



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

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KENTSEL KATI ATIKLARIN TERMOLİZ YÖNTEMİ İLE
İŞLENMESİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİKRET POLAT

OCAK 2015

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Fikret POLAT tarafından hazırlanan Kentsel Katı Atıkların Termoliz Yöntemi İle İşlenmesinin Termodinamik Analizi isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14.01.2015 tarih ve 2015\22 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)
Doç. Dr. Ethem TOKLU
Düzce Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Arif ÖZKAN
Düzce Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Yüksel KORKMAZ
Sakarya Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Ocak 2015

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Fikret POLAT'ın Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

15.01.2015

Fikret POLAT

Sevgili Eşime

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanması süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Ethem Toklu' ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Funda YİĞİT POLAT' a ve biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

15 Ocak 2015

Fikret Polat

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	1
ABSTRACT.....	2
EXTENDED ABSTRACT	3
1. GİRİŞ	6
1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ.....	6
1.2. ATIKLAR VE OLUŞUM NEDENLERİ.....	7
1.3. KATI ATIK YÖNETİMİ.....	9
1.3.1. Atıkların Arıtılması	9
1.3.2. Geri Kazanım	13
1.3.3. Düzenli Depolama	14
1.3.3.1. Düzenli Depolama Sahası Dizaynı ve İşletilmesi	15
1.3.4. Termal Bertaraf Teknikleri	17
1.4. TERMAL DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ.....	19
1.4.1. Yakma	19
1.4.1.1. Atığın Yanabilirliği	21
1.4.1.2. Yakma Sistemleri.....	24
1.4.1.3. İşlenmemiş Katı Atık Yakma Sistemleri	25
1.4.1.4. İşlenmiş Katı Atık Yakma Tesisleri	28
1.4.2. Dünyadaki Yakma Teknolojileri.....	29
1.4.2.1. Danimarka	29
1.4.2.2. Belçika (Felemenk Bölgesi)	29
1.4.2.3. Almanya	29

1.4.2.4. Hollanda	30
1.4.2.5. Avusturya	30
1.4.2.6. Fransa.....	30
1.4.2.7. İtalya	31
1.4.2.8. Portekiz.....	31
1.4.2.9. İspanya.....	32
1.4.2.10. İsveç	32
1.4.3. Gazlaştırma	33
1.4.4. Piroliz	36
1.4.4.1. Pirolizin Avantajları	41
1.4.4.2. Ortak Piroliz	42
1.4.5. Piroliz ve Ortak Piroliz Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar	43
1.4.6. Pirolizden Elde Edilen Ürünler	47
1.4.6.1. Katı Ürün (Char)	47
1.4.6.2. Sıvı Ürün.....	47
1.4.6.3. Gaz Ürün.....	48
1.4.7. Pirolizi Etkileyen Faktörler	48
1.4.7.1. Isıtma Hızı.....	48
1.4.7.2. Partikül Boyutu.....	51
1.4.7.3. Sıcaklık Etkisi.....	53
1.4.7.4. Piroliz Ortamı	56
1.4.7.5. Katalizör	58
1.4.7.6. Basınç.....	61
1.4.8. Piroliz Yöntemleri.....	61
1.4.8.1. Geleneksel Piroliz.....	61
1.4.8.2. Flash Piroliz	63
1.4.8.3. Hızlı Piroliz.....	63
1.4.8.4. Vakum Pirolizi	65
1.4.9. Piroliz Kinetiği	66

1.4.10. Pirolizde Kullanılan Fırınlr	67
1.4.10.1. Izgaralı Fırınlr	67
1.4.10.2. Modüler Atık Yakma Fırını	68
1.4.10.3. Döner Fırınlr	68
1.4.11. Piroliz Reaktörleri	70
1.4.11.1. Kabarcık Akışkan Yataklı Reaktör	70
1.4.11.2. BioTherm Reaktörü	71
1.4.11.3. Dolaşimli Akışkan Yatak Ve Tasınmış Yatak Reaktörü	72
1.4.11.4. Ablative Piroliz Reaktörü	72
1.4.11.5. Döner Konik Reaktör	73
1.5. PİROLİZİN GAZLAŞTIRMA, YAKMA VE HAVASIZ ÇÜRÜTME SİSTEMLERİ İLE MUKAYESESİ	74
1.5.1. Atık Organik Malzemelerden Piroliz Yoluyla Ve Gazlaştırma Yöntemiyle Elektrik Üretimi Kıyaslaması	74
1.5.2. Atık Organik Malzemelerden Piroliz Yoluyla Ve Yakma Yöntemiyle Elektrik Üretimi Kıyaslaması	75
1.5.3. Atık Organik Malzemelerden Piroliz Yoluyla Ve Havasız Çürütme (Anaerobic Digestion = Ad) Yöntemiyle Elektrik Üretimi Kıyaslaması	75
2. MATERYAL VE YÖNTEM	77
2.1. SİSTEM TANIMLAMALARI	77
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	82
3.1. ENERJİ ANALİZİ	82
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	92
5. KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	98

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1.	Entegre katı atık yönetimi akım diyagramı	11
Şekil 1.2.	Kentsel katı atıklardan enerji elde etme teknolojileri	12
Şekil 1.3.	Düzenli depolama sahası dizaynı	16
Şekil 1.4.	Tanner diyagramı	22
Şekil 1.5.	Farklı ızgara tasarımları	27
Şekil 1.6.	Gazlaştırma sistemi akış diyagramı	35
Şekil 1.7.	Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri	62
Şekil 1.8.	Iowa State University' de yapılan akışkan yatak piroliz reaktörü	71
Şekil 1.9.	BioTherm reaktörü	72
Şekil 1.10.	Ablative reaktörünün gösterimi	73
Şekil 1.11.	Konik piroliz reaktörünün gösterimi	74
Şekil 2.1.	Kentsel katı atık piroliz ünitesinin şematik diyagramı	78
Şekil 2.2.	Mini piroliz reaktörü	80
Şekil 2.3.	Mini piroliz reaktörü perspektif görünüşü	81
Şekil 3.1.	Piroliz Sıcaklığının Artış Etkisi	84
Şekil 3.2.	Piroliz Reaktörünün Modellemesi	85
Şekil 3.3.	Kentsel Katı Atığın 50 kg/h Debideki Hıza Bağlı Basınç Dağılımı	86
Şekil 3.4.	Kentsel Katı Atığın 50 kg/h Debideki Hıza Bağlı Sıcaklık Dağılımı	86
Şekil 3.5.	Kentsel Katı Atığın 50 kg/h Debideki Hıza Bağlı Viskozite Dağılımı	87
Şekil 3.6.	Kentsel Katı Atığın 50 kg/h ve 500 °C' deki 3D Sıcaklık Dağılımı	87
Şekil 3.7.	Kentsel Katı Atığın 55 kg/h Debideki Hıza Bağlı Basınç Dağılımı	88
Şekil 3.8.	Kentsel Katı Atığın 55 kg/h Debideki Hıza Bağlı Sıcaklık Dağılımı	88
Şekil 3.9.	Kentsel Katı Atığın 55 kg/h Debideki Hıza Bağlı Viskozite Dağılımı	89
Şekil 3.10.	Kentsel Katı Atığın 55 kg/h ve 500 °C' deki 3D Sıcaklık Dağılımı	89
Şekil 3.11.	Kentsel Katı Atığın 60 kg/h Debideki Hıza Bağlı Basınç Dağılımı	90
Şekil 3.12.	Kentsel Katı Atığın 60 kg/h Debideki Hıza Bağlı Sıcaklık Dağılımı	90
Şekil 3.13.	Kentsel Katı Atığın 60 kg/h Debideki Hıza Bağlı Viskozite Dağılımı	91
Şekil 3.14.	Kentsel Katı Atığın 60 kg/h ve 500 °C' deki 3D Sıcaklık Dağılımı	91

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1.	Termal Bertaraf Yöntemleri Tipik Reaksiyon Koşulları ve Ürünler	18
Çizelge 1.2.	Bazı Fiziksel Analiz Modelleri	22
Çizelge 1.3.	Kentsel Katı Atık Bileşenlerinin Isıl Değerleri	23
Çizelge 1.4.	İşlenmiş ve İşlenmemiş Katı Atık Yakma Tesisleri Karşılaştırılması	28
Çizelge 1.5.	Avrupa Birliği'ndeki diğer uygulamalar	33
Çizelge 1.6.	Pirolizden Elde Edilen Ürün Dağılımı	40
Çizelge 1.7.	Piroliz Teknolojisi İle Geri Kazanılan Bazı Atıklar	42
Çizelge 2.1.	Piroliz Ürünlerinin 500 °C' deki Özellikleri	79
Çizelge 2.2.	Sistem Parametrelerinin Güç ve Verim Tablosu	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

AD	Anaerobic Digestion
C	Karbon (% Kuru Ağırlık)
E	Aktivasyon Enerjisi
G	Organik Atık (% Kuru Ağırlık)
H	Hidrojen (% Kuru Ağırlık)
HHV	Üst Isıl Değer
KAY	Katı Atık Yakma
K_0	Frekans Faktörü (M_s^{-1})
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LHV	Alt Isıl Değer
MSW	Municipal Solid Waste
N	Azot (% Kuru Ağırlık)
O	Oksijen (% Kuru Ağırlık)
Pe	Kâğıt (% Kuru Ağırlık)
P_{pyr}	Piroliz Basıncı
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PVC	Polivinil Klorür
R	Gaz Sabiti
RDF	Refuse Derived Fuel
Re	Plastik (% Kuru Ağırlık)
R_p	Basınç Oranı
S	Sülfür (% Kuru Ağırlık)
t	Piroliz Zamanı (S)
T	Sıcaklık (K)
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
V	Uçucular (% Ağırlık)
W	Su (% Kuru Ağırlık)
W_t	Reaksiyon Sonrası Parçacık Ağırlığı (G)
W_∞	En Son Parçacık Ağırlığı (G)

X_i	Reaktiflerin Molü
Y_i	Ürünlerin Molü
μ	Dinamik Viskozite
η	Verim
λ	Kinematik Viskozite

ÖZET

KENTSEL KATI ATIKLARIN TERMOLİZ YÖNTEMİ İLE İŞLENMESİNİN TERMODİNAMİK ANALİZİ

Fikret POLAT

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ethem TOKLU

Ocak 2015, 92 sayfa

Günümüzde kentlerin en büyük sorunlarından biri, sanayileşme neticesinde elde edilen ilerlemeyle doğru orantılı olarak yaşam standartları yükselirken önlenemeyen nüfus artışının da doğal kaynakların tükenmesine ve çevrenin artan katı atık miktarı yüzünden hızla kirlenmesine sebep olmasıdır. Tüketim alışkanlıklarının değişmesi neticesinde kişi başına üretilen katı atık miktarı her geçen gün artmaktadır. Bu sorun atıkların bertarafında kullanılan teknolojilerin ekonomik ve çevre dostu olması ile ilgili endişeleri arttırmaktadır ve konuyla ilgili araştırmalar giderek artmaktadır. Tüm dünyada sürdürülebilir kalkınma yaklaşımı kapsamında; atıkların çevre ve insan sağlığı açısından bir tehdit olmaktan çıkıp, ekonomi için bir girdiye dönüştürülmesini amaçlayan atık yönetim stratejileri benimsenmektedir. Entegre katı atık yönetimi, kaynakta atık azaltma, yeniden kullanım, geri dönüşüm ve geri kazanım uygulamaları ile başlayıp, oluşan atığın toplanması ve nihai bertarafı ile son bulan bir süreçtir. Atıkları enerjiye dönüştürmek için çeşitli teknolojiler mevcuttur. Bu teknolojilerin başlıcaları düzenli depolama, yakma, piroliz, gazifikasyon ve anaerobik çürütmedir. Düzenli depolama atıkların mühendislik esaslarına göre depolanmasıdır. Oluşan depo gazı enerji üretiminde kullanılır. Yakma teknolojisinde, atıklar kontrollü olarak ısı geri kazanımı sağlanarak yakılırlar ve buhar türbinleri kullanılarak elektrik üretimi gerçekleştirilir. Gazlaştırma teknolojisi ilk aşamada piroliz içerir daha sonra bunu yüksek sıcaklıklı reaksiyonlar takip eder ve düşük molekül ağırlıklı gazlar üretilir. Üretilen gaz içten yanmalı motorlar veya boylerler kullanılarak enerji üretimi için değerlendirilir. Bu çalışmada kentsel katı atıklardan enerji üretim teknolojileri hakkında detaylı literatür taraması yapılmış, tezin birinci bölümünde, çalışmanın önemi, amacı ve kapsamı açıklanmıştır. İkinci bölümde katı atık konusu ile ilgili tanımlar yapılmış ve birbirleriyle kıyaslanılmıştır. Daha sonra kentsel katı atık bertaraf metotları geri kazanım, düzenli depolama, termal dönüşüm teknolojileri ve biyolojik dönüşüm teknolojileri sırasıyla anlatılmıştır. Bunlardan enerji geri kazanımı sağlayan teknolojiler özellikle termal bertaraf yöntemlerinden pirolizin termodinamik analizi yapılmıştır. Son bölümde sonuçlar değerlendirilmiş ve öneriler yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: Kentsel katı atıklar, Piroliz, Termoliz

ABSTRACT

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PROCESSING OF MUNICIPAL SOLID WASTE BY THERMOLYSIS METHOD

Fikret POLAT

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical
Engineering Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

January 2015, 92 pages

Today, one of the biggest problems of the city, the environment is polluted due to the rapidly increasing amount of solid waste and rapidly increases in population as a result of industrialization. The amount of solid waste produced per person in consequence of the change in consumption habits is increasing every day. This challenge is increasing concern about being economical and environmentally friendly technologies used in the disposal of waste and researches on the issue are increasing. All over the world context of sustainable development, waste management strategies aimed at converting an input is adopted for the economy. Integrated solid waste management is a process which includes waste reduction at source, reuse, recycling and recovery, starting with applications, consisting of waste collection and ending with final disposal. Several technologies are available to convert waste into energy. Basically, these technologies are landfills, incineration, pyrolysis, gasification and anaerobic digestion. Landfill waste is stored according to the principles of engineering. The resulting gas is used for energy production warehouse. In combustion technology, waste, incinerates by providing heat recovery and power generation is performed using steam turbines. Gasification technology at the first stage provides pyrolysis then followed by up to high temperature reactions and low molecular weight gases are produced. The generated gas is evaluated for power generation using internal combustion engines or boilers. This study was conducted a detailed review of the literature on energy production technologies from municipal solid waste. In the first part of the thesis, the importance of the study, describes the purpose and scope. The second section describes issues related to solid waste and made comparable with each other. Then recycling municipal solid waste disposal methods, landfill, thermal conversion technologies and biological conversion technologies are described, respectively. Thermodynamic analysis of pyrolysis which is one of the thermal disposal methods was performed. In the last section the results are evaluated and recommendations made.

Keywords: Municipal Solid Waste, Pyrolysis, Thermolysis

EXTENDED ABSTRACT

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PROCESSING OF MUNICIPAL SOLID WASTE BY THERMOLYSIS METHOD

Fikret POLAT

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical
Engineering Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem TOKLU

January 2015, 92 pages

1. INTRODUCTION:

As a result of industrialization in recent years, running out of natural resources with the effect of population growth occurred due to the amount of solid waste and the environment is growing rapidly polluted. But nevertheless the idea of converting the waste is also adopted as an input to economic every day and are trying to implement waste management systems worldwide. There are several methods to convert waste into energy. Some of these are landfills, incineration, gasification, anaerobic digestion and pyrolysis. Municipal solid waste deposited in landfill technology in engineering studies conducted field, landfill gas consisting of mainly methane and carbon dioxide, which is a result of biological degradation of waste energy value of the field is obtained. Energy potential of landfill gas commonly considered in direct heating system, the internal combustion engine or gas turbine cogeneration plant. In combustion technology waste burned in the oven, without any pre-processing or after treatment of solid wastes are disposed by burning in fluidised bed systems and the energy produced is used for electricity and heat production. In another thermal conversion technology called gasification, synthesis gas obtained from waste and used for energy production. Anaerobic digestion is a biological conversion technology. Organic fraction of municipal solid waste in anaerobic digestion undergoes degradation in the reactor and biogas is obtained. The methane content of the biogas obtained is higher than the landfill gas. Pyrolysis is the thermal decomposition process took place in an inert atmosphere. The pyrolysis process usually takes place between 400-850 °C. As pyrolysis product gas components, volatiles, carbon and ash revealed. The resulting carbon black can be used in tire production and the resulting ash is used as construction

material.

2. MATERIAL AND METHODS:

The pyrolysis process; used in the iron and steel industry or the chemical industry and conducted in a furnace having a durable structure for high temperature and corrosive gases such as chloride and sulfite. Kiln floor, has a structure insoluble. The waste is thrown into the furnace from the upper part of the furnace. As indicated by the increased temperature of the oven down, waste begin to melt as the bottom collapses and gases in the structure of the waste revealed. Consisting of these gases rise, and come out near the top of the oven as they warm up. According to the literature, it's seen that pyrolysis of many materials such as hazelnut, birch, pine wood, cellulose, lignin and polyethylene is conducted, but there is hardly any place in the pyrolysis of urban waste. Because solid waste content area varies according to country and even from even the province. In this study, thermodynamic analysis of the pyrolysis reactor for the grinding of raw solid waste, drying and pyrolysis process will be made.

The system is fed with 34.8 MWt of MSW and produces 9.84 MWe of electric power with a global efficiency of 28.3%. The steam turbine provides 7.47 MWe (76%) with an efficiency around 29.5%, whereas the gas turbines provide 2.36 MWe (24%) with an efficiency around 18.6%. The poor performance of the gas turbines is due both to operating conditions and the energy consumption for syngas compression.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

A sensitivity analysis has been carried out to evaluate the effect of a temperature increase of pyrolysis from 500 to 600 °C. The syngas yield rises from 30 to 40% increasing the contribution of the gas turbines and reducing the output of the steam cycle. As a consequence, the total electric power of the system shows only a slight increase from 9.84 to 10 MWe. This study has investigated the processing of municipal solid waste by pyrolysis method, system identification are performed energy analysis and fluid analysis performed at various temperatures of the pyrolysis reactor, which was built in ANSYS-FLUENT 3D drawing program. Disposal of municipal solid waste by pyrolysis method, an issue that has recently focused on the international scientific community and users. Pyrolysis of urban solid waste according to the speed at the inlet of the reactor, pressure, temperature and viscosity distribution are shown.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

In this study, the processing of municipal solid waste by pyrolysis method has investigated, system identification are performed, energy analysis and fluid analysis of the pyrolysis reactor at various temperatures performed with ANSYS-FLUENT program. Municipal solid waste is no longer seen as a source of problem seems to be removed before this as an energy source. As long as pyrolysis method used, municipal solid waste will be converted into raw materials out of the waste class. There will be no need to landfill and these fields can be used for agricultural or other purposes.

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Dünya nüfusunun hızlı artışına ve gelişen teknolojiye paralel olarak enerjiye olan talep sürekli artmaktadır. Bununla birlikte fosil enerji kaynak rezervlerinin sınırlı ve yakın bir gelecekte tükenecek olması günümüzde alternatif enerji kaynaklarının daha verimli bir şekilde değerlendirilmesi mecburiyetini doğurmaktadır. Dünyada birçok ülke, tükenbilir enerji kaynakları yerine yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanma yoluna gitmektedir. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları başlıca; biokütle, güneş, hidrolik, rüzgâr, jeotermal, gel git, dalga enerjisi şeklinde sınıflandırılmakta olup bu enerji kaynaklarının büyük bir kısmı dünyada yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde kullanımı en yaygın olanlarından birisi de biokütle' nin sahip olduğu enerjidir. Biokütle; her yerde yetiştirilebilmesi, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt araçları için yakıt elde edilebilme özellikleri nedeni ile hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde büyük önem taşımaktadır. Bu enerji kaynağının sanayileşmiş ülkelerdeki birincil enerji tüketimindeki payı genel olarak %3 civarındadır. Gelişmekte olan ülkelerde odun ve tezek biçimindeki biokütle enerjisinin enerji kaynakları arasındaki payı ise % 20-90 arasında değişmektedir[1].

Artan nüfus, kentleşme ve sanayileşmeye paralel olarak oluşan katı atık miktarı da hızla artmakta ve kentler için giderek daha büyük bir sorun haline gelmekteydi. Geçmişte uygulanan, insan ve çevre sağlığı açısından büyük riskler taşıyan katı atıkların vahşi döküm sahalarına dökülmesi uygarlaşan dünyada giderek geçerliliğini kaybetmektedir. Günümüzde katı atıkların bertaraf edilmesi için farklı teknolojiler geliştirilmekte, mevcut teknolojiler iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Kentsel katı atıklar bir enerji kaynağı olan hammadde olarak kabul edilmektedir. Ancak kentsel katı atıkları işleyecek ve enerjiye dönüştürecek teknolojiler yeterli sayıda değildir. Gelişmiş ülkelerde 1970'li yıllardan itibaren düzenli depolama ve yakma teknolojileri katı atıkların bertaraf edilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu sistemler çevreye olan olumsuz etkisi yüzünden zaruri haller dışında pek tercih edilmemektedir. 1990 ve 2000' li yıllarda ise gazlaştırma ve anaerobik çürütme teknolojileri atık yönetim sistemlerindeki yerlerini

almaya başlamışlardır. Piroliz ise çevre dostu bir yöntemdir, fakat teknolojik olarak geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Dünya genelinde hem bilimsel çevreler hem de kullanıcılar tarafından teknolojik gelişme ihtiyacı ön plana çıkarılmaktadır[2].

