y. Cho, A. Ajaz, D. Himali, P. A. Waske and R. P. Johnson, "Microwave flash pyrolysis," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 74, pp. 4137–4142, 2009.
- [75] D. J. Macquarrie, J. H. Clark and E. Fitzpatrick, "The microwave pyrolysis of biomass," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, Vol. 6, pp. 55–66, 2012.
- [76] J. Rezaian, N. P. Cheremisinoff, "Principles of Gasification," in *Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists*, 1st ed. NY, USA: CRC Press, 2005, pp. 1–35.
- [77] H. Knoef and J. Ahrenfeldt, "Chapter one," in *Handbook: Biomass Gasification*.

- Enschede, NY, USA: BTG Technology Group, 2005, pp. 378.
- [78] A.V. Bridgwater, “The technical and economic-feasibility of biomass gasification for power-generation,” *Fuel*, vol. 74, no. 5, 631–653, 1995.
- [79] C. Higman and M. Burgt, “Gasification processes,” in *Gasification*, 2nd ed. Burlington, MA: Elsevier Science, 2008, pp. 85-170.
- [80] C. Fushimi, K. Araki, Y. Yamaguchi and A. Tsutsumi, “Effect of heating rate on steam gasification of biomass: 1. Reactivity of char,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42 no. 17, pp. 3922–3928, 2003.
- [81] F. Sahraei Nezhad, “Production and gasification of waste pellets” M.S. thesis, Technology, School of Engineering, University of Boras, Boras, Sweden, 2010.
- [82] M. J. Castaldi, “Principles and Essential Design Characteristics of Gasification and Anaerobic Digestion Systems for Solid Waste Processing,” in *Waste Conversion Technologies: Theory and Practice*. 1st ed. NYS, USA: Elsevier Science, 2008, pp. 25-70.
- [83] O. Tursunov, “A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW),” *Ecological Engineering*, vol. 69, pp. 237–243, 2014.
- [84] S. T. Chaudhari, A. K. Dalai and N. N. Bakhshi, “Production of hydrogen and/or syngas (H_2+CO) via steam gasification of biomass-derived chars,” *Energy Fuels* vol. 17, no. 4, pp. 1062-1067, 2003.
- [85] G. Hu, S. P. Xu, S. G. Li, C. G. Xiao and S. Q. Liu, “Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts,” *Fuel Processing Technology*, vol. 87, no. 5, pp. 375-382, 2006.
- [86] Yer Bilimleri Uygulama Ve Araştırma Merkezi. (2013, 25 Nisan). *X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF)*. [Online]. Erişim: <http://yebim.ankara.edu.tr/2013/04/25/x-isinlari-floresans-spektrometresi-xrf/>
- [87] Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi. (2017, 15 Aralık). *Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi*. [Online]. Erişim: <http://grunlab.giresun.edu.tr/index.php?id=310>
- [88] Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama Ve Araştırma Merkezi. (2017, 15 Aralık). *XRF (X-ışını floresans spektrometresi)*. [Online]. Erişim: <http://merlab.kastamonu.edu.tr/cihaz/xrf-x-isini-floresans-spektrometresi/>
- [89] T. Büyüksırt, “Mikroorganizmalardan Tüketilebilir Renk Maddesi Üretimi,” Yüksek lisans tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2011.
- [90] E. Gómez-Ordóez and P. Rupérez, “FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds,” *Food Hydrocoll*, vol. 25, pp. 1514-1520, 2011.
- [91] T. Salan, “Pulper atıklarının katalitik pirolizi,” Yüksek lisans tezi, Biyomühendislik ve Bilimleri Bölümü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye, 2014.
- [92] E. Sabah ve M. S. Çelik, “Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları,” 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 1999.
- [93] Devlet Planlama Teşkilatı, “Madencilik öik endüstriyel hammaddeler alt komisyonu,

- diğer endüstri mineralleri çalışma grubu raporu,” Türkiye, Rap. DPT : 2421, 1996.
- [94] E. Steven Tarleton, *Progress in Filtration and Separation*, 1st ed., Loughborough, UK: Elsevier Academic Press, 2015, ch. 14, pp. 585-608.
- [95] M. S. Budak, “Biyokütleden hızlı piroliz yöntemi ile biyoyakıt eldesi,” Yüksek lisans tezi, Organik Kimya Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2017.
- [96] D. Tsiamis and M. Castaldi, “Determining accurate heating values of non-recycled plastics (NRP),” *City University of New York*, pp. 1–27, 2016.
- [97] U.S. Department of Energy, “Methodology for allocating municipal solid waste to biogenic energy,” Office of Coal, Nuclear, Electric and Alternate Fuels U.S. Department of Energy, Washington D. C., USA, Rep. pp. 1–18, 2007.
- [98] R. N. Walters, S. M. Hackett and R. E. Lyon, “Heats of combustion of high temperature polymers,” *Fire Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 245–252, 2000.
- [99] A. Demirbas, “Calculation of higher heating values of biomass fuels,” *Fuel Energy Abstracts*, vol. 38, no. 4, pp. 240, 1997.
- [100] T. Cornelissen, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs and R. Carleer, “Flash copyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value,” *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1031–1041, 2008.
- [101] D. Gavrilescu, “Energy from biomass in pulp and paper mills,” *Environmental Engineering and Management*, vol. 7, no. 5, pp. 537–546, 2008.
- [102] R. Porter and T. Roberts, *Energy Savings By Wastes Recycling*. 1st ed., London, U.K.: Elsevier, 2005, ch.1, pp. 1-50.
- [103] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresource Technology*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002.
- [104] J. Garth and P. Kowal, “Resource Recovery: Turning Waste into Energy,” *Journal of Agricultural and Biological Engineering*, vol.1, no. 4, pp. 4-40, 1993.
- [105] Anonim, (2017, 15 Aralık). [Online]. Erişim: <https://tr.khanacademy.org/science/physics/thermodynamics>
- [106] M. Cin. (2016, 30 Haziran) *Kimyasal tepkimelerde kütle korunumu*, (TÜBİTAK) [Online]. Erişim: <http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/kimyasal-tepkimelerdekutle-korunumu>
- [107] Aytemiz. (2018, 05 Nisan). Akaryakıt ve LPG fiyatları, [Online]. Erişim: <https://www.aytemiz.com.tr/faaliyet-alanlari-hizmetler/istasyonlar-hakkinda>
- [108] Karel. (2018, 25 Ağustos). *Yakıtların ısı değerleri*. Kar-el İnş. San. Tic. Ltd. Şti. [Online]. Erişim: <http://www.karel.com.tr/tbgoster.aspx?id=YAKITLARIN%20ISIL%20DE%20C4%9EEERLER%20C4%B0>
- [109] F. Ateş ve E. Pütün, “Azotlu ortamda biyokütlenin katalitik pirolizi,” *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 4, s. 2, ss. 295-300, 2003.
- [110] A. Çağlar, ”Biyokütlenin katalitik pirolizi: biyokütlenin yapısal bileşiminin sıvı ürün verimine etkisi,” *Kastamonu Eğitim Dergisi*, c. 15, s. 2, 651-660, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mert KILINÇEL
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.10.1986 Konya
Yabancı Dili : YÖKDİL - 86,25
E-posta : mertkilincel@duzce.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Makine Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	2014
Lisans	Makine Mühendisliği	Selçuk Üniversitesi	2011
Lise	Sayısal	Konya Karatay S.D.M.P. Anadolu Lisesi	2005