Katı atıkların vahşi depolama ile değil, diğer teknolojilerle bertarafı hiç şüphesiz büyük maliyetler oluşturmaktadır. Bu noktada atıklardan ekonomik olarak değerlendirilebilir ürünler elde edilip edilemeyeceği sorusu gündeme gelmiştir. Atıklardan elde edilebilecek ürünler geri kazanılabilir maddeler, kompost ve enerjidir. Enerji geri kazanımı üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir. Ayrıca katı atıkların enerji potansiyeli oldukça yüksektir. Son yıllarda yeryüzündeki enerji kaynaklarının giderek azaldığı sıklıkla telaffuz edilmektedir. Buna karşılık teknolojiye ilerlemeler ve artan nüfus nedeniyle enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Tabii ki katı atıkların tek başına artan enerji ihtiyacını karşılaması beklenemez. Ancak atıklar bertaraf edilirken aynı zamanda enerji potansiyellerinin değerlendirilmesi en uygun seçenek olacaktır. Henüz istenilen seviyeye ulaşılamamış olsa da dünyada atıklardan enerji üreten ve özellikle yerel enerji ihtiyacının büyük kısmını karşılayan birçok tesis bulunmaktadır.

1.2. ATIKLAR VE OLUŞUM NEDENLERİ

Kullanma süresi dolan ve yaşadığımız ortamdan uzaklaştırılması gereken maddeler atık olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmanın amacı, kentsel katı atıklardan enerji üretim teknolojilerini inceleyerek bu teknolojilerin teknik ve ekonomik analizlerinin yapılmasıdır. Bu amaçla çalışmada detaylı olarak incelenen teknolojiler düzenli depolama, yakma, gazlaştırma ve anaerobik çürütmedir[2].

Düzenli depolama teknolojisinde kentsel katı atıklar mühendislik çalışmaları yapılmış sahalarda biriktirilir, sahada atıkların biyolojik bozunmaları sonucu enerji değeri olan başlıca metan ve karbon dioksitten oluşan depo gazı elde edilir. Depo gazının enerji potansiyeli yaygın olarak direkt ısıtma sistemlerinde, içten yanmalı motor veya gaz türbinli kojenerasyon tesislerinde değerlendirilmektedir. Yakma teknolojisinde ise atıklar herhangi bir ön proses uygulanmadan fırınlarda yakılarak veya katı atıklar işlenerek elde edilen, kalorifik değeri daha yüksek, yakıtın akışkan yataklı sistemlerde yakılması sonucu bertaraf edilirler ve üretilen enerji elektrik ve ısı üretiminde kullanılır. Bir başka termal dönüşüm teknolojisi olan gazlaştırmada ise atıklardan sentez gazı denilen bir yakıt elde edilir ve enerji üretiminde kullanılır. Anaerobik çürütme ise bir

biyolojik dönüşüm teknolojisidir. Anaerobik çürütmede kentsel katı atıkların organik kısmı reaktörlerde bozunmaya uğrar ve biyogaz elde edilir. Elde edilen biyogazın metan içeriği depo gazına oranla daha fazladır. Biyogaz depo gazında olduğu gibi direkt ısıtma sistemlerinde ve içten yanmalı motorların kullanıldığı elektrik üretim veya kojenerasyon tesislerinde değerlendirilebilir. Katı atıklar için farklı sınıflandırmalar mevcuttur. Katı atıklar oluştuğu yere göre evsel, endüstriyel ve ticari katı atıklar olarak sınıflandırılabilir. Katı atıkların kaynaklarına göre daha detaylı bir sınıflandırma ise şu şekildedir:

- Evsel katı atıklar: Konutlardan ve/veya iş yerlerinden ortaya çıkan zararlı madde içermeyen atıklardır.

- İri ve hurda katı atıklar

- Bahçe atıkları

- Cadde, sokak süprüntüleri

- Sanayi atıkları: Sanayi ve üretim tesislerinde bir işlem sonrası veya sonrasında ortaya çıkan atıklardır.

- Mezbaha ve ahır atıkları

- Enkaz ve toprak

- Tehlikeli ve zararlı atıklar: Sanayide ve çeşitli üretim tesislerinde ortaya çıkan insan ve çevre sağlığına zarar verebilecek atıklardır.

- Zehirli atıklar

- İnşaat Atıkları: Yapılan inşaatlar, yıkımlar, evlerdeki tamiratlar sırasında çıkan atıklardır.

Kaynağına göre sınıflandırmanın dışında katı atıklar organik ve inorganik olarak da gruplandırılır. Atıkların organik ve inorganik olma oranı bertaraf yöntemleri açısından önemli kriterlerden biridir. Katı atık bileşenlerini ise aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür[1,2].

- Gıda atıkları

- Bahçe atıkları
- Kâğıt, karton
- Plastik, kauçuk
- Tekstil
- Tahta
- Metal
- Cam
- Kl, cüruf, toprak

Katı atıklar heterojen bir yapıya sahiptirler ve bileşimleri sürekli değişir. Katı atık miktarı ve bileşimi bazı etkenlere bağlıdır. Bu etkenler nüfus, sosyal seviye, hayat standardı, ekonomik durum, beslenme alışkanlıkları olarak sıralanabilir. Katı atık bileşenleri için atığın bertaraf edilme yöntemi açısından önemli olan aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir:

- Yanabilenler: Gıda atıkları, bahçe atıkları, kâğıt, karton, plastik, kauçuk, tekstil.
- Kompost olabilenler: Gıda atıkları, bahçe atıkları, kâğıt.
- Yanmayan ve kompost olmayanlar: Cam, metal, toprak, kl, cüruf, seramik.
- Geri kazanılabilenler: Plastik, cam, metal, kâğıt, karton[3].

1.3. KATI ATIK YÖNETİMİ

1.3.1. Atıkların Arıtılması

İnsanlar geçmişte atıklardan kurtulmak amacıyla kullanılmayan alanlarda bu atıkları yığınlar halinde depolayarak kurtulmaya çalışmışlardır. Fakat sonrasında yaőanan salgın hastalıklar sonucunda bunun çok büyük bir hata olduğunu fark etmişlerdir. Günümüzde atıklardan kurtulmaktan ziyade onların büyük bir kaynak olduğu fark edilmiş ve bunların arıtılarak geri kazanılması amacıyla modern yöntemlerin uygulandığı tesisler inşa edilmiştir. Atıklar fiziki özelliğine göre gerektiğinde geri kazanılabilmekte veya

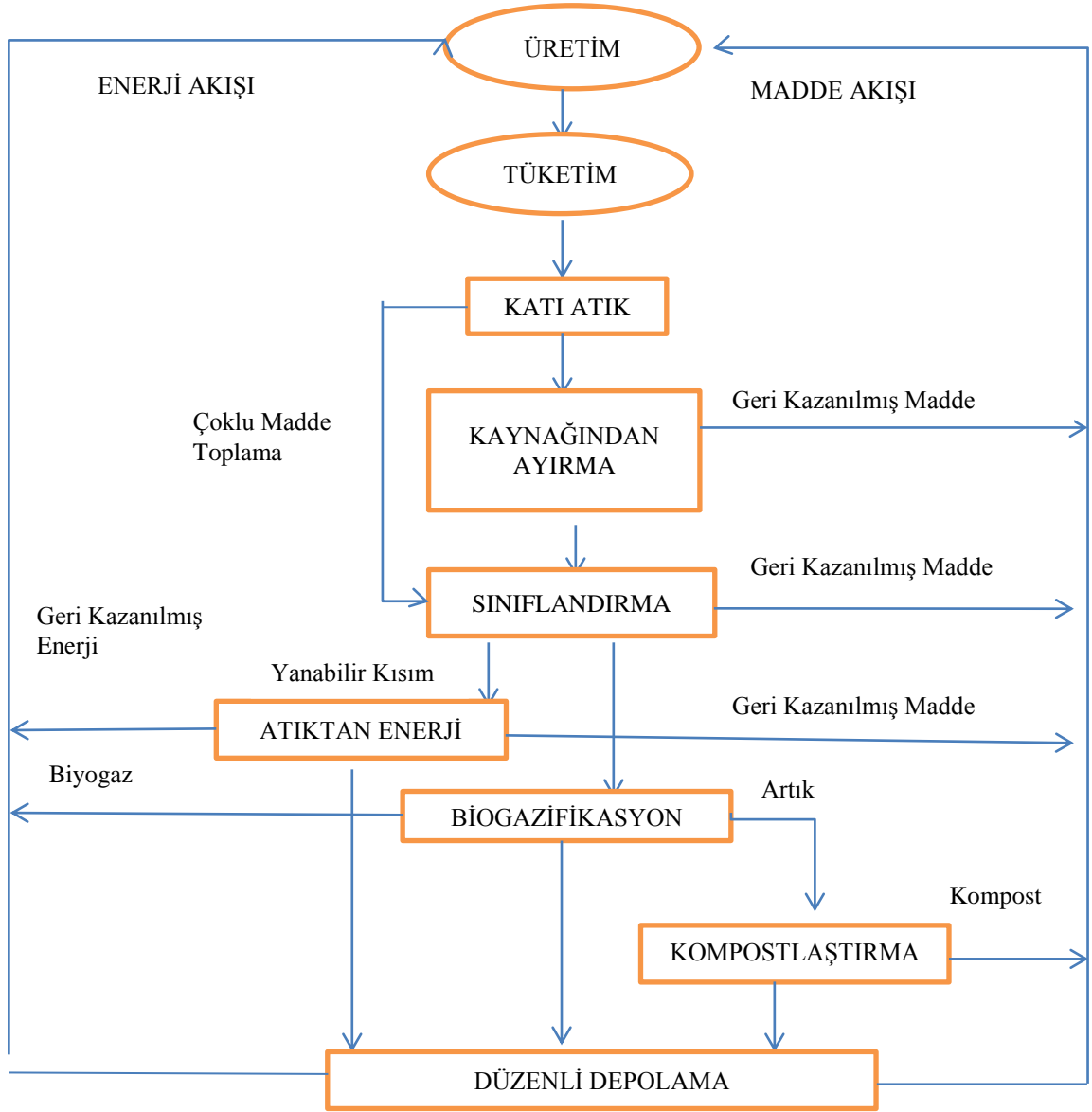
gaz atıklar gibi depolanması zor olduğu durumlarda ise zararı en aza indirilerek çevreye salınmaktadır[2].

Yerleşim biriminin nüfusu arttıkça katı atıktaki çeşitlilik ve birim atık miktarı çoğalmaktadır. Katı atıkların miktar ve özellikleri ülkeden ülkeye değiştiği gibi aynı ülkede bölgeden bölgeye hatta aynı şehirde semtten semte değişebilmektedir. Bu değişim gelir seviyesi ile tüketim ve kullanım alışkanlıklarına bağlıdır. İyi bir katı atık yönetimi ile bütün atıklar kontrol altına alınır. En ideal şartlarda planlanan ve işletilen entegre bir katı atık yönetim sisteminde hiçbir surette kontrolsüz katı atık oluşmaz.

Etkili bir katı atık yönetimi;

- Atık oluşumu,
- Kaynaktan sınıflandırma, biriktirme, ayıklama ve işleme
- Toplama,
- Transfer,
- Ayırma, işleme ve dönüştürme,
- Nihai bertaraf

olmak üzere başlıca altı unsuru içinde bulundurur. Bu unsurların her biri bağımsız olarak ele alınmalıdır. Sekil 2.1.'de üretimden nihai bertarafa kadar katı atık yönetim akım diyagramı verilmiştir[4].



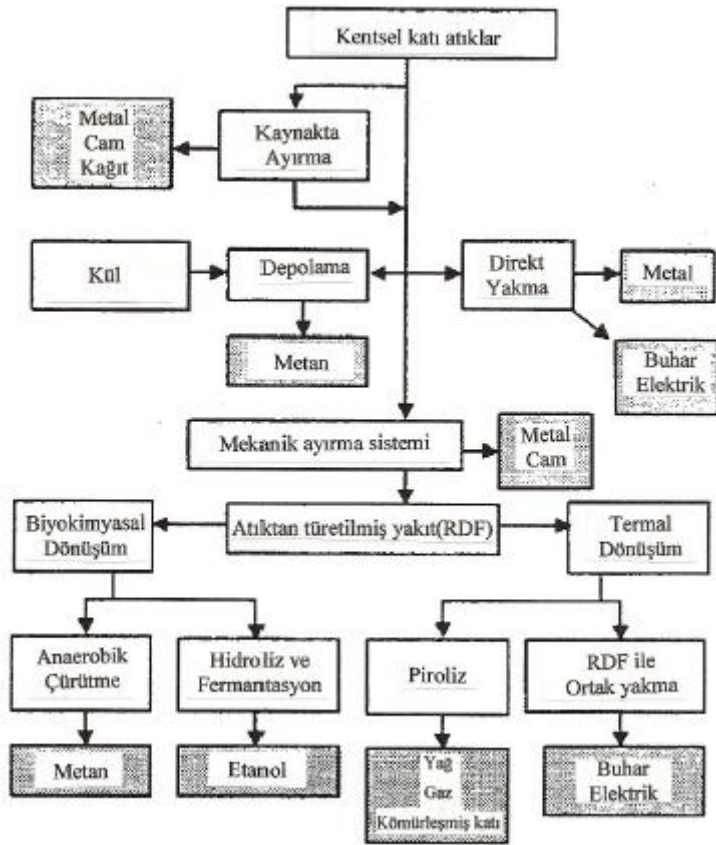
Şekil 1.1. Entegre katı atık yönetimi akım diyagramı[2].

Katı atıklar geçmişte sadece vahşi depolama ile bertaraf edilirken, nüfusun ve tüketimin artması, çevre kirliliği gibi değişen dünya koşulları sonucu daha etkin bertaraf yöntemleri araştırılmaya başlanmış ve atıkların enerji değerinin fark edilmesiyle, atıkların bertaraf edilirken aynı zamanda enerjisinden faydalanma fikri giderek yaygınlaşmıştır. Günümüzde gelişmiş ülkelerde kentsel katı atıklardan enerji üreten birçok tesis vardır. Kentsel katı atıklardan enerji elde etmek için bu tesislerde kullanılan teknolojiler şunlardır;

- Geri kazanma
- Düzenli depolama

- Termal dönüşüm teknolojileri
- Yakma
- Gazlaştırma
- Piroliz
- Biyolojik dönüşüm teknolojileri
- Aerobik kompostlaştırma
- Anaerobik kompostlaştırma[5]

prosesleridir[6]. Şekil 1.2.' de bu teknolojiler görülmektedir. Piroliz işlemi diğer işlemlere göre çöplere uygulanacak en kazançlı ve en güvenli yöntemdir.



Şekil 1.2. Kentsel katı atıklardan enerji elde etme teknolojileri[2].

1.3.2. Geri Kazanım

Gerek katı atıklardan kaynaklanan çevre kirliliği sorununun çözülmesinde, gerekse kaynakların ve doğanın kullanımında rasyonelliğin sağlanmasında, katı atıkların ekonomiye geri döndürülmeleri “Geri Kazanım” kavramını ortaya çıkarmıştır. Geri kazanım, geri kazanılacak atıkların bir hammadde gibi kullanılıp, sahip olduğu özellikler dikkate alınarak, değişik ürünlere ve enerjiye çevrilerek birden fazla kullanılmasıdır. Plastik, cam, metal, kâğıt, seramik, tekstil, kemik ve ahşap gibi malzemeler, depolama alanlarına gömülmek yerine ikincil hammadde olarak değerlendirilebilir. Bu şekilde hem endüstrinin hammadde ihtiyacı azaltılır, endüstriye ekonomik şekilde hammadde temin edilir, hem de hammadde üretimi için harcanan enerji, su vb. tüketimi azaltılır. Ayrıca bu atıkların yoğunluğu genellikle çok düşük olduğu için, büyük bir çöp hacmini oluştururlar. Değerlendirilebilir atıkların ekonomiye geri kazanılmasıyla, depolama sahalarına giden atık hacmi önemli mertebede azalır ve depolama sahalarının ömrü böylece uzatılır.

Evsel atıklarda bulunan değerlendirilebilir kuru atıklar genellikle aşağıdaki sınıflardan ibarettir:

- Cam ve seramik
- Kâğıt / karton
- Plastik (PET, PVC, PP/PE, LDPE), kauçuk
- Metal (Alüminyum, demir, pirinç alaşımları, bakır)
- Tekstil, deri
- Ahşap
- Kemik

Geri kazanma, geri kazanılabilecek maddelerin kaynaktan ayrılması, toplama sırasında ayırma ve merkezde ayırma yöntemlerinden birisiyle yapılabilir. Ancak geri kazanımın en etkin yolu kaynaktan ayırma sistemidir. Atıkların üretildiği yerde ayrı toplanıp, sonra bir ayırma tesisinde daha saf fraksiyonlara ayrılması en uygun yaklaşımdır. Ancak bazı yerlerde bu yaklaşım sosyo-ekonomik faktörlerden dolayı mümkün değildir. Bu

durumda, atıklar karışık toplanır, sonra bir ayırma tesisinde yas çöplerden ayrıştırıldıktan sonra fraksiyonlara ayrıştırılır[2].

1.3.3. Düzenli Depolama

Atıkların arazide depolanması atık bertaraf yöntemlerinin en eskisi ve en çok kullanılanıdır. Katı atıkların araziye gelişigüzel atılması, sızıntı suyu ve oluşan gazın kontrolünün yapılmaması vahşi depolama olarak tanımlanmaktadır. Maalesef katı atıkların arazide gelişigüzel depolanması, yani vahşi depolama bütün dünyada yaygın durumdadır.

Çevre ve insan sağlığı açısından çok sayıda olumsuzluklar taşıyan bu bertaraf şeklinin sakıncalarından bazıları şunlardır:

- Çöplerden çıkan kötü kokuların çevredekileri rahatsız etmesi,
- Çöplerin rüzgârla etrafa dağılarak görüntü kirliliğine sebep olması,
- Sinek, fare gibi zararlıların barınma ve üreme yeri olması,
- Çöplerden çıkan sızıntı sularının yeraltı ve yerüstü sularını kirletmesi,
- Çöplükte açığa çıkan metan gazından dolayı sık sık yangın çıkması ve metan gazının patlama riskini taşıması.

Düzenli depolama ise basit olarak katı atıkların, sızdırmazlığı sağlanmış büyük alanlara dökülmesi, sıkıştırılması ve üzerinin örtülerek tabii biyolojik reaktör haline getirilmesi olarak tanımlanabilir[4]. Düzenli depolamada sızıntı suyu, depolama alanı gaz emisyonları, çöplerin dağılımı ve koku kontrolünün kolaylaştırılması için sahanın mühendisliğinin yapılmış olması gerekmektedir. Genel olarak düzenli bir depolama sahasının mühendislik projeleri ve işletme uygulamaları aşağıdaki özellikleri kapsamaktadır;

- uygun saha seçimi, sahanın kaplanması, aktif gaz çıkarma araçlarının montajı, sızıntı suyu ve depolama alanı gaz yayılımının kontrol edilmesi;
- yüzey suyu, yeraltı suyu ve yağmur suyunun sahaya sızmasını en aza indirmeye yönelik mühendislik projesi;

- işletme kontrolünün kolaylaştırılması ve açıkta kalan atık yüzeyi en aza indirilerek çevresel etkilerin azaltılması yoluyla sızıntı suyunun azaltılması, sahanın kademe kademe doldurulması;
- stabilizasyonun en üst seviyede tutulması için depolama sahası içindeki eğimlerin kontrol altında tutulması;
- yağmur suyunun depolanan atıklara sızmasının, çöplerin rüzgârla savrulmasının, kemirgenlerin ve kuşların etkilerinin minimum seviyede tutulması için günlük toprak örtüsünün kullanılması;
- depolanan atığın içinde bulunan boşlukların en aza indirilmesi, aerobik ayrışmadan kaynaklanan yangın riskinin azaltılması, kemirgen istilasının minimum seviyede tutulması ve sahada farklı seviyelerde yerleşmelerin önlenmesi için sıkıştırma.

Düzenli depolama sahaları çeşitleri, depolanacak atıkların cinslerine ve tehlike potansiyellerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak, aşağıdaki depolama sahaları yaygın olarak kullanılmaktadır:

- Toprak, hafriyat ve yıkım artıkları için kullanılan depolama sahaları
- Evsel atık depolama sahaları (evsel atıklar, evsel nitelikli ticari ve endüstriyel atıklar)
- Tıbbi ve tehlikeli atıklar için kullanılan depolama sahaları

1.3.3.1. Düzenli Depolama Sahası Dizaynı ve İşletilmesi

Düzenli depolama sahası dizayn paketi her projede olduğu gibi planlardan, detaylı mühendislik projelerinden, dizayn raporundan ve maliyet hesaplamalarından oluşur. Dizayn aşamalarından bahsetmeden önce düzenli depolama prosesinde kullanılan bazı terimlerin tanımlamalarını yapmak gerekir.

Hücre (cell) :Hücre terimi bir işletme periyodunda (genellikle 1 gün) sahaya yerleştirilen malzemenin hacmini tanımlar. Bir hücre, depolanan katı atık ve üzerine dökülen günlük örtüden oluşur.

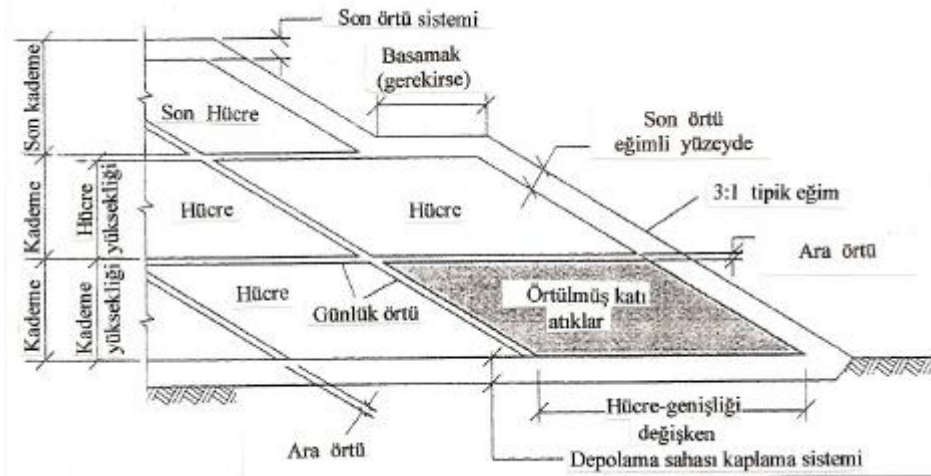
Günlük örtü (Daily cover): Günlük örtü genellikle doğal topraktan veya kompost gibi alternatif materyallerden oluşur ve her işletme periyodu sonunda alanın yüzeyine

dökülür. Günlük örtünün amacı atıkların savrulmasını kontrol etmek, fareler, sinekler ve diğer hastalık yapıcı unsurların alana giriş ve çıkışını önlemek ve işletme esnasında alana suyun girişini kontrol etmektir.

Kademe (lift): Bir kademe ise düzenli depolama sahasının aktif alanındaki hücrelerin üzerini örten tam bir katmandır. Tipik olarak depolama sahaları bir seri kademedan oluşur.

Basamak (bench): Basamaklar genellikle yüksekliği 15-25 metreyi aşacak sahalarda kullanılır. Yüzeysel suyu drenaj kanallarının ve depo gazı geri kazanım borularının yerleştirilmesi için sahanın eğim stabilitesinin sürdürülmesi gerekir ve bu da basamaklarla sağlanır.

Son örtü (final cover): Son örtü tüm depolama işlemi tamamlandıktan sonra bütün sahanın yüzeyine uygulanan örtü tabakasıdır. Son örtü yüzey drenajını yükseltecek, sızan suları önleyecek ve yüzey bitkilerini destekleyecek şekilde genellikle toprak ve/veya geomembran materyallerden oluşan birkaç tabakadan meydana gelir[2].



Şekil 1.3. Düzenli depolama sahası dizaynı[2].

Sızıntı suyu (leachate): Sahanın dibinde biriken sıvı sızıntı suyu olarak adlandırılır. Derin sahalarda sızıntı suyu sıklıkla orta noktalarda toplanır. Sızıntı suyu yağıştan sızan suların ve saha içindeki sulama suyunun bir sonucudur. Sızıntı suyu depolanmış atıkların çözünmesi sonucu ve depolama sahasında meydana gelen kimyasal ve

biyokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan çeşitli kimyasal bileşenler içerir.

Depo gazı (landfill gas): Depo gazı sahada oluşan gazların bir karışımıdır. Büyük kısmı kentsel katı atıkların organik kısımlarının anaerobik bozunması sonucu oluşan metan ve karbon dioksitten meydana gelir.

Kaplama (liner): Depolama sahası kaplamaları dipte ve alt seviyede kalan yan bölgelerde kullanılan doğal ve sentetik malzemelerdir. Kaplamalar genellikle sızıntı suyu ve depo gazının göçünü önleyecek şekilde dizayn edilmiş kil ve/veya geomembran malzemeden oluşan tabakalardan meydana gelir.

Depolama sahasının kapatılması (landfill closure): Bu terim doldurma işleri bittiğinde sahanın güvenli olacak şekilde kapatılması için yapılması gereken adımları tanımlar. Kapatma sonrası ise sahanın uzun dönem (30-50 yıl) izleme ve bakım aktiviteleri gerçekleştirilir[2].

1.3.4. Termal Bertaraf Teknikleri

Atıklara uygulanan termal bertaraf yöntemleri atıkların yüksek sıcaklıkta enerji ve diğer yan ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Burada temel amaç, atığın hacminin ve miktarının azaltılmasıdır. Yöntem sayesinde, katı atıkların depolanması için ihtiyaç duyulan alan azaltılırken, atık içerisinde bulunan ve işlem sonucu ortaya çıkan ısı kullanılarak enerji geri kazanımı sağlanmaktadır. Katı atıkların bertarafı amacıyla kullanılmakta olan termal yöntemleri üç ana başlık altında gruplandırmak mümkündür. En yaygın olarak kullanılan yöntem, atığın stokiometrik oksijen ihtiyacından fazla oksijen varlığında işlenmesi prensibine dayanan yakma yöntemidir. Evsel katı atık yakma amacıyla kurulmuş olan tesislerde ızgaralı sistemler ve akışkan yataklı fırınlar kullanılmaktadır. Iızgaralı sistemlerde atıklar bir ön işlemde geçirilmezken, akışkan yataklı sistemlerde belli tane boyutuna getirilmiş atıklar ve özellikle literatürde RDF olarak geçen atıktan türetilmiş yakıtlar bertaraf edilmektedir. Bir diğer yöntem, atığı tamamen oksijensiz ortamda termal bozunması prensibine dayanan piroliz yöntemidir. Piroliz yöntemiyle atıkların bertarafı sonucunda kok, katran, uçucu yağlar, yoğunlaşabilir hidrokarbonlar, su ve piroliz gazları (H_2 , CO, Hidrokarbonlar, H_2O , N_2) açığa çıkar. Temelde aynı prensibe dayanan gazifikasyon yönteminde ise, ortama bir miktar hava verilmekte; ancak ortamdaki oksijen miktarını stokiometrik oranın altında olması sağlanmaktadır[2]. Atık bertarafı amacıyla yaygın olarak kullanılan bu üç

tekniklerin yanında, özellikle Japonya ve Avrupa'da üzerinde çalışılan plazma gazifikasyon gibi yeni teknikler de kullanılmaya başlanmıştır. Yakma, piroliz ve gazifikasyon yöntemlerinin temel nitelikleri Çizelge 1.1.'de verilmiştir[3].

Çizelge 1.1. Termal Bertaraf Yöntemleri Tipik Reaksiyon Koşulları ve Ürünler.

	Yakma	Piroliz	Gazifikasyon
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	800 – 1450	250 - 700	500 – 1600
Yanma Odası Basıncı (bar)	1	1	1-45
Ortam	Hava	İnert - Azot	O ₂ , H ₂ O
Stokiyometrik Hava Oranı	> 1	0	< 1
Gaz Halindeki Ürünler	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂	H ₂ , CO, H ₂ O, N ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, N ₂
Katı Haldeki Ürünler	Kül, Cüruf	Kül, Kömür	Cüruf, Kül
Sıvı Haldeki Ürünler		Piroliz Yağı, Su	

1.4. TERMAL DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ

Üçüncü bin yılın başlangıcı petrol fiyatlarındaki artışla doğru orantılı olarak, fosil yakıtlara talep olarak karakterize edilmiştir. Aynı zamanda, insan sağlığı ve iklim üzerinde çevre kirliliği etkisiyle çeşitli çevresel felaketler arttı. Bu koşullar güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biokütle ve katı atıklar olmak üzere yenilenebilir enerjiye teşvik oluşturdu[3].

Yeni kentsel katı atık yönetim stratejileri seçme, geri dönüşüm ve enerji geri kazanımı ilkelerine dayalıdır. Kentsel katı atıklardan enerji geri kazanımı için yenilikçi teknolojilerdeki gelişim, çevre kirliliği ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılmasına katkıda bulunabilir[3]. Kentsel katı atıklardan enerji kazanımı için alternatif seçenekler yakma, piroliz ve gazlaştırmadır. Yakma, kentsel katı atık hidrokarbon içeriğinin yüksek sıcaklıkta baca gazı haline dönüştürüldüğü tahrip edici işlemdir, oysa piroliz ve gazlaştırma bu içerikleri, yakıtlar, yeni malzemeler ve aynı zamanda, monomerler olarak kullanılabilen diğer hidrokarbonlar haline dönüştürür[3].

Yaşanabilir alanların sınırlı olması sebebiyle Dünya'da katı atık bertarafında termal yöntemleri en çok kullanan ülke Japonya'dır. Üretilen yaklaşık 50 milyon ton atığın %77 si sayısı 1300'ü aşan tesiste yakılmaktadır. Avrupa Birliği üyesi ülkelerde ise durum biraz daha farklıdır. Katı atık bertarafında mevcut durumda en çok tercih edilen yöntem düzenli depolama ise de; Atık Yakma Direktifinde (Waste Incineration Directive, 2000/76/EC) belirlenen şartların sağlanması amacıyla depolama dışındaki bertaraf yöntemlerinin kullanımı her geçen gün artmaktadır[4].

Günümüzde Avrupa Birliği üyesi ülkelerde 400'e yakın katı atık yakma tesisinde her yıl 59 milyon ton evsel katı atık termal yollarla bertaraf edilmektedir. Bu tesislerde yılda 7 milyon evin ihtiyacı olan 23 milyon GW-saat elektrik enerjisi üretilmektedir. Bunun yanında, üretilen 58 milyon GW-saatlik ısı enerjisi ile 13 milyon konutun ısı ihtiyacı karşılanmaktadır. ABD de ise evsel atıkların yakılarak bertaraf edildiği 87 adet atık yakma tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerde yılda 30 milyon tona yakın atık bertaraf edilirken 15 milyon GW-saat enerji üretimi gerçekleştirilmektedir[5].

1.4.1. Yakma

Kentsel katı atıklar hacim azaltılması, stabilizasyon, patojen mikroorganizma giderimi

ve enerji elde etmek amacı ile yakılırlar[4]. Yakma teknolojisinin en büyük avantajı ağırlıkça %75, hacimce %90 azalma sağlamasıdır. Dezavantajı ise yakma sonucu oluşan baca gazı emisyonlarının hava kirliliğine neden olmasıdır. Baca gazı arıtma sistemleri de maliyeti oldukça yükseltmektedir. Bu yöntem özellikle, düzenli depolama alanı kurmak için uygun alanı bulunmayan ülkelerde tercih edilmektedir. Baca gazı emisyonları ve değerlendirilebilir atıkların malzeme olarak geri kazanılmasının mümkün olduğu durumlarda atıkların yakılarak bertarafı kamuoyu tarafından yakın geçmişte çevre bilinci gelişmiş birçok ülkede - özellikle planlanan yakma tesislerinin çevresinde yaşayanlar tarafından- protesto edilmiştir. Ancak günümüzde gelişen baca gazı arıtma teknolojileri (özellikle dioksin ve furan türevlerinin azaltılması), artan bilinç ve yaygınlaşan entegre katı atık yönetimlerini devreye girmesi ile kamuoyunun bu konulardaki muhalefeti giderek azalmıştır. Başlıca amacı depolama ile uzaklaştırılacak atık miktarının azaltılması olan yakma yöntemi ile katı atıklar hacimce % 80-90, ağırlık bakımından % 75-80 oranında azaltılabilmektedir. Proses sonucunda ısı enerjisi, inert gaz ve kül oluşur. Net enerji üretimi atığın bileşimine, yoğunluğuna, nem oranına ve atık içerisindeki inert maddelere bağlıdır. Yakma yöntemi ile organik maddenin ısı içeriği % 65-80 oranında sıcak hava, buhar ve sıcak suya dönüştürülebilir. Tipik bir evsel katı atık yakma tesisinde yürütülen faaliyetler sırasıyla şöyledir:

- Atık kabul ve geçici depolama,
- Atıkların gerekiyorsa ön işlemden geçirilmesi ve yakılması,
- Yanma sonucu ortaya çıkan ısının faydalı kullanımı,
- Yanma sonucu ortaya çıkan kirletici gazların arıtımı,
- Yanma sonucu ortaya çıkan katı artıkların bertarafı.

Avrupa'da son 20 yılda bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları neticesinde atık yakma sistemlerinde büyük ilerleme sağlanmıştır. Evsel katı atıkların bertarafı için kullanılan sistemlerin büyük bir çoğunluğu ızgaralı sistemlerdir. Bu sistemler uzun süreli kullanım tecrübesi ve proses güvencesi sağlamaları açısından evsel katı atık bertarafında diğer sistemlere nazaran daha çok tercih edilmektedirler[2,4-6].

Atık yakma tesislerinde yer alan birimlerin her biri yukarıda sıralanan farklı görevlerin yerine getirildiği üniteler olup; bu ünitelerin faaliyetleri sonucunda farklı türde atıklar

ortaya çıkmaktadır. Tesiste oluşan en yüksek miktardaki atık; yakma ünitesinde oluşan taban külüdür. Giren atığın yaklaşık ağırlıkça %15-20' si oranında taban külü oluşmaktadır. Isıl geri kazanma ve baca gazı arıtma sisteminde taban külüne oranla daha az miktarda, giren atığın yaklaşık %5' i kadar, uçucu kül oluşmaktadır. Atıkların depolandığı bölümde, küllerin soğutulması işlemi sonucunda ve baca gazı arıtma sisteminden atık su çıkışı söz konusudur. Tesiste oluşan tüm bu atık ve artıklar, Avrupa Birliği tarafından yayımlanan Atık Yakma Direktifinde (Waste Incineration Directive, 2000/76/EC) belirlenen limitlerin altında olacak şekilde işlem görmektedir.

Atık yakma sistemlerinin kurulum aşamasında ve işletilmesi esnasında dikkate alınması gereken en önemli husus atığın yanma özellikleridir. Yanma özelliklerinin tespitinde kullanılan temel parametre, atığın yakılması sonucu ortaya çıkacak enerji miktarını ifade eden kalorifik değerdir. Bu değer üst ısıl değer (brüt kalorifik değer) ve alt ısıl değer (net kalorifik değer) şeklinde ifade edilir. Üst ısıl değer atığın kuru maddesinin vereceği enerji miktarıdır. Analiz kolaylığı açısından üst ısıl değer ile çalışılır ve daha sonra atığın su içeriğinden yararlanılarak hesaplama yolu ile alt ısıl değer bulunur.

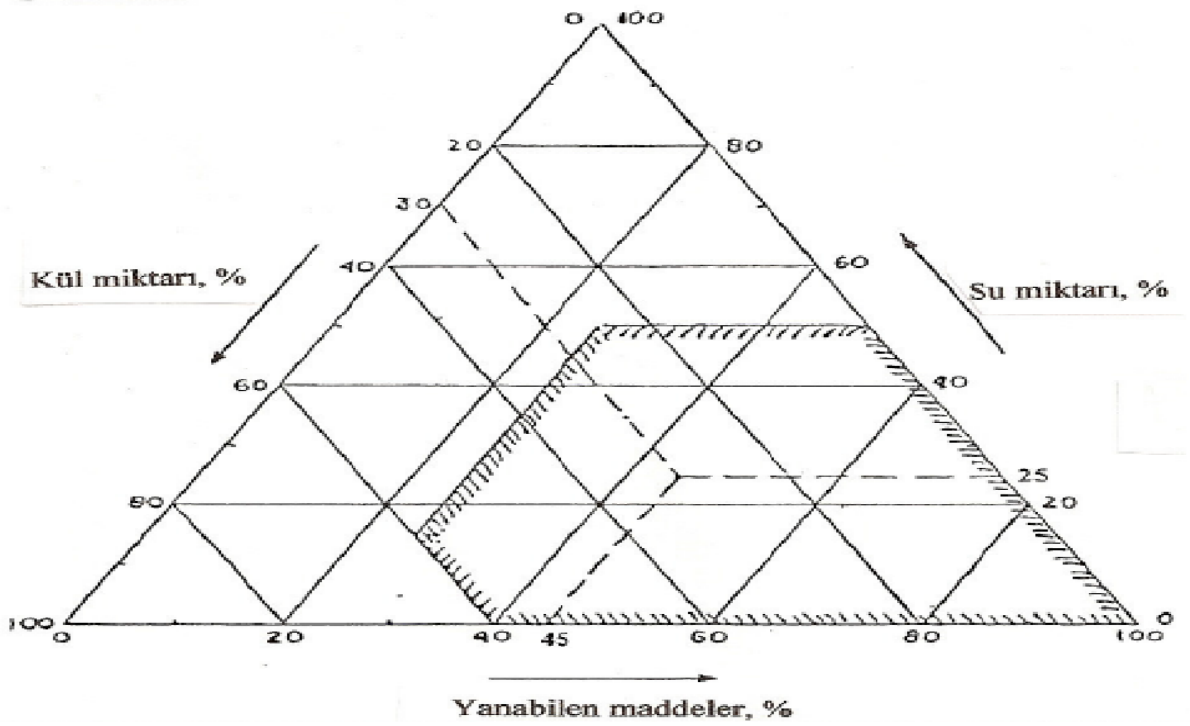
Yakma sistemlerinin işletim maliyeti açısından akılcı olabilmesi için atığın yakılması neticesinde ortaya çıkan ısının, tüm sistemin enerji ihtiyacından daha fazla olması gerekmektedir. Bu da atık içerisindeki yanabilir kısmın kalorifik değerinin belirli bir değerin üzerinde olması ile sağlanmaktadır.

Yakma sistemlerinde atık kütlelerinde bulunan suyun buharlaşarak uzaklaşabilmesi için öncelikle tüm atığın suyun buharlaşma sıcaklığına getirilmesi gerekir. Kalan kuru maddeye verilen ısı enerjisi ile tutuşma temin edildikten sonra kuru maddenin organik fraksiyonu yanarak enerji açığa çıkartır.

1.4.1.1. Atığın Yanabilirliği

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. Atığın içerdiği organik atık miktarı, kül ve nem değerleri temelinde, Tanner diyagramı atığın yanabilirliği konusunda bir fikir verebilir. Diyagrama göre taralı alan içinde kalan atık yardımcı yakıtlara gerek duymadan yanabilir. Nem ve kül yönünden

zengin olan atıklar bu sınırın dışında kalırlar[2].



Şekil 1.4. Tanner diyagramı[2].

Atığın kalorifik değerinin belirlenmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler atığın fiziksel, elementel ve endüstriyel analizlerini temel alır.

Fiziksel Analiz: Literatürde fiziksel analiz kullanarak atığın kalorifik değerinin belirlenmesi için çeşitli modeller mevcuttur. Bu modellerden birkaçı Çizelge 1.2.' de belirtilmiştir[2].

Çizelge 1.2. Bazı Fiziksel Analiz Modelleri.

Model	Birim	Referans
$HHV = 88,2 R + 40,5 (G + P) - 6W$	kcal/kg	Abu - Qudais (2000)
$HHV = 49R + 22,5 (G + P) - 3,3W$	Btu/lb	Ali Khan (1991)
$HHV = 1238 + 15,6R + 4,4P + 2,7G - 20,7W$	Btu/lb	Liu J (1996)

HHV: Net kalorifik değer

P: Kâğıt (% kuru ağırlık)

R: plastik (% kuru ağırlık)

W: Su (% kuru ağırlık)

G: organik atık (% kuru ağırlık)

Eğer atığın bileşimi biliniyorsa, atıktaki her bir bileşenin ısı değerleri kullanılarak daha kesin bir kalorifik değer hesaplanabilir. Çizelge 1.3.' de kentsel katı atık bileşenlerinin ısı değerleri görölmektedir[2].

Çizelge 1.3. Kentsel Katı Atık Bileşenlerinin Isıl Değerleri.

Bileşen	Isıl değer, kcal/kg kuru ağırlık	Bileşen	Isıl değer, kcal/kg kuru ağırlık
Yiyecek atıkları	1111	Deri	4167
Kâğıt	4000	Bahçe atıkları	1556
Karton	3889	Tahta	4445
Plastik	7778	Cam	33
Tekstil	4167	Metaller	167
Lastik	5556	Kül	1667

Elementel Analiz: Elementel analizde kullanılan en yaygın metot orijinali kömürün ısı değerinin belirlenmesi için geliştirilen Du Long eşitliğidir[24].

$$HHV = 145C + 610 \left(H_2 - \frac{1}{8}O \right) + 40S + 10N \text{ Btu/lb} \quad (1,1)$$

HHV: net kalorifik değer

O: oksijen (% kuru ağırlık)

C: karbon (% kuru ağırlık)

S: sülfür (% kuru ağırlık)

H: hidrojen (% kuru ağırlık)

N: azot (% kuru ağırlık)

Du Long eşitliği dışında bu analizi temel alan farklı iki eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$HHV = 81(C - 3 * O/8) + 57 * 3 * O/8 + 345(H - O/16) + 25S - 6(9H + W) \text{ Kcal/kg(Steuer Eşitliği)} \quad (1,2)$$

$$HHV = 144C + 672H + 6,2O + 41,4S - 10,8N \text{ Btu/lb} \quad (1,3)$$

Elementel analiz ASTM tarafından yayınlanan standart metotlara göre yapılır. Karbon ve hidrojen, yakıt numunelerinin bir tüp fırında yakılmasıyla ölçülür, oluşan su ve CO₂ 'de tutularak analizi yapılır.

Endüstriyel Analiz: Endüstriyel analizde yakıtın uçucu madde ve sabit karbon olmak üzere iki bileşeni olduğu kabul edilir. Uçucuların miktarı yakıt örneğinin 600 - 800 derece gibi yüksek sıcaklıklarda yakılmasıyla kaybedilen ağırlıktan tahmin edilir, sabit karbon miktarı ise numunenin 950 derecede yakılmasıyla meydana gelen ağırlık kaybı sonucu belirlenir. Atığın kalorifik değerini belirlemek için en çok kullanılan endüstriyel analiz eşitlikleri şunlardır:

$$HHV = 45V - 6W \text{ kcal/kg Geleneksel} \quad (1,4)$$

$$HHV = 44,75V - 5,85W + 21,2 \text{ kcal/kg Bento} \quad (1,5)$$

HHV: net kalorifik değer

V: uçucular (% ağırlık)

W: su (% ağırlık)

1.4.1.2. Yakma Sistemleri

Kentsel katı atıkları yakma sistemleri ön arıtma metodolojisine göre ikiye ayrılır. Bunlar;

- işlenmemiş katı atık yakma sistemleri (mass burning)

- işlenmiş katı atık yakma sistemleri (RDF burning) [5]

1.4.1.3. İşlenmemiş Katı Atık Yakma Sistemleri

Atıkların herhangi bir ön proses uygulanmadan yakılması, dünyada en yaygın olan kentsel katı atıklardan enerji üretme teknolojisidir. İşlenmemiş katı atık yakma sistemlerinin başlıca bileşenleri aşağıda sıralanmıştır:

1. Atık kabulü
2. Atık ön şartlandırma (ayırma, parçalama)
3. Temiz hava ilâvesi ile kurutma ve fırında yakma, enerji üretimi
4. Cürufların uzaklaştırılması, gerektiğinde cüruf yıkama
5. Cüruf şartlandırma: Metal (Fe) giderme, elek ile sınıflandırma, kaba fraksiyonun parçalanması
6. Yakma fırınının üst kısmında kullanılmış (ikincil) hava ilavesi ile baca gazlarının ve tozların yakılması
7. Gaz soğutma
8. Baca gazının arıtılması
9. İleri gaz temizleme
10. Temizlenmiş baca gazının alıcı ortama (havaya) deşarj edilmesi
11. Atık su arıtma
12. Enerji değerlendirme (elektrik üretimi, buhar kullanımı)[4,7].

Bu teknolojiye işlenmemiş katı atık direkt olarak fırında yakılır. Başlıca ürün buhardır. Buhar direkt kullanılabilir veya elektriğe, sıcak suya, soğutma suyuna dönüştürülerek kullanılır. Bu teknoloji birçok endüstriyel uygulamada yıllardır kullanılmaktadır, kamu sektöründeki kömür yakma tesisleri ilk verimli kullanım örnekleridir. Atık tesise getirildiğinde tartılma, kontrol, örnek alma ve analiz gibi bir takım işlemlerden geçer. Sonuçta atık kabul veya reddedilir. Atığın kabul aşamasından sonra atıklar depoya

boşaltılırlar. Buradan bir kırıcıya beslenirler ve boyutları küçültülür. Depolama haznesinin temel fonksiyonları sürekli işletme sağlaması ve atığın karışması sonucu kalorifik değerinin dengelenmesidir. Depolama haznesinde ateş önleyici bir eleman olmalıdır. Ayrıca kokunun etrafa yayılmaması için tüm alan düşük basınçta olmalıdır. Depolama haznesinden atık kısaçlı vinçle fırına beslenir, vinç atığın karışmasını da sağlar. Kapasitesi genelde 1-4 m³ arasında değişir. Vinç atığı fırına bir doldurma kasasından besler. Kasa kaba parçaların geçebileceği genişlikte olmalıdır. Kasa yoluyla büyük miktarlarda havanın fırına girmesini engellemek için kasa uzun olmalıdır. Yanmanın kasada olmasını engellemek için, alt kısım suyla soğutulur ve içine pülverizatörler yerleştirilir. Hidrolik veya zincirli bir silindir atığı yavaşça fırına besler. Atığın yoğunluğu depolama ve fırına besleme esnasında değişir.

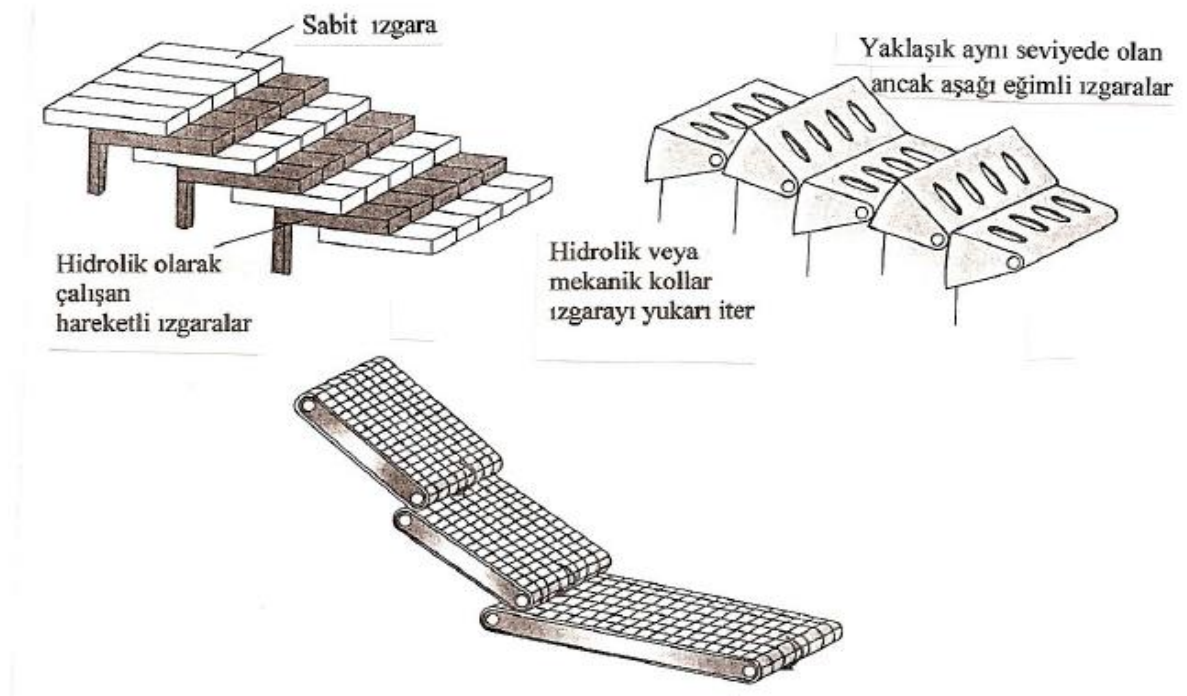
- Depolama haznesine boşaltılırken 0,15 – 0,25 ton/m³
- Depolama haznesine yerleştirildikten sonra 0,30 – 0,40 ton/ m³
- Vinçte 0,40 – 0,50 ton/m³
- Fırın besleme kasasında 0,25 – 0,35 ton/ m³

Yanma prosesinin kalbi yanmanın meydana geldiği odadır. Birçok birimde atık yanma odasında hareket eden ızgaralarla ilerler ve bu ızgaraların dizaynı ve işletmesi tüm prosesin başarı veya başarısızlığını belirler. Izgara fırınları, evsel atık için en yaygın fırın tipidir. Bunların uygulama alanları oldukça geniştir. Hem kapasitesi < 1 ton/saatten daha düşük olan tesislerde, hem de 50 ton/saatten daha büyük tesislerde ızgara fırınları kullanılmaktadır. Yanma, fırının içinde temel olarak ızgarada gazlar içinse ızgaranın üzerinde yanma odasında gerçekleşir. Bu devamlı bir prosestir, atıklar ızgaranın üzerinde akmaktadırlar. Akmanın gerçekleşmesi;

- Izgaranın eğimli (30°) ve
- Hareketli olması anlamına gelir.

Izgaranın hareketi atığın karışmasını ve homojen bir yanma meydana gelmesini sağlar. Bunu gerçekleştirmek için farklı ızgara sistemleri tasarlanmıştır. Izgaranın açıklıklarından birincil hava atığın içine nüfuz eder. Birincil hava yanmada ızgaraların soğutulmasına da yardım eder. Birincil havanın kontrolü yanma odasındaki istenen

sıcaklığı sağlamakta en önemli değişkendir. Yakıcıların çoğu 980 – 1090 derece işletme sıcaklığına sahiptir, bu sıcaklık aralığında iyi yanma sağlanabilir ve kokular elimine edilebilir, ayrıca refrakter malzemenin korunması açısından da uygun bir sıcaklıktır[16,24]. Yanma odasındaki sıcaklık başarılı bir işletme için kritik değişkendir. Eğer çok düşük olursa, 770 derecenin altında, plastiklerin büyük kısmı yanmaz. 1090 derecenin üzerindeyse fırındaki refraktörler ısıyı tutamaz. Fazla hava miktarı arttıkça, sıcaklık düşer. Stokiyometrik hava miktarlarında sıcaklık istenmeyen seviyelere yükselir. Yanma odasında sıcaklığı 1090 derecede tutmak için %100 hava fazlası gereklidir[9]. Farklı ızgara tasarımları Şekil 1.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Farklı ızgara tasarımları[2].

Yanma odası modifikasyonlarından biri de döner fırındır. Bu fırınlarda atık kapalı bir döner çelik fırında yakılır, iç tarafı ateş geçirmeyen kayalarla kaplanmıştır. Dönme hızı dakikada birkaç turdur. Yanma havanın karşıt akısıyla meydana gelmektedir. Dönme hareketi sebebiyle atık devamlı karışmaktadır. Yanma hızı dönme hızındaki değişimle kontrol edilebilir. Döner fırınlar en iyi türbülansı sağlayan ızgara sistemidir ve böylece yanmanın hızı ve tamamlama derecesi artar. Fırının duvarları modern yakıcılarda içinde su sirkülasyonu olan metal tüplerle kaplıdır. Su duvarı daha sonra boylerin veya ısı geri kazanım sisteminin bir parçası olur. Su boruları yanma odasını, ısıyı suya transfer

ederek korurlar.

1.4.1.4. İşlenmiş Katı Atık Yakma Tesisleri

İşlenmiş katı atığın (RDF: Refuse Derived Fuel) bir yakıt olarak islenmemiş katı atığa oranla avantajları vardır. Başlıca faydaları daha yüksek ve sabit kalorifik değer, fiziksel – kimyasal bileşimin homojen olması, transferinin daha kolay olması, yanma esnasında daha az hava fazlası gerektirmesi ve baca gazı emisyonlarının daha az olmasıdır. RDF yüksek kalite standartları nedeniyle birçok yakma sisteminde yardımcı yakıt olarak kullanılabilir. Katı atığın islenip RDF haline gelmesi için bir dizi işlem uygulamak gerekir. Bir RDF üretim prosesi istenmeyen bileşenleri ayırmak ve daha önce belirlenen özelliklerde RDF üretmek için peş peşe sıralanmış birkaç istasyondan oluşur. RDF üretim prosesi genellikle sırasıyla ekleme, parçalama, boyut küçültme, sınıflandırma, ayırma, kurutma ve yoğunlaştırma aşamalarından oluşur. Ekipmanların tipi, sayısı ve pozisyonu ağırlıklı olarak kütle dengesini ve oluşan ürünün kalitesini etkiler[3].

RDF sistemde yanmadan önce yanmayan maddeler uzaklaştırılır ve atığın boyutu küçültülür. Böylece daha homojen ve daha yüksek ısı değere sahip bir yakıt elde edilir. RDF tesisinin avantajı ısı değerin daha üniform olması ve böylece yanma için gerekli fazla hava miktarının azalmasıdır. Oksijenin yetersiz olması korozyona yol açar, bu yüzden yanma havasının miktarı önemlidir. RDF sistemleri için fazla hava yaklaşık %50, direkt yanma içinse maddeler arasındaki yakıt değerinin geniş aralıklarda değişmesi sebebiyle %100'dür. Aynı miktarda yakıt direkt yakma tesisinde daha çok havaya ve daha geniş hava kirliliği kontrol sistemlerine gerek duyar. Çizelge 1.4.' te işlenmiş ve işlenmemiş katı atık yakma tesisleri karşılaştırılmıştır[2].

Çizelge 1.4. İşlenmiş ve işlenmemiş katı atık yakma tesislerinin karşılaştırılması.

	İşlenmemiş katı atık yakma tesisi	İşlenmiş katı atık yakma tesisi
Kapasite (ton/gün)	50-3200	300-500
İşletme verimi (kWh/ton)	450-580	550-600

RDF yakma sistemlerinden akışkan yataklı yakıcılarda çıkan külün kalitesi daha iyidir ve baca gazında daha az kirletici madde vardır. RDF' nin direkt yakmaya karşı bir avantajı da yakıtın pelletler halinde geniş depolama konteynırlarında

depolanabilmesidir, ihtiyaç duyulduğu kadar yakılır. RDF yakıcılarında, RDF tipik olarak otomatik bir ızgaranın üzerinde yanar. Izgara RDF' nin yanabileceği bir platform sağlar ve türbülans ve üniform bir yanmaya yardımcı olan birincil havanın girişini sağlar. En iyi sonuçlar RDF için özel olarak tasarlanmış yakma sistemlerinden elde edilir ancak bazı kömür yakan boylerler RDF veya RDF/kömür karışımını başarıyla yakacak şekilde modifiye edilir.

1.4.2. Dünyadaki Yakma Teknolojileri

1.4.2.1. Danimarka

Katı atık yakma teknolojisi, Danimarka'da 30 yıldan beri uygulanmakta ve geliştirilmektedir. Ülkede bulunan toplam 32 yakma tesisinin hepsinde yakmadan kaynaklanan ısı enerjisi değerlendirilmektedir. 1995 yılında, üretilen cürufun yaklaşık % 65 'i inşaat işlerinde kullanılmak üzere geri kazanılmıştır. Yakma kapasiteleri, oluşan yakılabilir atık miktarı (toplam üretilen atıkların %25' i) için yeterlidir. Yakma kapasitelerinin daha iyi değerlendirilmesi için düzenli depolamaya yüksek vergiler konmuştur[5].

1.4.2.2. Belçika (Felemenk Bölgesi)

Belçika'daki yakma kapasitesi, toplam yakılabilir atık miktarını göz önünde bulundurularak planlanmaktadır. Yerel halk genellikle, yeni yakma tesislerin kurulmasına karşı çıkmaktadır. Atıkların ayrı toplanması, azaltılması ve geri kazanılması sonucunda, yakılacak atık miktarı önemli mertebede azalmaktadır. Bundan dolayı, Drogenbos'ta planlanan bir yakma tesisi iptal edilmiştir. Tüm katı atık yakma tesislerinin, 2000 yılına kadar enerji değerlendirerek çalışması hedeflenmektedir. Yakma fiyatları yaklaşık 120 Euro/ ton ham atıktır. 2000 yılında, düzenli depolamanın yasaklanması öngörülmektedir. Yeni atık strateji planı, tüm yakma tesisleri için aynı emisyon standartlarını öngörmektedir[5].

1.4.2.3. Almanya

Yakılabilir evsel katı atık için bir kapasite fazlası vardır. İlgili yönetmeliğe göre, 2005 yılından itibaren, tüm belediyeler ve belediye birlikleri, geri kazanılamayan atıkları yakmak zorunda olacaktır. Ülkede 51 yakma tesisi bulunmaktadır. Bunların hepsi enerji değerlendirerek çalışmaktadır. Kapasitenin tümü değerlendirilmemektedir. Almanya'daki toplam kapasite 12 milyon t/yılken, yılda yaklaşık 7 - 8 milyon ton atık

yakılmaktadır[5].

1.4.2.4. Hollanda

Yakın geçmişte birkaç büyük kapasiteli yakma tesisi işletmeye alınmasına rağmen, hâlâ bir kapasite eksiği var. Bunun sebebi, geri dönüşüm oranındaki düşüşte aranmalıdır. Yakılabilir atıkların bir kısmı, düzenli depolama sahalarına gitmektedir. Buna rağmen, bazı yakma tesisleri tam kapasite ile çalışmayıp, atık ithal etmek zorundadır. Yakın gelecekte bu durumun dengelenmesi beklenmektedir. Yakma bedelleri 120 - 160 Euro /t arasında değişmektedir. Tüm yakma tesisleri, enerji değerlendirerek çalışmaktadır. 1996 yılında, hükümet değerlendirilebilir veya yakılabilir bazı atıklar için depolamayı yasaklamıştır. Bu yasağın tüm yakılabilir atıklara uygulanması planlanmaktadır[5].

1.4.2.5. Avusturya

Ülkede üç adet evsel katı atık yakma tesisi bulunmakta, bunların hepsi enerji değerlendirerek çalışmaktadırlar. Tesislerin toplam kapasitesi, 520 000 t/yıl olup, toplam üretilen evsel atıkların % 21' i kadardır. Mevcut kapasite, yakılabilir tüm atıklar için yeterli değildir. Umweltbundesamt (Avusturya Çevre Kurumu), gerekli kapasiteyi 1 milyon ton/yıl olarak tespit etmiştir. Ancak, bu rakama kompostlaştırma tesisleri de dâhildir. Yakın gelecekte, toplam kapasitesi 800 000 t/yıl olan 6 adet tesis inşa edilecektir. Bu tesisler, hem evsel, hem de endüstriyel atık yakacaktır. Avusturya'daki düzenli depolama bedelleri oldukça yüksektir (85-220 Euro/t), özellikle yakma artıkları için (130 Euro/t). 2004 yılından itibaren, önceden yakma, kompostlaştırma veya geri dönüşüme uğramayan atıkların düzenli depolamaya gönderilmesi yasaklanacaktır[5].

1.4.2.6. Fransa

Evsel atıklar için 228 yakma tesisi bulunmaktadır. Yılda üretilen evsel katı atık miktarı yaklaşık 20 000 000 t olup, bunun 8 milyonu yakılmaktadır. Yakılan atıkların üçte biri enerji değerlendirmeden yakılmaktadır. Bölgesel planların çoğunda, 2002 yılına kadar katı atık yönetim payındaki yakma oranının % 57' ye kadar yükseltilmesi öngörülmektedir. Mevcut tesisler arasında, 77 adet teknoloji eskiliğinden ve yönetmelikteki standartlara göre uyarlanamamalarından dolayı kapatılacaktır. 55 tesis, geliştirilecek ve kapasiteleri arttırılacaktır. 2002 yılında, kapasitesi 3 t/saatten fazla olan ve enerji değerlendirme ile çalışan 134 tesis işletmede olacağı öngörülmektedir. Ancak, kamu direnişinden dolayı, modernizasyon ve genişletme çalışmaları beklendiği kadar hızlı ilerlememektedir. 1993 yılında 1995 için % 20'lik bir ilerleme öngörülmüşken,

ancak % 5'lik bir kapasite artışı kaydedilebilmiştir[5].

Yakma (60-100 EURO/t) ve depolama (40-60 EURO/t) bedelleri, diğer AB ülkelerine göre biraz daha düşüktür. Özellikle yakma artıkları için uygulanan depolama bedelleri (25 - 40 Euro/t) diğer AB üyelerine göre çok daha aşağı seviyede seyreder.

1992' de belirlenen ulusal stratejinin ana hedefi, 2002 yılına kadar depolamayı başka hiç bir şekilde değerlendirilemeyen atıklara sınırlamaktır. Ruhsatsız işletilen birçok çöplük kapatılmıştır; ruhsatlı çalıştırılanlar arasında ise önemli bir kısmının kapasitesi dolmuş veya dolmaktadır. Depolama oranının, 2002 yılına kadar % 58' den % 10' a indirilmesi öngörülmektedir. Ulusal stratejinin diğer önemli bir hedefi ise, her ilin özerkliğini sağlayacak kapasitede uygun KAY tesislerinin bulundurulmasıdır. Bu şekilde aynı zamanda nakliye giderlerinin de azaltılabileceği düşünülmektedir[5].

1.4.2.7. İtalya

Toplam 52 katı atık yakma tesisinin yarısı enerji değerlendirerek çalışmaktadır. Evsel atıkların sadece % 7' si (1 800 000 t/yıl) yakılmaktadır. Önümüzdeki yıllarda, yakma tesisi sayısının artması beklenmektedir. Şu an inşaat aşamasında olan yakma tesislerinin kapasitesi yaklaşık 1 500 000 t/yıl'dır. Yakma bedeli, Fransa'ya göre biraz daha yüksektir (75-120 EURO/t). Enerji satış fiyatları oldukça yüksek (0,14 EURO/kWh) olmasının bir sebebi, enerji değerlendirmeyi teşvik etmek amacıyla sübvansede edilmesidir. Hâlâ KAY' ın % 90' ını oluşturan düzenli depolama oranını azaltıp, katı atık yakma ve enerji kazanma teknolojisine daha fazla ağırlık verilmesi hedeflenmektedir. Bundan dolayı, hâlâ oldukça düşük olan düzenli depolama fiyatlarının (yaklaşık 21 Euro/t) artması beklenmektedir[5].

Atık nakliyatını azaltmak amacıyla, 1 Ocak 1999' dan beri atıkların en yakın tesiste işlenmesi zorunludur. Çimento fabrikaları, termik santraller, mevcut ve planlanan katı atık yakma tesislerindeki toplam kapasitenin yakın gelecekte ikiye katlanması beklenmektedir[5].

1.4.2.8. Portekiz

Portekiz'de henüz bir evsel katı atık yakma tesisi bulunmamaktadır. Ülkede üretilen toplam evsel katı atık miktarı, 3 600 000 t/yıl' dır. Bunun % 34' ü düzenli depolamaya, % 51' i vahşi çöplüklere, % 15' i ise kompostlaştırma tesislerine gönderilmektedir[5].

Biri Lizbon'da, diğeri ise Porto bölgesinde bulunan iki yakma tesisi inşaat halinde ve bu yıl işletmeye alınması beklenmektedir. Bunlar, Portekiz'de üretilen katı atıkların % 26' sını işletecektir. Ton bazındaki işletme bedelinin yaklaşık 20 Euro/ t olacağı hesaplanmıştır. Belediyelerin çoğu hâlâ vahşî çöplükleri kullandığı için, depolama bedeli aşırı düşüktür[5].

1.4.2.9. İspanya

9' u enerji kazanma ile çalışan toplam 13 katı atık yakma tesisi mevcuttur. Enerji kazanma ile çalışan tesislerin toplam kapasitesi 1 430 000 t/yıl, yani toplam üretilen çöpün % 10' udur[5]. Katı atık yakma bedelleri 30-35 EURO/t mertebesindedir. Depolama bedeli, 6-15 EURO/t ile Avrupa'da en düşüklerden biridir. Belediye ve diğer kamu kurumları, vahşî çöplükleri kapatıp yeni yönetmeliğin standartlarına uyan düzenli depolama alanlarını inşa etmektedir. Bundan dolayı, depolama fiyatlarının artması beklenmektedir. AB politikasına karşın, düzenli depolamaya hâlâ öncelik verilmektedir[5].

1.4.2.10. İsveç

Bugün, 17' si evsel atık yakan toplam 21 katı atık yakma tesisi çalışmaktadır. 1980 yılından bu yana, yakma kapasitesi ikiye, üretilen enerji miktarı ise dörde katlanmıştır. Toplam üretilen evsel atık miktarı, 3 200 000 t/yıldır. Bunun 1 210 000 tonu, yani % 38' i yakılmaktadır. Yakma tesislerinin hepsi enerji değerlendirerek çalışmaktadır. Belediyeler, katı atıklarını (ahşap, inşaat atıkları gibi) termik santrallerde yakmayı tercih ederler. Bazıları, eski tesisleri genişletmek veya modernize etmek yerine başka yerde yeni tesis inşa etmeyi yeğlerler. Bunun sebebi, yerel halkın aşırı direnişinde aranmalıdır. Son üç yılda, bundan dolayı yakma tesisi inşa edilememiştir. Önümüzdeki on yıl içinde, önemli bir kapasite artışı beklenmemektedir[5]. Evsel katı atık yakma bedelleri 25 - 50 Euro/t ile oldukça düşüktür. Geri kazanımı teşvik etmek için, bir depolama vergisi öngörülmektedir. Bu vergi yaklaşık 30 Euro/t olup, şu anki depolama bedelini % 100 arttıracaktır[5].

KAY stratejisinin amaçları şunlardır:

1. 1994 yılını esas alınarak, evsel atıkların depolama oranı 2000 yılına kadar % 50, 2005 yılına kadar ise % 70 kadar azaltılmalıdır.

2. 2005 yılına kadar, organik atıklar depolamaya gönderilmeyecektir.

3. Belediyeler, 2002 yılına kadar, yakılabilir atıkları ayıracaktır.

Avrupa ülkelerindeki katı atık yakma durumu, Çizelge 1.5.' de özetlenmiştir[9].

Çizelge 1.5. Avrupa Birliği'ndeki diğer uygulamalar.

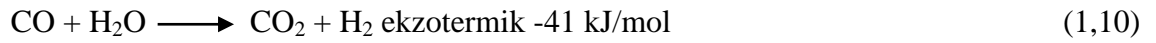
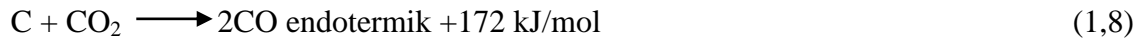
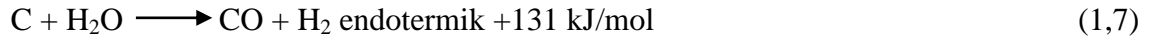
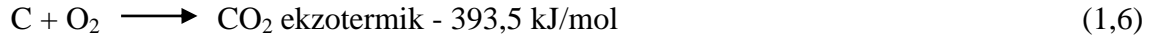
	Avusturya	Fransa	İtalya	Portekiz	İspanya	İsveç
Toplama katı atık yakma tesisi sayısı (evsel ve tehlikeli)	29	228	52	0	13	21
Enerji değerlendiren yakma tesislerinin sayısı	29	80	26	0	9	21
Toplam kapasite (t/yıl)	1 700 000		1 500 000 (‘94)	0	1 430 000 (*2)	2 230 000
Toplam evsel katı atık yakma tesisi sayısı	3		52	0	13	17
Evsel atık yakma uygulamasının gelişimi	Artmakta	Yavaş artış	ikiye katlama	1 000 000 t/yıl (1999)	artış	sabit
Evsel atık yakma kapasitesi (t/yıl)	520 000	> 8 000 000 (‘92)	1 800 000	0	1 430 000	1 200 000
Evsel atık üretimi (t/yıl)	2.5	20 (‘94)	26	3.6	15	3.2
Yakma oranı(%)	21	33 (‘89)	7	0	10	38
• enerji değerlendirerek (%)	21	22	4.6	0	8-9	38
• enerji değerlendirmeden (%)	0	11	2.3	0	1-2	0

1.4.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma terimi yakıtın stokiometrik hava miktarından daha az havayla yakıldığı kısmi bir yanma prosesini tarif eder. Gazlaştırma prosesi kentsel katı atıkların hacminin

azaltılmasında ve enerji geri kazanımı için verimli bir tekniktir. Gazlaştırmanın yanmaya göre en büyük avantajı elektrik üretim veriminin daha iyi olmasıdır. Temel enerji üretimi ise yanmadan daha düşüktür. Gazlaştırma prosesinde atığın kısmi yanması sonucu CO, H₂ ve başta CH₄ olmak üzere bazı doymuş hidrokarbonlardan oluşan yanabilir bir gaz yakıt elde edilir. Elde edilen gaz daha sonra içten yanmalı motor, gaz türbini ve boylerlerde yakılarak enerji üretilir. Gazlaştırma teknolojisinin bir başka avantajı denetimli ve sınırlı bir oksijen ortamında gerçekleştirildiği için yanmaya göre çok daha az SO_x, NO_x ve CO salımı gerçekleştirmesidir, bu nedenle çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Ayrıca gazlaştırma prosesi sonucu %7 civarında kül oluşmaktadır, bu rakam yakma sistemlerinde %15 – 20 ‘ dir.

Gazlaştırma prosesi esnasında, beş temel reaksiyon meydana gelir[11]:

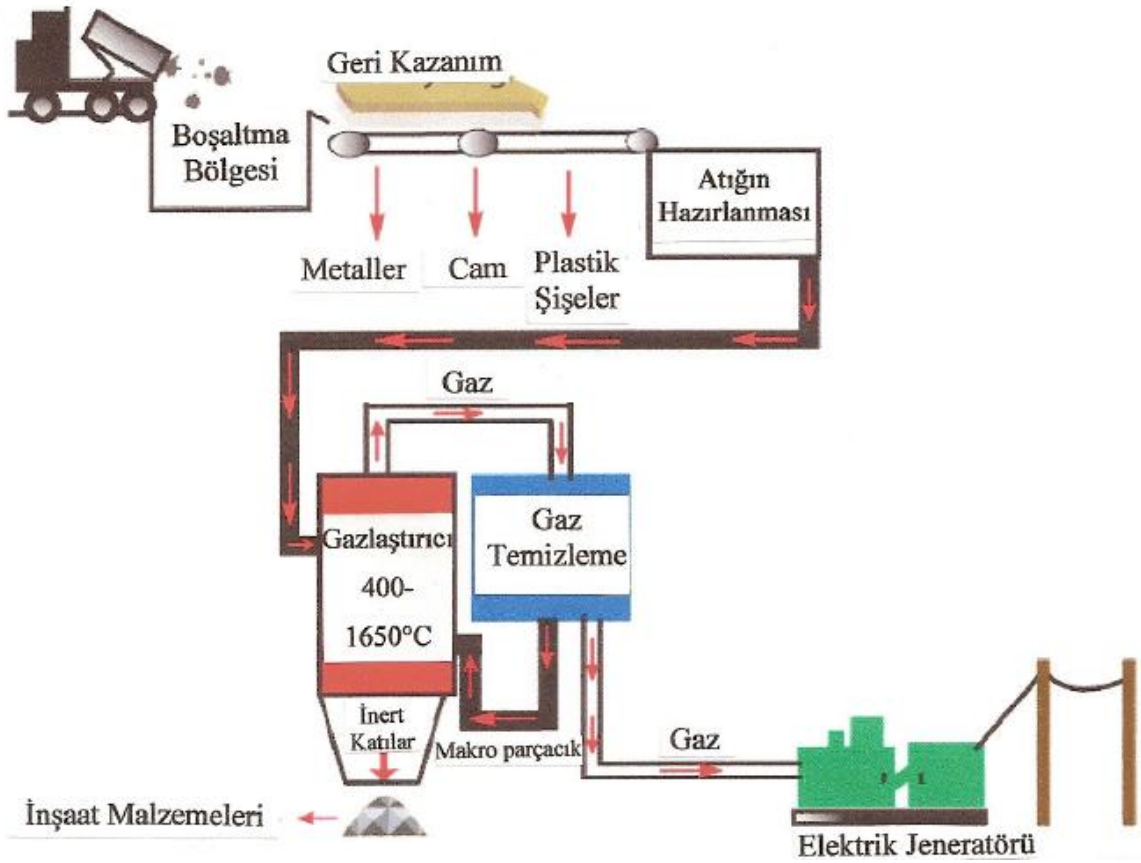


Prosesin devam etmesi için gerekli ısı ekzotermik reaksiyonlardan sağlanmaktadır, oysa yanabilir bileşenler esasen endotermik reaksiyonlarla oluşur. Havanın oksijen olarak kullanıldığı bir gazlaştırıcı atmosferik basınçta çalıştığı zaman, oluşan son ürünler hacimce %10 CO₂, %20 CO, %15 H₂, %2 CH₄ ve %53 N₂ içeren düşük ısıl değerli gaz, karbon ve yakıttaki inert maddeleri içeren kömürleşmiş artık(char) ve pirolitik yağa benzeyen yoğunlaştırılabilir sıvılardır. Giriş havasındaki azotun seyreltme etkisi nedeniyle, düşük ısıl değerli gaz yaklaşık 560 kJ/m³ enerji değerine sahiptir. Havanın yerine saf oksijen oksidan olarak kullanıldığı zaman (Purox sistem) enerji miktarı yaklaşık 1120 kJ/m³ olan orta ısıl değerli gaz üretebilir. Gazlaştırma sistemlerinde sadece islenmiş katı atık kullanılmaktadır. Bu yüzden atıkların öncelikle ön arıtma prosesine tabi tutulmaları gerekir. Ön arıtmadan sonra katı atıklar ana gazlaştırma odasına beslenir[6]. 5 temel tip gazlaştırıcı mevcuttur. Bunlar:

1) dikey sabit yatak,

- 2) yatay sabit yatak,
- 3) akışkan yatak,
- 4) çok odalı,
- 5) döner fırın.

En yaygın olarak kullanılan gazlaştırıcı tipi dikey sabit yataktır. Dikey sabit yataklı gazlaştırıcılar basit dizaynları ve düşük yatırım maliyeti nedeniyle diğer gazlaştırıcılardan daha avantajlıdır ancak bununla birlikte yakıtın mekanik özelliklerine daha hassastır ve daha homojen bir yakıt gereksinim duyulur. Şekil 1.6.' da gazlaştırma sistemi akış diyagramı görülmektedir.



Şekil 1.6. Gazlaştırma sistemi akış diyagramı.

Gazlaştırma işlemi birkaç aşamada meydana gelmektedir. Her ne kadar sınıflandırmada piroliz yöntemi ayrı bir yöntem olarak ele alınsa da gazlaştırma yönteminin safhalarından biriside piroliz safhasıdır. Gazlaştırmanın ilk aşamasında nemin

buharlaştırılması yoluyla kurutma işlemi gerçekleşir[32]. İkinci aşamada ise piroliz yöntemi yakıtın uçucu bileşenlerini 600 derecenin altındaki sıcaklıklarda oksijensiz ortamda açığa çıkartmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda 900 – 1200 derecede CO, CH₄, H₂, N₂ gibi düşük molekül ağırlıklı gazlar oluşur. Gaz reaktörün 55 üstünden alınır ve mekanik gaz temizleyiciye gönderilir. Gaz içten yanmalı motor, türbin veya boylere girmeden önce ısı değiştiricilerde soğutularak gerekli sıcaklığa getirilir. Yüksek voltaj ve düşük amperli bir elektrostatik tutucu gaz temizleme ve soğutma prosesini tamamlar. Yağ/katran/su ayırma sistemi kondensatı elektrostatik ayırıcıdan alır. Yağ ve katran ayrılır ve tekrar reaktöre enjekte edilir. Atık ısı besleme stoğunu ön ısıtma yaparak nemini uygun değerlere getirmek için kullanılır. Gazın kalitesi düzenli olarak bir gazometreyle gözlenir. Gaz içten yanmalı motorlara beslenerek elektrik üretilir. Motorun emisyon değerleri genelde düşüktür. Diğer bir seçenek ise gazın boylelerde buhar üretimi için kullanılmasıdır. Daha sonra buhar türbini ile elektrik üretilir. Tüm gazifikasyonun termal verimliliği direkt yanma prosesinden daha fazladır. Ağırlıkça %75, hacimce %90 azalma olmaktadır. Dezavantajlarından biri gaz temizleme sisteminin düzenli kontrolünün yapılma gerekliliğidir. Aksi takdirde içten yanmalı motorlar zarar görür[11,13].

1.4.4. Piroliz

Kentsel katı atıkların bertaraf yöntemleri, uzun zamandır yoğun tartışmalara konu olmaktadır. Yıllardan beri bu tartışma, atıkları yakmak veya düzenli depolama sahalarına gömmek arasında gidip gelmektedir. Geçmişte, neredeyse tüm atıklar, bertaraf edilmeden çöp sahalarına atılmaktaydı. Son zamanlarda ise atıklar çoğunlukla düzenli depolama sahalarında depolanarak bertaraf edilmektedir. Yakın zamana kadar, bunun alternatifi yakma yöntemi olarak görülmekteydi. Çevreci yaklaşıma göre, doğal kaynakları yok ettiğinden, sürekli atık besleme ihtiyacından dolayı geri dönüşümü azalttığından, iklim değişikliklerine sebep olduğundan, hava kirliliğine ve toksik küllere sebep olduğundan dolayı çöplerin yakılmasına karşı çıkmaktadır. Yetkili organlar da alternatif arayışlarına yönelmişler ve daha etkin ve kontrollü termal işleme metotları üzerine çalışmalar başlatmışlardır. Daha iyi bir bertaraf metodu arayışları, kentsel katı atıkların piroliz yöntemi ile bertarafını ortaya çıkarmıştır[5,11–19].

Piroliz hidrokarbon içeren her türlü atık ve diğer malzemenin oksijensiz ortamda harici olarak ısıtılıp, bozundurulmasıyla gerçekleşen, maddenin enerjiye dönüştürülmesi

prosesidir. Ağırlıklı olarak hidrojen, karbon monoksit ve metandan oluşan piroliz gazı temizlendikten sonra gaz motorları veya türbini vasıtası ile elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Böyle olmasına rağmen literatüre bakıldığında piroliz sistemi olarak adlandırılan birçok sistemin aslında gazlaştırma sistemi olduğu görülmektedir. Piroliz ve gazlaştırma sistemlerinin her ikisi de katı atıkları gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüştürmek için kullanılırlar. İki sistem arasındaki temel fark ise piroliz sistemlerinin oksijensiz ortamda endotermik reaksiyonları sürdürmek için dış bir ısı kaynağı kullanırken, gazlaştırma sistemlerinin gerekli ısıyı kendi içinde sağlaması ve katı atığın kısmi yanması için hava veya oksijen kullanılmasıdır. Yüksek oranda ekzotermik olan yanma ve gazlaştırma proseslerine karşı, pirolitik proses yüksek oranda endotermiktir. Bu sebeple “kuru damıtma” (destructive distillation) terimi de piroliz için sıklıkla kullanılan alternatif bir terimdir.

Piroliz prosesi sonucu başlıca üç fraksiyon oluşur:

- 1) Atığın organik özelliklerine bağlı olarak esasen hidrojen, metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve diğer gazlardan oluşan bir gaz akımı.
- 2) Asetik asit, aseton, metanol ve kompleks hidrokarbonları içeren bir katran veya yağ akımında oluşan sıvı fraksiyon. Ek prosesler uygulanarak, sıvı fraksiyon fuel oil No.6 yerine sentetik bir fuel oil olarak kullanılabilir.
- 3) Saf karbon ve katı atıkta bulunan sert materyallerden oluşan kömürleşmiş katı (char)[13].

Ürün fraksiyonlarının dağılımı sıcaklıkla değişmektedir. Pirolitik yağların enerji miktarı yaklaşık 20933 kJ/kg olarak tahmin edilmektedir. Maksimum gazlaştırma şartları altında, oluşan gazın enerji miktarının yaklaşık 2607 kJ/m³ olacağı tahmin edilmektedir. Sadece bir adet tam ölçekli kentsel katı atık piroliz sistemi Amerika Kaliforniya’da inşa edilmiştir. Tesis (esas işletme amacı olan) satılabilir piroliz yağı üretimini gerçekleştirememiş ve sadece iki yıl çalıştıktan sonra kapatılmıştır. Sistemin analizi yapıldığında, sistemin başarısız olmasına neden olan birkaç faktör belirlenmiştir. Bunlar;

- 1) Ön arıtma sistemin başarısızlığının nedeni, alüminyum ve cam için saflık spesifikasyonları ile karşılaşılmasıdır, bu da sistemin ekonomisini etkilemiştir.

2) Sistemin satılabilir bir piroliz yağı üretememesi sistemin başarısız olmasının temel nedenidir. Üretilen yağ pilot tesisten tahmin edilen %14 nem oranına değil, %52 nem oranına sahipti. Yağdaki bu yüksek nem miktarı enerji miktarını 8373 kJ/kg'a düşürmüştür, oysa pilot tesis testlerinde bu değer 20933 kJ/kg olarak tahmin edilmişti[11].

Piroliz, hidrokarbon yapısına sahip katıların inert ortamda gerçekleştirilen ısı bozundurma işlemidir. Isı etkisi ile pirolize uğratılan materyalin organik yapısı katı (char = car), sıvı (katran = tar = oil= bio-oil = pirolitik sıvı) ve gaz (yoğunlaşmayan ürünler) vermeye bozunur. Pirolizde gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak seviyede olmalıdır.

Piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimleri kullanılan piroliz tekniğine (hızlı, yavaş), reaktör türüne (sabit yataklı, akışkan yataklı, sürüklemeli akışlı, serbest düşmeli), piroliz ortamına (inert, kısmen reaktif, vakum, basınçlı, hidrojen eşliğinde) ve piroliz parametrelerine (sıcaklık, parçacık büyüklüğü, alıkonma süresi) ve hammaddeye bağlıdır[20].

Piroliz inert ortamda gerçekleşen bir işlemdir. Azot, helyum gibi gazlarla inert ortam sağlanabileceği gibi hidrojen gazı varlığında hidropiroliz, vakum altında vakum pirolizi yapılabilir. Vakum pirolizinde uçucu ürünlerin piroliz ortamından çabuk uzaklaştırılması mümkündür. Bunun avantajı da ikincil reaksiyonlara engel olunması böylece sıvı veriminin artmasıdır. Piroliz, kömür, biokütle gibi hammaddelere uygulanabileceği gibi, farklı kaynaklardan gelen ve çok değişken miktarlarda, özelliklerdeki katı atıklar için de uygulanabilecek bir enerji dönüşüm sürecidir. Piroliz çalışmalarında en çok kullanılan reaktörler sabit ve akışkan yataklı sistemler ile sürüklemeli akış ve serbest düşmeli reaktörlerdir[9].

Piroliz süreci şu şekilde gerçekleşmektedir:

Piroliz işlemi; demir-çelik endüstrisi veya kimya endüstrisinde kullanılan, yüksek sıcaklığa, klorit ve sülfidler gibi aşındırıcı gazlara dayanıklı bir yapıya sahip fırınlarda yapılmaktadır. Fırının tabanı erimeyen bir yapıya sahiptir. Atıklar fırının üst kısmından fırına atılır. Fırının sıcaklığı aşağıya indikçe arttığı için atıklar dibe çöktükçe erirler ve atıkların yapısında bulunan gazlar açığa çıkar. Oluşan bu gazlar ısındıkları için

yükselirler ve fırının üst kısmına yakın bir yerden dışarı çıkarlar. Çıkan gazı külden kurtarmak ve nemini almak için Gaz Temizleme Ünitesine gerek vardır. Diğer atıklar fırının dip kısmında erimiş mucur olarak birikir. Mucur su vasıtasıyla ayrıştırma tanklarına gönderilir. Ayrıştırma tankında, metallerden arındırılan mucur yüksek vasıflı karbon (Kok Kömürü) olarak değerlendirilir. Piroliz işlemi sonunda üretilen gaz, temizlenmek üzere gaz temizleme ünitesine geçer. Gaz temizleme ünitesinde birtakım kimyasal işlemlerden geçirilerek yağ ve külden arındırılan gazın içinde kalan nem oranı kondansatör vasıtası ile indirgenir. Kondansatörden çıkan gazın sıcaklığı oldukça yüksektir. Bu gazın sıcaklığı ısı değiştiricilerle suya aktarılır ve suyun buharlaşması sağlanır[21].

Tesisin kenarına kurulan buhar türbini vasıtasıyla elektrik enerjisi üretilir. Buhar türbininde kullanılan buhar tekrar yoğunlaşır ve su haline gelir. Bu su daha sonra ısı değiştiricilere geri devir edilir ve tamamen kapalı devre olan bir sistemde yeniden kullanılır. Diğer yandan ayrıştırma tanklarına geçen mucur, buradan alındıktan sonra yüksek vasıflı karbon (kok kömürü) olarak değer görür. Bu vasıflı karbon ise, sanayinin birçok dalında kullanılabilir[22].

Organik maddeler oksijensiz ortamda ısıtılırsa ortaya çıkan termal parçalanma süreci piroliz olayını gerçekleştirir. Piroliz prosesi serbest oksijenin olmadığı ve genellikle 400-850 °C arasında gerçekleşen prosestir[26,27]. Oksijensiz ortam, prosesle havanın bağlantısını kesmek suretiyle gerçekleşmektedir. Pirolizde ürün olarak gaz bileşenleri, uçucu yoğuşabilir maddeler, karbon kömürü ve kül açığa çıkar. Oluşan karbon kömürü araba lastiği üretiminde kullanılabilen ve ayrıca atık su ve gaz arıtımında kullanılan aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Oluşan kül ise inşaat malzemesi olarak kullanılabilir ya da düzenli depolamaya gönderilebilir[25,26]. Bu proseste oluşan gaz miktarı az olmakla birlikte, konvansiyonel ve plazma gazifikasyon prosesi ile entegre gerçekleştirildiği zaman, katı atığın içindeki daha çok karbonlu bileşik sentetik gaza dönüşebilmektedir[19]. Bu proses günümüze kadar daha çok mangal kömürü üretiminde kullanılmaktadır.

Birincil ürünlerin tam veya kısmi oksidasyonu takip ettiği yanma ve gazlaştırma işlemleri de aynı zamanda piroliz işleminin ilk basamağıdır. Düşük proses sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi katı ürün (char) üretimi için idealdir. Yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi biokütlenin gaz ürüne dönüşümünü artırmaktadır ve orta sıcaklık

ve kısa reaksiyon süresi ise sıvı ürün üretimi için optimum şartlardır[24]. Çizelge 1.6.' da farklı piroliz teknolojilerinden elde edilen ürünlerin tipik dağılımı verilmiştir.

Çizelge 1.6. Pirolizden Elde Edilen Ürün Dağılımı[23].

Piroliz teknolojileri	Reaksiyon süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonlaştırma	Günlerce	Çok düşük	400	Katı
Yavaş piroliz	5-30 dak	Düşük	600	Katı, Sıvı, Gaz
Hızlı piroliz	0.5-5 sn	Çok yüksek	650	Bio-yakıt
Ultra piroliz	< 0.5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum piroliz	2-30 sn	Orta	400	Bio-yakıt
Hidropiroliz	< 10 sn	Yüksek	< 500	Bio-yakıt
Metanoliz	< 10 sn	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Geleneksel piroliz olarak da adlandırılan yavaş piroliz tekniği ucuz ve verimli bir yöntemdir. Piroliz ürünleri olarak katı, sıvı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Gaz ürün verimini artırmak için yüksek sıcaklıklar istenirken, sıvı ürün için daha düşük sıcaklıklar kullanılır. Hızlı piroliz çok yüksek sıcaklıklarda çok kısa reaksiyon süresinde sıvı ürün elde etmek için kullanılan ileri bir teknolojidir.

Hızlı piroliz ile yüksek oranda sıvı ürün elde etmek için çok sayıda reaktör araştırılmıştır. Bunlardan en popüler olanları akışkan yataklı (fluid bed) reaktör ve kabarcıklı (bubbling) reaktörlerdir. Aynı zamanda sirkülasyonlu akışkan yatak (circulating fluid bed), girdap, vakum etkili yatak ve taşıma yataklı (transported bed) reaktörler de mevcuttur. Bu reaktörler reaksiyon sıcaklığını hammaddeye hızlı bir şekilde iletmek için kusursuz akışkan yatak ısı transfer karakteristiklerini kullanırlar.

Vakum pirolizi ile kuru olarak ağırlıkça %60 gibi yüksek oranda sıvı ürün elde etmek mümkündür fakat buhar alıkonma süresi hızlı pirolizinki kadar kısa olmasına rağmen katı ısıtma hızı düşük ve katı alıkonma zamanı çok yüksektir[24].

1.4.4.1. Pirolizin Avantajları

- Hava kirliliğini önler.
- Yakma, düzenli depolama ve diğer gazifikasyon yöntemlerinden daha emniyetli ve çevre dostudur.
- Çöpler faydalı sıvı yakıt, karbon siyahı ve yanabilir gazlar gibi yeni ürünlere dönüştürülür.
- Elde edilen ürünler hem sistemi beslemek hem de elektrik elde etmek için kullanılabilir.
- Heterojen atık beslemeye uygundur.
- Atıkların tekrar tekrar işlenerek geri kazanımında sürdürülebilir bir yöntemdir.
- düzenli depolama sahalarının işgal ettiği alanları tarımsal veya diğer amaçlar için korur.
- Karbon emisyonunu azaltır.
- İstihdam sağlar.
- Katı atığın hacminin azalıp steril ürünler oluşması depo sahalarının ömrünü uzatır.
- Enerji ihtiyacı açısından sistem kendi kendini destekler.
- Piroliz yöntemi sayesinde atıkların bertarafı sonucunda kok, katran, uçucu yağlar, yoğunlaşabilir hidrokarbonlar, su ve piroliz gazları (H₂, CO, Hidrokarbonlar, H₂O, N₂) açığa çıkar.
- İşlem gören katı atıklardan faydalı ürün elde edilir. Çizelge 1.7.' de piroliz teknolojisi ile geri kazanılan bazı atıklar gösterilmiştir[21-23].

Çizelge 1.7. Piroliz Teknolojisi İle Geri Kazanılan Bazı Atıklar.

Atık türü	Yağ	Gübre	Karbon siyahı	Gaz	Açıklamalar
Atık lastikler	% 42-45	-	% 32-36	% 10-12	
PE,PP,HDPE	% 50-72	-	% 4-6	% 15-20	
Petrol çamuru	% 20-48	-	% 38-40	% 8-12	İçerdiği yağ oranına bağlı değişmektedir
Kömür	% 20	-	% 35-45	%20	Kömür kalori değerine bağlı değişmektedir.
Organik atıklar(Tarım,gıda)	% 18-22	% 17	-	% 13-16	Su içeriğine bağlı değişmektedir
Hayvan gübreleri	% 20	% 28-30	-	% 15	Nem içeriğine bağlı değişmektedir.
Hastane atıkları	% 20-38	-	% 25-30	% 10-15	

1.4.4.2. Ortak Piroliz

Farklı hammaddelerin birlikte değerlendirilmesi giderek yaygınlaşmaktadır Bunun sebepleri arasında, sonlu fosil kaynakların yenilenebilir kaynaklarla değerlendirilmesi, sinerjik etki beklenmesi, atıkların değerlendirilmesi sayılabilir. Ortak kullanım süreçleri içinde güncel olanları, ortak yakma, ortak gazlaştırma ve ortak pirolizdir. Ortak piroliz iki materyalin karıştırılarak birlikte piroliz edilmesidir. Birden çok hammaddenin birlikte piroliz edilmesi olayıdır. Birlikte piroliz ile sinerjik bir etki umulur. Bu etki oluşmasa da tek başlarına pirolizleri verimsiz olan maddelerin başka bir hammadde ile

pirolizi sağlanıp verimde artışa gitmek mümkündür. Ortak piroliz hammadde sıkıntısı çekilen durumlarda da kullanılabilir, böylece farklı bir madde ile takviye sağlanmış olur. Sinerjik etki ürün verimleri üzerinde beklendiği gibi ürün bileşimleri ya da her ikisinde birden umulur. Ortak piroliz sonucu sinerjik etki ortaya çıkmasa bile birbirinden farklı maddelerin birlikte kullanılması bir avantajdır. Çünkü pirolizi mümkün bir materyal yeteri kadar yoksa veya temini mevsimsel olarak değişiyorsa bol bulunan başka bir kaynak ile takviye edilerek kullanılabilir. Ayrıca bol bulunan veya yenilenebilir atıkların sonlu fosil kaynak olan kömürle ortak pirolizi de bir avantajdır.

1.4.5. Piroliz ve Ortak Piroliz Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Literatüre bakıldığında pek çok maddenin piroliz ve ortak pirolizinin yapıldığı görülmektedir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Kayın ağacı, çam odunu, selüloz, hidrolitik lignin, polietilen gibi örneklerden farklı oranlarda birlikte piroliz yapılmış ve biokütle ile plastik kaynakların ortak pirolizi önemli derecede etkilediği saptanmıştır[1].

Asfaltit ve Soma linyiti argon gazı altında sabit yataklı reaktörde farklı sıcaklık ve zaman değerleri için ortak piroliz edilmiştir. Uçucu ürün dağılımı ve ürün değişim hızı sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 440 °C' de linyit ve asfaltit ürün değişim hızının en yüksek düzeyde olduğu görülmüştür. Uçucu hidrokarbonlara dönüşüm oranı yüksektir. Katı içindeki karbon miktarı linyit pirolizinde asfaltit pirolizine göre daha yüksektir[1].

Çam talaşı ve kömür 200 °C ile 1400 °C arasındaki düşük ve yüksek sıcaklıklarda, farklı oranlarda karıştırılarak piroliz edilmiştir. Birbirlerine herhangi bir sinerjik etki yapmadıkları gözlenmiştir. Bağımsız bir şekilde ısıl dönüşümleri gerçekleşmiştir[1].

Yüksek kükürt içeren bir linyit örneğinin zeytin çekirdeği, buğday samanı, badem kabuğu ve çam talaşı ile karışımları piroliz edilmiş ve kükürt giderimi incelenmiştir. Oluşan katılardaki yakıt özelliklerinin iyileştiği kaydedilmiştir[1].

Kolza çekirdeğinin pirolizinin yapıldığı bir çalışmada N₂ akış hızı, ısıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu unsurlarının ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Parçacık boyutunun artmasıyla ürün dağılımında önemli bir değişim olmamıştır. Isıtma hızının yükselmesi sıvı ürün verimini önce azaltmış, gaz ürün verimini ise önce arttırmıştır. Sonra

sabitlendiği görülmüştür. Char veriminin ise aynı kaldığı gözlenmiştir[1].

Sıcaklık artış hızı 10 °C/dk, piroliz sıcaklığı 600 °C ve piroliz süresi 4 saat olarak seçilen çalışmada kahve kalıntılarının bir kısmı ZnCl₂ ile doyurulmuş, bir kısmı ise işlem görmemiştir. N₂ gaz akışında piroliz edilen numuneler CO₂ ve su buharı aktivasyonlarına tabi tutulmuşlardır. En iyi sonuç 914 m²/g yüzey alanı ile ZnCl₂ ile doyurulmuş örneklerin CO₂ aktivasyonu ile elde edilmiştir[1].

Çay fabrikası atığının pirolizi üzerine sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Sonuçta; sıcaklık değişiminin katı, sıvı ve gaz ürün verimini önemli oranda etkilediği fakat ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz süresinin çok etkili olmadığı belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla katı ürün verimi azalmış, sıvı ürün verimi 550 °C' ye kadar artmış sonra azalmıştır. Gaz ürün verimi ve içindeki H₂ miktarı sıcaklık artışıyla sürekli artmıştır[1,17].

Bir çalışmada, meşe, çam ve kavak gibi odun türlerinin farklı sıcaklıklardaki flash pirolizi araştırılmıştır. Yenilenebilir bir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olan odunun flash pirolizi ile elde edilen sıvı ve diğer ürünlerin verimi üzerine sıcaklığın (400, 500 ve 600 °C), tane boyutunun (8, 10 ve 12 mm) ve odun türünün etkisi incelenmiştir. Sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığının artması ile artarken tane boyutunun artması ile azalmıştır. Odun türünün piroliz ürün verimleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Lignin içeriği yüksek meşe odununda katı ürün veriminin, selüloz içeriği yüksek kavak odununda ise sıvı ve gaz ürün verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür[1].

Daud ve Ali (2004) tarafından aktivasyon süresi değiştirilerek elde edilen hurma ağacı kabuğu ve Hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbonun gözenek dağılımı incelenmiştir. Hurma ağacı kabuğu kökenli karbondan meydana gelen mikro ve mezo gözenek hacimlerinin Hindistan cevizi kabuğu kökenli karbondan yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun hurma ağacı kabuğunun yüksek lignin içeriğinden kaynaklandığı şeklinde ifade edilmiştir. Hurma çekirdeklerinin pirolizi ile ilgili çalışmalar literatürde kısıtlıdır. Literatürde rastlanan çalışmalar aşağıda verilmiş olup, mevcut çalışmalar hurma çekirdeğinden aktif karbon üretimine yöneliktir[1].

Alaya vd. (2000), tarafından yapılan bir çalışmada öğütülmüş hurma çekirdeği numuneleri 10 °C/dk hızında 350 °C' ye kadar ısıtılıp sonra buhar verilerek 5 °C/dk

ısıtma hızında 600-700 °C' ye ulaşıncaya kadar ısıtmaya devam edilmiştir. İki saat beklendikten sonra numuneler soğutulmuştur. 700 °C' de N₂ altında karbonlaşmış hurma çekirdeğinin BET yüzey alanı 10 m²/g, gözenek hacmi 0,011 ml/g bulunmuştur. Buharla aktive edilmiş karbonda ise BET yüzey alanı 538 m²/g, gözenek hacmi 0,263 ml/g'a yükselmiştir. Hurma çekirdeklerinin 15-20 mesh boyutuna küçültülüp 5 °C/dk ısıtma hızında azot gazıyla 600 °C' de pirolizinin yapıldığı bir diğer çalışmada ise fiziksel aktivasyon için 950 °C' de CO₂ gazı kullanılmıştır. En iyi sonuç, %92 yanma oranıyla 590 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon seklinde elde edilmiştir[1].

Başka bir çalışmada, fosforik asitle kimyasal aktivasyon yapılarak 300, 500 ve 700 °C' de piroliz yapılan hurma çekirdeğinden aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. 300 °C' de en düşük, 700°C' de en yüksek gözenekliliğe ulaşılmıştır. %75 emdirme oranında 700 °C' de 945 m²/g yüzey alanı ile en yüksek değere ulaşılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumu incelenmiştir. Ayrıca hurma çekirdeklerinin diğer botanik orijinli ham maddelere göre daha yüksek asit derişimi ve yüksek sıcaklık ile istenilen gözenekli yapıya kavuştuğu belirtilmiştir[1].

Atık çamurun pirolizi yakma ve tamamen kül haline getirme (incineration) gibi klasik metotlara göre daha az kirleticidir. Çünkü atıktaki ağır metaller pirolizde katı ürüne geçerek, katıda konsantre olur; bu durumda, kül haline getirme işleminde ele geçen küldede gereken ağır metallerin licingi işlemi çok önemli bir ihtiyaç olmaz[1].

Evsel ve endüstriyel atık su arıtım çamurlarının pirolizine yönelik çalışmalar genellikle bol ve ucuz olması nedeniyle atık çamurdan aktif karbon üretimine yöneliktir. Ayrıca atık çamurun pirolizi ile elde edilecek ürünlerin verim ve bileşiminin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar da vardır. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

New York şehri atık su arıtım çamurunün piroliz edildiği bir çalışmada, N₂ akışı 10 mL/dk, ısıtma hızı 10 °C/dk süre 0.5-2 saat arası, sıcaklık 650, 800, 950 °C, parçacık boyutu 1-2 mm seçilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin H₂S adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. H₂S adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık ve süre ile artmasına rağmen, çok uzun kalış süresinde (2 saat) negatif etki yapmış ve adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür[1].

Bangkok şehri atık su arıtım çamurunun kullanıldığı bir çalışmada 350-750 °C arasında 30 dk piroliz yapılmıştır. Çalışmada inert gaz olarak bazı deneylerde N₂, bazılarında ise CO₂ kullanılmıştır. En yüksek yüzey alanı (60,7 m²/g) 750 °C' de CO₂ ile bulunmuştur[1].

Bir başka çalışmada anaerobik arıtım yapılmış, bileşimi %52,3 C; %8 H; %6,7 N; %0,7 S ve %32,3 O olan evsel atık su arıtım çamurunun mikrodalga piroliz reaktörü ve elektrik fırını kullanılarak pirolizleri yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin kimyasal yapısı incelenmiştir. Her iki reaktörde elde edilen sıvı ürünlerin bileşimleri karşılaştırılmıştır[1].

Aerobik arıtmadan çıkan atık su arıtım çamurunun mikrodalga yardımıyla piroliz edildiği diğer bir çalışmada deneyden 30 dk. öncesine kadar 100 mL/dk akış hızında, deney sırasında ise 10 mL/dk akış hızında He gazı kullanılmıştır. Piroliz işlemi 1000 °C' de 15 dk. sürmüştür. Uygun bir mikrodalga reseptörü olmadan 200 °C' nin üstündeki sıcaklıklara ulaşamayacağı için reseptör ile atık su arıtım çamuru karıştırılarak deneyler yapılmıştır. Elektrik fırınında yapılan piroliz ile sonuçlar karşılaştırılmıştır. Mikrodalga pirolizinin sıvı oranında artışa gaz oranında ise azalmaya yol açtığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen katı maddelerin gözeneklerinin daha az olmasına rağmen daha dirençli ve daha verimli oldukları tespit edilmiştir. Kullanılan çamurun içeriği ise %38.5 C, %2.9 H, %5.9 N, %0.6 S şeklinde verilmiştir[1].

Mikrodalga yöntemiyle atık su arıtım çamurunun pirolizinin yapıldığı başka bir çalışmada 4 çeşit çamur örneği kullanılmıştır. Bunlardan 3' ü kentsel atık su arıtım çamurudur. Diğeri ise süt ürünleri fabrikasının arıtım çamurudur. Numunelerden biri kireç ve FeCl₃ ile stabilize edilmiştir. Mikrodalga pirolizi deneylerinde He gazı reaktörden geçirilerek ortamın inertliği sağlandıktan sonra, 800-1200 °C' deki farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Kireçlemeden gelen CaO' nun katalitik etki yaparak H₂ üretimi için önemli bir rol oynadığı bulunmuştur[1].

Başka bir çalışmada, ham atık su arıtım çamuru ve kimyasal (HCl/HNO₃) emdirilen çamurlar 800 °C' de N₂ gazı ile piroliz edilmiştir. Yüksek pH' da çamurun metal içeriğini azaldığı ve organik madde içeriğinin değiştiği, aynı zamanda yüksek pH' da katı veriminin de düştüğü gözlenmiştir[1].

Literatürde ortak piroliz ile ilgili çalışmalar fazla olmasına rağmen, bileşenlerden birisinin aktif çamur olduğu ortak piroliz çalışmaları kısıtlıdır. Yukarıda verilen bazı çalışmalar ve diğer çalışmalar da incelendiğinde ortak piroliz çalışmalarının çoğunlukla kömür – plastik, kömür – lignoselülozik biokütle, plastik – biokütle gibi karışımlarının ortak pirolizine yönelik olduğu görülmektedir[1,56,60].

Kömür ile atık çamurun ortak gazlaştırılmasının incelendiği bir çalışmada, atık çamur ilavesinin gaz verimini ve hidrokarbon verimini artırarak enerji dönüşümünü artırdığı gözlenmiştir. Ancak gaz üründe H₂S ve HCl yanında atık çamurdaki yüksek azot içeriği nedeniyle amonyak oluşumunun arttığı belirlenmiştir[1,61].

1.4.6. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Hem kömür ve biokütle gibi hammaddelerin hem de çeşitli atıkların pirolizi sonucu, esas olarak, katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç tür ürün elde edilir. Bu ürünler sonraki aşamalarda, istenirse çeşitli işlemlerle başka ürünlere (ikincil ürünler) dönüştürülebileceğinden birincil ürünler olarak da nitelendirilebilir. Katı ürüne ‘char’, sıvı ürüne ‘katran (tar)’ da denir. Car (char) da denilen piroliz katı ürünü yakıt olarak, ısı ve elektrik enerjisi üretmek için kullanılabilmesi gibi özellikleri uygunsa aktivasyona tabi tutmaksızın doğrudan veya aktive ederek adsorban olarak da kullanılabilir.

1.4.6.1. Katı Ürün (Char)

Piroliz sonucu meydana gelen katı ürün gözenekli bir yapısı olup aktif karbon gibi kullanılabilir. Odun kömürü veya char olarak adlandırılan katı ürün, inorganik kısımdan ve dönüşüme uğramayan karbonsu organik kısımdan oluşmaktadır. Katı ürünler; adsorbent, evsel ısıtma, metalürji ve kimyasal üretiminde kullanılmaktadır[25].

1.4.6.2. Sıvı Ürün

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün tek fazda su ve organik bileşikler içeren homojen bir karışımdır. Sıvı ürün suda çözünen düşük molekül ağırlıklı bileşikler ile yakıt özelliği taşıyan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşmaktadır. Piroliz sıvı ürünü tipik olarak koyu kahve renklidir. Kullanılan hammaddeye ve piroliz tekniğine göre, renk siyah, koyu kırmızı-kahverengi ve koyu yeşil olabilir. Koyu yeşil rengi veren unsur yüksek azot içeriğidir[24].

Sıvı ürünün belirgin keskin bir kokusu vardır. Bu kokunun sebebi düşük molekül ağırlıklı aldehit ve asitlerden dolayıdır. Sıvı ürün üretim tekniğine ve toplanmasına göre farklı miktarlarda su (%15-30) içermektedir. Piroliz sıvısı bir miktar su ilavesini tolere edebilir. Fakat faz ayırımı olmadan önce sıvıya ilave edilen suyun bir limiti vardır. Diğer bir ifadeyle sıvı ürün suda çözünmez.

1.4.6.3. Gaz Ürün

Gaz ürün piroliz sonucu meydana gelen ve yoğunlaşmayan doymuş ve doymamış hidrokarbon karışımlarından meydana gelmektedir. Gaz bileşimi H₂, CO₂, CH₄, CO, H₂O ve organik bileşenlerin gazlarından oluşur. Gaz ürün güç santrallerinde ve ısıtma işlemlerinde enerji amaçlı kullanılabilir.

1.4.7. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizi etkileyen başlıca faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, basınç, reaktör tipi, parçacık boyutu ve kalma süresidir.

Bu değişkenlerin proses üzerinde etkilerinin anlaşılması ile piroliz koşulları anlaşılabilir. Bu koşullar kontrol edilebilir, böylece istenmeyen ürünler azaltılmış olur ve istenilen ürünlerin oluşumu artırılır.

1.4.7.1. Isıtma Hızı

Isıtma hızı; piroliz ürün verimlerini ve bileşimini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Isıtma hızı ve reaksiyon süresi birlikte ele alındığında, yüksek ısıtma hızı ve orta reaksiyon süresinde yüksek sıcaklıkta gaz ürün verimi artarken; düşük sıcaklıkta sıvı ürün verimi artmaktadır[24]. Isıtma hızına bağlı olarak büyük parçalar çok daha yavaş ısınmakta ve ortalama partikül boyutunun sıcaklıkları düşük olmaktadır. Partikül boyutları yeterli derecede küçük olduğunda, düzgün bir sıcaklık dağılımı görülecektir.

Isıtma süresinin uzunluğu ve yoğunluğu, hızı piroliz reaksiyonlarını, bu reaksiyonların sırasını ve son ürünlerin bileşimini etkiler. Piroliz reaksiyonları geniş bir sıcaklık aralığında oluşur. Böylece oluşan ürünler bir an önce daha ileri taşınım ve bir seri ardı ardına bozunma reaksiyonlarına girerler. Bunun da ötesinde başlangıçta oluşan ürünlerin sürekli ısıtılmasıyla ikincil ürünler olarak tabir edilen çeşitli ürünler oluşur. Hızlı ısıtma bu ikincil reaksiyonların azalmasına izin verip, önceden oluşmuş ürünlerin de azalmasına yol açar iken uzun ısıtma süreleri bu reaksiyonların ardı ardına gerçekleşmesine izin verir. Eğer hızlı piroliz sırasında ısı yeterince hızlı sağlanır ise çok

az ya da hiç char üretilmez ve ardı ardına prosesler büyük ölçüde basitleşir. Reaktör sıcaklığı ve biokütle sıcaklığı arasında önemli bir fark olabilir. Dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda, reaksiyonun hızı reaksiyon kinetiğinden ziyade ısı transfer hızı ile kontrol edilebilir. Biokütle pirolizinin başlıca ürünleri; char, katran ve gazdır. Düşük sıcaklıklarda, char en baskın üründür, onu su izler. Uçucu ürünlerin verimi (gaz ve sıvılar), katı kalıntı azalırken ısıtma hızının artmasıyla artar. Isıtma hızının etkisi, alıkonma zamanı ve sıcaklığın etkisi olarak incelenebilir. Isıtma hızı arttırıldığında, uçucuların düşük ya da orta sıcaklıkta alıkonma zamanı azalır. Birçok reaksiyon, yüksek sıcaklıklarda katranın gaza dönüşümünü gösterir. Düşük ısıtma hızlarında, uçucuların önemli kırılma oluşumundan önce reaksiyon bölgesinden kaçması için yeterli zamanları vardır. Isıtma hızı, hammadde boyutu ve piroliz ekipman tipinin fonksiyonudur. Bir parçacığın ısı difüzyon hızı, parçacık boyutunun artmasıyla azalır; bu da düşük ısıtma hızlarına neden olur. Düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda büyük parçacıkların pirolizlenmesi ile char maksimize olurken, yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıklarda, ufak parçacıkların pirolizlenmesi sıvı ürünler açığa çıkar. Sıcaklık artışı ile gaz ürün verimi artarken, 650 °C üzerindeki piroliz sıcaklıklarında ana ürün gaz olmaktadır[10,13,17,23,25].

Uçuculuk tamamlanırken, yaklaşık 650 °C sabit sıcaklıkta, char verimi giderek düşer[10]. Parçacık boyutu; piroliz işleminde önemli bir faktördür. Parçacık boyutundaki artış ile kütle transferi sınırlaması söz konusu olur ve merkez sıcaklık yüzeyin sıcaklığından daha düşük olur, böylece katı ürün veriminde artış olurken sıvı ve gaz ürünlerin veriminde azalma meydana gelir[26].

Genellikle hızlı ısıtma hızlarında daha yüksek verime ulaşılmıştır. Literatürde, sıcaklık, partikül boyutu, alıkonma süresi gibi piroliz parametrelerinin ürün dağılımına etkisi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Isıtma hızının etkisi ise tam olarak tanımlanmamıştır[21]. Hızlı ısıtma hızı 103 ile 105 °C/s' dir. Ancak bu hızlarda yapılan çalışma çok azdır. Selülozik maddelerin pirolizinde, yavaş ısıtma hızlarında, katı ürün oluşumu artmaktadır. Isıtma hızının artması ile sıvı ürün miktarı artmaktadır[13]. Uzun alıkonma zamanları, düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda ise katı ürün verimi maksimum olmaktadır[23].

Başka bir çalışmada fıstık kabuğunun farklı ısıtma hızlarında, azot akış hızının 100 cm³ /dk olduğu durumda, 773K sıcaklıkta 5-100-300-500 ve 700 °C/dk ısıtma hızlarında

pirolizi incelenmiştir. Isıtma hızının ürün dağılımında önemli bir parametre olduğu ve ısıtma hızının artmasıyla katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ürün veriminin 300 °C/dk' ya kadar arttığı daha sonra ise gaz oluşumunun artmasıyla azalma gösterdiği görülmüştür. Bunun nedenini, yüksek ısıtma hızlarında gazlaşma reaksiyonlarının daha baskın olması ve katranın bozunmasıyla oluşan uçucuların da artmasıyla sıvı ürün veriminin azalması ile gaz ürün veriminin artması şeklinde açıklamak mümkündür[24,10].

Isıtma hızının piroliz ürünleri üzerine etkisini anlayabilmek için, 0,6-0,85 mm. partikül boyutundaki bittim bitkisi tohumunun, azot ortamında, 300 °C/dk ısıtma hızında yapılan pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün veriminin 5 °C/dk ısıtma hızında yapılan göre ağırlıkça %25 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Piroliz işlemi sırasında ısıtma hızının artması, kütle ve ısı transferindeki sınırlamaları ortadan kaldırarak sıvı ürünün maksimumuna ulaşmasına neden olmaktadır. Isıtma hızı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ürün veriminin ise arttığı gözlemlenmiştir. Bunu destekleyen bir başka çalışmada da çam kabuğunun sabit yataklı reaktörde 7 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında farklı sıcaklıklarda pirolizi incelenmiş, ısıtma hızının artması ile sıvı ürün veriminin arttığı, katı ürünün ise azaldığı tespit edilmiştir[28,29,10].

Esparto yeşillikleri Fas'ta yetişen bir çimensi bitkidir. Espartonun sabit yataklı reaktörde 400 ile 700 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda ve farklı ısıtma hızlarında pirolizi çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, yine sıcaklık ve ısıtma hızı arttıkça, katı ürün veriminin azaldığı görülmüştür. Tüm sıcaklıklar için, ısıtma hızı arttığında elde edilen sıvı ürün verimi düşük ısıtma hızlarına göre daha yüksek olmuştur. Gaz ürün dönüşümünün ise ısıtma hızı arttıkça bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir[10].

Yine başka bir çalışmada, sabit yataklı reaktörde Brassica Napus L. pirolizi incelenmiş. Kolza örneğine yavaş ve hızlı piroliz deneyleri uygulanmıştır. Bunun için iki ayrı reaktör kullanılmıştır. Sabit yataklı Heinze reaktöründe 550 °C' de, 0.6-1.8 mm partikül büyüklüğünde ve 100 cm³ /dk N₂ akış hızında en yüksek sıvı ürün verimi % 51,7 olarak bulunmuştur. İyi sürükleyici sabit yatak reaktöründe yapılan çalışmalarda 300 °C/dk ısıtma hızında en yüksek sıvı ürün verimi %68 olarak tespit edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar, kolzadan elde edilen yağın yenilebilir bir yakıt ve kimyasal besleme olarak kullanılabileceğini göstermiştir[10].

Isıtma hızı açısından yavaş ve hızlı (ani) piroliz olmak üzere iki tür piroliz işlemi söz konusudur. Aralarında kesin bir ayırım olmamakla beraber yavaş pirolizde ısıtma hızı 1-10 °C/dk mertebesinde olup, hızlı pirolizde ise materyal saniye hatta milisaniyeler mertebesinde çalışılacak piroliz sıcaklığına getirilir. Yavaş pirolizde saat hatta gün mertebesinde olan kalma süresi de ani pirolizde saniye, milisaniye mertebesinde. Uçucu ürün verimi açısından bakıldığında yavaş ve hızlı piroliz arasında büyük fark vardır. Hızlı pirolizde uçucu ürün verimi, dolayısıyla sıvı ürün verimi fazladır. Yavaş pirolizde ise düşük ısıtma hızı ve kalma süresinin uzun oluşu, oluşan birincil uçucu ürünlerin ortamı terk etmeden ikincil bozunmalarına yol açmaktadır. Bu ise yeniden katıya dönüşme reaksiyonlarını artırarak katı veriminin artmasına neden olmaktadır. Metalürjik kok üretiminde olduğu gibi yavaş pirolizde kalma süresi günlerce olabilir. Sıcaklık, pirolizi hem ürün verimleri hem de bileşimleri açısından etkileyen en önemli parametredir. Sıcaklık artışı ile piroliz dönüşümü ve gaz verimi artar, katı verimi azalır. Hammaddeye ve başka bazı faktörlere göre değişme görülebilmesine rağmen, pirolizde sıvı ürün verimi genellikle 500 °C' ye kadar artıp sonra azalır. Hızlı pirolizde ise, en yüksek sıvı verimini veren sıcaklık daha yüksek değere kayabilir. 700 °C' den yüksek piroliz sıcaklıklarında düşük molekül ağırlıklı ürünleri oluşturan reaksiyonlar nedeniyle gaz ürünlerin, özellikle de H₂, CO ve CH₄ gibi gazların oluşumu belirgindir. Parçacık boyutunun pirolize etkisi değerlendirildiğinde; pirolizde ısı ve kütle aktarımı gerçekleştiğinden, parçacık büyüklüğü oluşturacağı ısı/kütle transferi direnci sebebiyle ürün bileşimini/verimini etkileyebilir. Serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık büyüklüğü kalma süresine, akışkan yataklı reaktörlerde ise minimum akışkanlaşma hızına etki eder[10].

1.4.7.2. Partikül Boyutu

Partikül boyutu, piroliz ürün dağılımını etkileyen en önemli parametrelerden birisi olarak bilinmektedir. Çünkü partikül boyutu piroliz reaktörü içerisindeki yakıtın yanma hızını etkilemektedir. Partikül boyutunun büyümesi, ısıtma hızını azaltarak char ürün veriminin artmasına neden olmaktadır. Küçük partikül boyutlarında çalışıldığı zaman ise, uçucuların reaktörde alıkonma süreleri artmakta buna bağlı olarak da hidrokarbonların parçalanması ile oluşan hidrojen miktarı artmaktadır. O halde, küçük parçacık boyutundaki biokütle örneklerinin pirolizinde sıvı ürün oluşumunun, büyük parçacık boyutundaki biokütle örneklerinin pirolizinde ise katı ürün oluşumunun maksimum olduğunu söylemek mümkündür[10,12,14,17,21].

Yapılan çalışmalar, partikül boyutunun kendi başına değil, parçacığın ısınma hızı ile birlikte bir etki yapabileceğini göstermektedir. Tek başına partikül boyutunun değişimi ürün verimlerini çok fazla etkilememektedir. Piroliz işlemi sırasında, büyük partikül boyutundaki biokütle örnekleri daha yavaş ısınacaktır ve bu nedenle ortalama partikül sıcaklıkları daha düşük olacak, daha az miktarda uçucular oluşacaktır. Bu durum, sıvı ürün veriminin daha az olmasına neden olabilmektedir[10,24-28].

Parçacık boyutunun etkisi ile ilgili literatürde yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Uzun B. ve arkadaşları, soya kabuğunun 300 °C/dk ısıtma hızında, sürükleyici gaz olarak azotun kullanıldığı ortamda farklı partikül boyutundaki örneklerine uygulanan piroliz işlemi sonucu, piroliz ürün dağılımında önemli bir değişim olmadığını görmüşler ve ürün dağılımının, özellikle, sıcaklığa bağlı olarak değiştiği, partikül boyutuna ise daha az oranda bağlı olduğu sonucuna varmışlardır[10,24-28].

Pütün A. E ve arkadaşlarının pirinç sapları ile yapmış oldukları 5°C/dk ısıtma hızındaki yavaş piroliz çalışması sonucunda $0,425 < D_p < 0,85$ mm. arasında değişen altı farklı partikül boyutunun piroliz sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemişler ve partikül boyutunun ürün dağılımı üzerine önemli bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir[62]. Parçacık boyutunun etkisi yanında hammaddenin uzunluğunun piroliz verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hammaddenin uzunluğunun 0.5-1 cm arasında değiştiği durumlarda ürün dağılımına uzunluğun bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Parçacık boyutu 0.5-0.9 mm aralığında değişen çam kabuklarının 765 °C 'deki pirolizinde, artan parçacık boyutuna bağlı olarak katı ve sıvı ürün verimlerinde fazla etki yapmadığı, gaz ürünlerde ise çok az verim artışına neden olduğu fakat sıvı ürün bileşimine etkisinin olmadığı görülmüştür[10,24-28].

Ateş ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada da susam sapı biokütle örneğinin sabit yataklı reaktörde 400 ve 700 °C sıcaklık aralığındaki pirolizi incelenmiştir. Farklı parametrelerin piroliz üzerine etkisi araştırılmıştır. 0,224 ve 1,8 mm. parçacık boyutundaki biokütle örnekleri ile yapılan çalışmalar sonucunda, parçacık boyutunun ürün dağılımı üzerine etkisinin ihmal edilebileceği vurgulanmıştır[10,24-28].

Piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle aktarım sınırlaması söz konusu olmaktadır. Uçucular yüzeyle daha uzun süre etkileşmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve

sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme, piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir[10,12,14,17,21].

1.4.7.3. Sıcaklık Etkisi

Piroliz sıcaklığı; piroliz ürünlerin verimlerini ve bileşimini etkileyen en önemli değişkendir. Sıcaklığın değişmesi ile katı, sıvı ve gaz ürün veriminde ve içeriğinde önemli değişikliklerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla ürünlerin elementel bileşiminin değiştiği ve H/C ve O/C oranlarının azaldığı belirlenmiştir[1,10,21].

Yüksek piroliz sıcaklıkları, katranın yapısındaki ısıl parçalanmalar ile sıvı ürün veriminin azalmasına gaz ürün veriminin ise artmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çevre ile parçacıklar arasındaki sıcaklık farkı yüksek olduğu için ısıtma hızı da yüksektir, buna bağlı olarak da hızlı ısınma ile char ürün verimi azalmaktadır. Sıcaklıkların yüksek olması ile gaz ürünler içindeki hidrokarbonlar parçalanmakta, hidrojenin ve gaz ürünlerin oluşumu söz konusu olmaktadır[1,10,21].

Pirolizde, reaksiyon sıcaklığı ve reaktör sıcaklığını ayırt etmek önemlidir. Isı transferini sağlayan sıcaklık değişiminin olması için reaktör sıcaklığının çok daha yüksek olması gereklidir. Odunun hızlı pirolizinde, düşük reaksiyon sürelerinde, sıvı ürün veriminin en az %50 olması için, en düşük sıcaklık ortalama 435 °C' dir. Birçok odunsal biokütle için sıcaklığın, maksimum üretilen ürün üzerine etkisi en iyi 500-520 °C 'de yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır. Diğer tarım ürünleri için maksimum ürün veriminin olduğu bu sıcaklık farklı olabilmektedir. Sıcaklığın, üretilen yakıtın kalitesi üzerine etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Waterloo Üniversitesi tarafından yapılan çalışma kimyasal ürünler üzerine, kül, DP (polimerizasyon derecesi), ısıtma hızı ve reaktör sıcaklığının etkisini göstermektedir. İkincil gaz\buhar faz ilişkisi, yalat bio-oil 'in kalitesinin tanımlanması için oldukça önemlidir.

Literatürde farklı biokütle örneklerinin pirolizine sıcaklığın etkisini incelemek üzere yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda elde edilen veriler, sıcaklık artışının katı ürün verimini azalttığını, gaz ürün verimini ise arttırdığını göstermiştir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığa kadar artmış, daha sonra ise meydana gelen ikincil tepkimeler sonucu gaz ürün veriminin artması ile azalma göstermiştir. Her

biokütle için maksimum sıvı ürünü elde edildiği sıcaklık farklıdır. Örneğin, zeytin küspesi ile yapılan piroliz çalışmasında sıvı ürün verimi 600 °C' de, pamuk saplarının 7 °C/dk ısıtma hızında pirolizi sonucu elde edilen verim 550 °C' de, pirinç samanının 553 K- 753 K' de, 10 K/dk pirolizi sonucu ise elde edilen sıvı ürün ise 693K' de maksimum olarak elde edilmiştir[1,10,21].

Piroliz işleminde sıcaklığın artması sonucu gaz ürün verimindeki artışı, reaktörü içindeki piroliz buharlarının ikincil reaksiyonları ile açıklamak mümkündür. Sıcaklığın artması ile biokütlerde daha büyük birincil bozunmalar meydana gelmekte ya da char atığında ikincil bozunmalar oluşmakta bu da char ürün veriminde azalmaya neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda charda oluşan bu ikincil bozulmalar, sıcaklığın artmasına paralel olarak, gaz ürün veriminin artmasına da katkıda bulunmaktadır[1,10,21].

Yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemlerinde H₂, CO, CH₄ gibi gaz ürünler elde edilmektedir. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaşması ile gaz ürün veriminin arttığı gözlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde ise sıvı ürün verimi artmaktadır. İşlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında da doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve H/C oranları azalmaktadır[1,10,21].

J.M.Encinar ve arkadaşları *Cynara cardunculus* L. 'nin sabit yataklı bir reaktörde pirolizi sonucu ürün dağılımını incelemiştirlerdir. 300 °C ile 800 °C arasında 0,4-2 mm partikül büyüklüğünde, 2,5 ve 10 g örnek ağırlıklarında ve 100 ile 300 cm³/dk azot akış hızlarında çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Deneyler izotermal koşullarda yapılmıştır. Partikül büyüklüğü, azot akış hızı ve başlangıçtaki örnek ağırlığının bu çalışmadaki koşullara çok bir etkisi az iken, sıcaklığın önemli bir faktör olduğu görülmüştür. Sıcaklıktaki kararsızlığın artışı, karışımın karbon içeriğinin, gaz üretimine olan eğilimin ve kül yüzdesinin artmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, sıcaklıktaki artışla beraber, uçucu madde ve katı ürün miktarının azaldığı tespit edilmiştir.H₂, CH₄, CO ve CO₂ gazları elde edilen ana gazlardır. Gaz kompozisyonu ve elementel analizi sonucu, katı ve gaz fazlar için uygun sıcaklık değerine karar verilmiştir. Buna göre, kömürün niteliği açısından 600 °C ve 700 °C arasındaki sıcaklıkta pirolizin yapılması gerektiği sonucunu vermiştir[1,10,21].

Demirbaş A. zeytin kabuğu, mısır ve çay atıklarının 950-1250 K' de silindirik reaktörde pirolizini incelemiştir. Bu çalışmada, deneysel olarak kullanılan farklı tarımsal atıklarda, kimyasal işlem sırasındaki sıcaklığın, partikül büyüklüğünün, lignin ve inorganik madde içeriklerinin char verimi ve reaktivite üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı yükseltildiğinde char verimi azalmıştır. Örneklerin partikül büyüklükleri arttırıldığında ise char veriminin arttığı görülmüştür. Yüksek sıcaklık ve daha küçük partiküller ısınma hızının artması sonucu, char veriminin düşmesine neden olmuştur. Zeytin kabuğundaki yüksek lignin içeriği nedeniyle mısıra göre daha fazla char verimi elde edilmiştir. Zeytin kabuğundan elde edilen charın gazlaştırmada, kül içeriğinin daha fazla olması nedeniyle, mısırdan elde edilene göre daha reaktif olduğu da bu çalışmada görülmüştür[1,10,21].

Bir başka çalışmada ise, odunsu biokütle/kömür karışımlarının 200 °C ve 1400 °C sıcaklıkları arasında hem yavaş hem de hızlı ısıtma hızlarındaki pirolitik davranışları araştırılmıştır. Karşılaştırmalı araştırmalar sonucunda elde edilen sonuçlar karışımların pirolitik karakteristiklerinin ana materyalle aynı özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Böylece, inert koşullar (oksitleme yok) altında iki yakıt hiçbir kimyasal etkileşim olmaksızın birbirlerinden bağımsız olarak ısıl dönüşüm geçirmektedirler. Temel piroliz ürünlerinin verimi (örneğin uçucular ve char) karışımdaki kömür ve odunsu biokütlenin yüzdeleri ile doğru orantılıdır. Ayrıca, bu çalışmada, karışım numunelerinden elde edilen gaz ürünlerinin kompozisyonlarının bile ana yakıtların bileşimi ile doğru orantılı olduğu gösterilmiştir. Bu bulgular, odunsu biokütle/kömür karışımlarının yanma sistemlerindeki davranışlarını tahmin etme ve anlamaya yardımcı olabilmektedir.

Apaydın ve arkadaşları ise, Antepfıstığı kabuğunun atmosferik basınçta, sabit yataklı reaktörde 300, 400, 500, 550 ve 700 °C sıcaklıklarda yavaş pirolizini yapmışlar ve sıcaklığın ürün verimi ve bileşimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Sıcaklık artışı ile katı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin arttığı, sıvı ürün veriminin ise maksimuma ulaştıktan sonra azalma gösterdiği gözlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimini %20,5 oranında 500-550 °C sıcaklık aralığında elde etmişlerdir. Elde edilen yağın ve katı ürünün karakterizasyonu sonucunda antepfıstığı kabuğunun geleneksel yakıtlarla benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır[10].

1.4.7.4. Piroliz Ortamı

Piroliz ürün verimini ve bileşimini etkileyen diğer bir faktör de piroliz ortamıdır. Piroliz işlemi normal, sürükleyici gaz (N_2) ve su buharı gibi ortamlarda yapılabilmektedir. Sürükleyici gaz kullanılması ortamdaki uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonlara uğramadan ortamı terk etmesine yardımcı olduğundan dolayı sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır. Fakat çok yüksek miktarda sürükleyici gaz kullanımı soğutma ünitesinin yeterli olmayışı nedeniyle uçucu bileşenlerin sıvı ürüne dönüşmeden sistemi terk etmesine yani sıvı ürün veriminin düşmesine sebep olabilir[10,26].

Biokütle pirolizi; normal, sürükleyici gaz, su buharı ve hidrojen ortamlarında yapılmaktadır. Farklı ortamların kullanılması ile ürünlerin kalitesi ve miktarları değişmektedir[27]. Pirolizden elde edilen katı ürün üzerinde bulunan anorganik maddeler, piroliz sırasında karbonlaşma tepkimelerini ve dehidrasyonu hızlandırmaktadır. Dolayısıyla aktif karbon artışı ile daha düşük miktarda sıvı ürün elde edilmektedir. Sürükleyici gaz ortamında yapılan pirolizlerde sürükleyici gaz olarak N_2 , He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır. Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın birincil piroliz ürünleri hızla ortamdan uzaklaştırılıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlemesi ve dolayısıyla kütle aktarım sınırlamasının ortadan kaldırılmasıdır[10].

Yapılan bir çalışmada dört farklı pirinç dış yaprağının hava, oksijen ve azot atmosferlerinde üç farklı ısıtma hızındaki (10, 20 ve 50 °C/dak) termogravimetrik davranışları incelenmiştir. 700 °C' de, aktif ve pasif bölgelerdeki ısıl bozunurluğu, başlangıç bozunma sıcaklığı ve kalıntı ağırlığı tespit edilmiştir. Bu ısıl bozunma indisleri; ısıtma hızına, uygulandığı atmosfere, pirinç dış yapraklarının içerdiği inorganik maddelere ve kimyasal bileşime bağlıdır. Isıtma hızı arttırıldığında, başlangıç bozunma sıcaklığı azalırken, hem bozunma hızı hem de 700 °C' deki kalıntı miktarı artmaktadır. Pirinç dış yapraklarının selülozik içeriği ne kadar yüksek olursa ısıl bozunma hızı ve başlangıç bozunma sıcaklığı da o kadar yüksek olur. Ayrıca, pirinç dış yapraklarındaki yüksek kül içeriği 700 °C' deki kalıntı miktarının da artmasına neden olmaktadır. Aktif bölgedeki bozunma hızı oksijen varlığında, hava ve azot varlığındakine oranla daha yüksektir. Hava ve oksijen atmosferlerinin oksidatif atmosferlerine kıyasla azot atmosferindeki kalıntı miktarının da daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Hava ve oksijen ortamlarındaki pirinç dış yapraklarının 700 °C' deki kalıntı

miktarlarının başlangıç kül içeriğinden daha düşük olduğu ve azalan kül değerlerinin hava için %2,95' den % 13,10' a değiştiği, oksijen ortamında ise %4,20' den %17,05' e değiştiği belirlenmiştir[10].

Açıkgöz ve arkadaşları; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül büyüklüğü ve sürüklenme gazı akış hızı parametrelerinin piroliz ürün verimi ve ürün kompozisyonu üzerinde etkilerini belirlemek amacıyla keten tohumu ile sabit yataklı hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda maksimum yağ (yakıt) veriminin, 550 °C piroliz sıcaklığında, partikül büyüklüğünün $0,6\text{mm} < D_p < 1,8\text{mm}$ olduğu aralıkta, 300 °C/dak ısıtma hızında ve $100\text{ cm}^3 / \text{dak}$ sürüklenme gazı akış hızında (N_2), %57,7 olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen piroliz ürünleri; elementel analiz ve çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Yağ üzerinde yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar; 38,35 MJ/kg ısıl değere olan yağın yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermektedir[20].

Pütün ve arkadaşları soya küspesinin üç farklı atmosferde pirolizini incelemişlerdir. Statik ortamda yapılan piroliz çalışmaları ile sıcaklığın ve partikül boyutunun etkisi araştırılmış, azot ve su buharı ortamlarının etkisi incelenmiştir. $0,850 < D_p < 1,250\text{ mm}$ parçacık boyutunda, 550 °C sıcaklıkta, $200\text{ cm}^3 / \text{dk.}$ azot akış hızında yapılan deneyler sonucunda sıvı ürün verimi % 33,78 olarak elde edilirken, 1.3 cm/s su buharı hızında sıvı ürün için % 42,79 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin kromatografik ve spektroskopik analizleri yapılarak yapıları incelenmiştir. Yapılan analizler ve elde edilen H/C oranı biokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yakıtlarla benzer olduğunu göstermiştir[10,18].

Hidrojen atmosferlerinde yapılan pirolize "Hidropiroliz" denilmektedir. Hidropiroliz sonucu ürün verimi ve oluşan düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların, yani uçucuların, oranları artmaktadır. Hidrojen ortamında, organik bileşikler ve birincil ürünler katı ürünler daha hızlı bozulmaktadır. Hidropiroliz ortamında yeniden polimerleşme en aza inmekte ve oluşan serbest radikaller hidrojenlenerek kararlı hale gelmektedir[10,21].

Pütün A.E., Pütün E. ve Gerçel Euphorbia rigidanın iyi sürükleyici sabit yataklı borsal reaktörde hidropirolizini yapmışlardır. Bu çalışma ile, ekstrakte edilen Euphorbia rigida örneğinin yenilenebilir yalıt ve kimyasal besleme olarak uygun bir kaynak olabilirliği

araştırılmıştır. Hidropiroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının hidropiroliz ürünleri ve kimyasal bileşikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 550 °C hidropiroliz sıcaklığında 100 °C/dk ısıtma hızında, 150 bar hidrojen basıncı ve 5 dm³/dk hidrojen akış hızında en yüksek bio-oil verimi % 39,8 olarak bulunmuştur. Nükleer manyetik rezonans tekniği ile bio-oilin elementel analizi yapılmıştır[10,17].

Su buharı ortamının ise sıvı ürün verimini artırıcı etkileri vardır. Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerinde etkisi olduğu yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Literatürde reaksiyon süresinin indirilmesi sıvı ürün veriminde artışa neden olduğu bulunmuştur[10,17].

Vakum, inert ortam ya da reaktif bir bileşenli ortamda piroliz gerçekleşebilir. Vakum pirolizde birincil ürünler hızla uzaklaştırılır ya da gaz fazına gönderilir, böylece daha ileri bozunma reaksiyonlarının önüne geçilmiş olur. Su buharının bulunması biokütlenin hidrolizi ya da ara ürünlerin yeniden düzenlenmesi ile moleküllerin parçalanmasını hızlandırdığı bilinmektedir. Bu hidrotermoliz olayı asit ya da alkali bir aracı ile katalizlenebilir. Pirolizin gerçekleştiği ortam ürün dağılımı ve yapısını etkileyen bir parametredir. Piroliz; normal, sürükleyici gaz (H₂, He gibi), hidrojen ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilir. Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına oranla sürükleyici gaz ortamında daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimeleri önlemesi ve kütle aktarım sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır[10].

1.4.7.5. Katalizör

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılması ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir.

Biokütlenin katalitik pirolizi ile ilgili çalışmalara bakıldığında, katalizörün sıvı ürün verimi ve dağılımını doğrudan etkilediği görülmektedir. Piroliz işlemlerinde, nikel dolomit ve alkali, toprak alkali ve geçiş metali tuzları katalizör olarak

kullanılabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan katalizörler, alkali metal karbonatları ve borakstır. Bazı çalışmalarda Na, Li ve K karbonatlarının sıvı ürüne göre, daha çok gaz ürün verimini ve piroliz dönüşümünü arttırdığı, sıvı ürün verimini ise TiO_2 , $ZnCl_2$, $AlCl_3$, ZnO ve Fe_2O_3 katalizörlerinin arttırdığı saptanmıştır[1,2,10,15,16].

Katalizör kullanımı sıvı ürün veriminde artış ve sıvı ürün özelliklerinde iyileşme sağlayabilmektedir. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürün yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu için farklı katalizörler kullanılarak deoksijenasyon reaksiyonları ile ürünün kalitesi iyileştirilebilir. Özellikle asidik zeolit katalizörleri kullanılarak sıvı üründeki oksijenli bileşiklerin konsantrasyonu azaltılabilir ve yakıt özelliklerinde bir iyileşme sağlanabilir[2,10,15,16].

Literatürde katalizör kullanılarak yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Odunun sıvılaştırılması üzerine asit ($HCOOH$) ve alkali (Na_2CO_3 ve K_2CO_3) katalizörlerin etkisinin incelendiği bir çalışmada, odundan hazırlanan sulu çamurun sıvılaştırılmasına ait katalizörün gerek sıvı ürün verimi, gerekse yağdaki karbon yüzdesi yönünden diğer alkali katalizörlere göre daha etkili olduğu saptanmıştır[1,10,15,16].

Yılgın ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, sulu formik asit ortamında kavak odununun sıvılaştırılmasında temel parametre olarak katalizör miktarı (Na_2CO_3) ve sıcaklık göz önüne alınarak incelenmiştir.

Sıvılaştırma üzerine katalizör miktarının etkisinin $250\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 2 saatlik sıvılaştırma süresi için araştırıldığı deneylerde, yağ veriminin katalizör miktarındaki ilave artış ile artmadığı ve katı madde miktarının katalizörsüz deneylerden daha az olduğu bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda (220 , 250 , 270 ve $300\text{ }^\circ\text{C}$) yürütülen deneylerde, yağ verimi ve reaksiyonda oluşan gaz miktarı sıcaklığın artması ile artarken katı ürün miktarının sıcaklık ile kararlı bir şekilde azaldığı görülmüştür[10,16].

Çay atığının katalitik pirolizinde ise, biokütle örnekleri $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de katalizörlü ve katalizörsüz olarak pirolize tabi tutulmuş, ağırlıkça % 10 Na_2CO_3 K_2CO_3 ve $ZnCl_3$ katkısı ile sıvı ürün veriminin arttığı, katalizör miktarı % 10' dan % 70' e çıkarıldığında ise sıvı ürün veriminde azalma olduğu belirlenmiştir[10,16].

Ateş ve arkadaşları tarafından yürütülen bir diğer çalışmada ise hem statik hem de su buharı ortamında E. Rigida 'nın sabit yataklı Heinze reaktöründe katalitik pirolizi

incelenmiştir. Katalizör olarak Co-Mo katalizörü farklı oranlarda kullanılmıştır. Her iki ortamda da, katalizörün sıvı ürün veriminin, artan katalizör yüzdelere paralel olarak arttırdığı gözlenmiştir. Katalizör olumlu etkisini gaz ürün verimini kısıtlayıp sıvı ürün verimini artırma yönünde göstermiştir[82]. Buna paralel olarak ayın grup tarafından E. Rigida 'nın 550 °C' de 7 °C/dk ısıtma hızında sabit yataklı reaktörde, üç farklı katalizör ile pirolizi incelenmiştir. Sırasıyla Criterion-534, aktive edilmiş alümina ve doğal zeolit kullanılarak yapılan yavaş piroliz çalışmalarında, katalizörün sıvı ürün verimini arttırdığı görülmüştür[10].

Ateş ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, E. Rigida ve susam sapının sabit yataklı reaktörde DHC-32 katalizörleri ile katalitik pirolizi incelenmiştir. Ağırlıkça %5, 10 ve 20 oranlarındaki katalizör ilavesi ile 500 ve 750 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve katalizörsüz ortamda yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, 500 °C sıcaklıkta katalizörsüz piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin, her iki biokütle için de katalitik piroliz sonucunda arttığı görülmüştür. Katalitik deneyler katalitik olmayan deneylerle karşılaştırıldığında, sıcaklığın 750 °C' ye artmasıyla, sıvı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin ise arttığı gözlenmiştir[10,15].

Chen G. ve arkadaşları biokütleden hidrojen eldesi amacıyla, pirinç sapı ve talaş biokütle örneklerinin farklı katalizörler kullanarak pirolizini incelemişlerdir. Katalitik ve katalitik olmayan piroliz sonuçları karşılaştırıldığında, katalitik piroliz sonucunda hidrojen zengin gaz ürün elde edilebileceğini vurgulamışlardır[10].

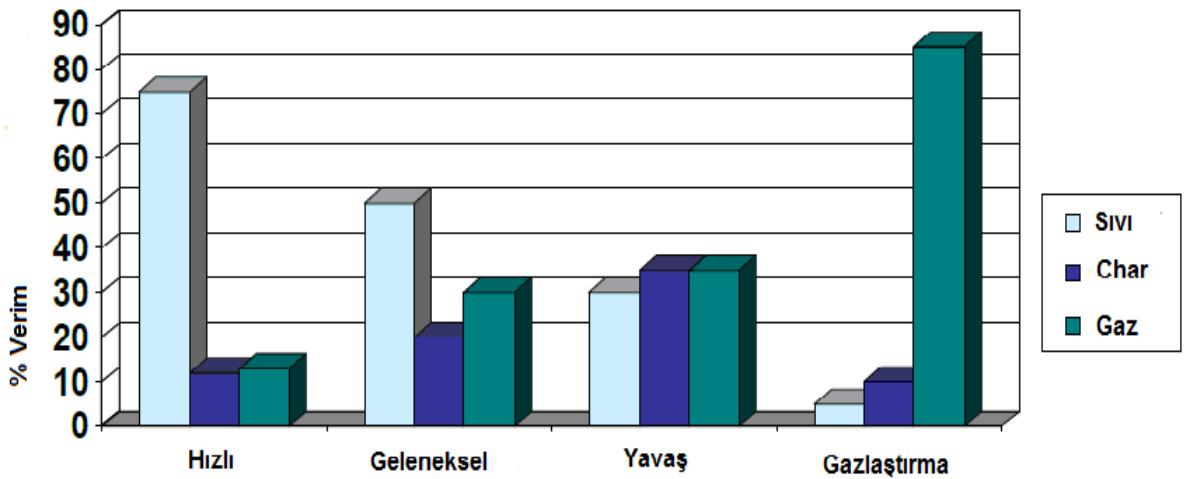
Hernandez ve arkadaşları ise, yüksek yoğunluklu polietilen malzemenin akışkan yataklı reaktörde ağırlıkça %20 oranında HZSM-5 veya HUSY katalizörleri ekleyerek katalitik pirolizini incelemişler ve yoğunlaşabilen bileşenlerin bileşiminin katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda oldukça farklı olduğunu görmüşlerdir. Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün yapısının C₁₀-C₄₀ karbon dağılımındaki parafinlerden oluştuğu aromatik yapıların olmadığı saptanmıştır. Ancak az miktarda eklenen zeolit (HZSM-5 veya HUSY) katalizörlerinin, sıvı üründeki doymuş ve doymamış hidrokarbonlarda önemli ölçüde azalmaya neden olduğu, aromatiklerin ve dallanmış yapıdaki parafinlerin oluşumunu ise pozitif yönde etkilediği saptanmıştır[2,10].

1.4.7.6. Basınç

Basınç; piroliz ortamındaki uçucu bileşenlerin verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur ve aynı zamanda katı ürün verimini artırır. Düşük basınçta ise sıvı ürün verimi artış göstermektedir[10].

1.4.8. Piroliz Yöntemleri

Piroliz, oksijensiz ortamda katı (char), sıvı ürün ve gaz üretimi için biokütlenin ısı bozundurulmasıdır. Farklı piroliz yöntemlerine göre ürün dağılımı Şekil 1.7.' de verilmiştir[11].



Şekil 1.7. Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri.

1.4.8.1. Geleneksel Piroliz

Düşük sıcaklıklarda biokütlenin ısıtılması, uzun gaz ve katı alıkonma zamanı, yavaş ya da geleneksel piroliz olarak adlandırılmaktadır. Yavaş piroliz, temel olarak odun kömürünün üretilmesi amacıyla insanlar tarafından binlerce yıldır kullanılan bir yöntemdir. Odunun yavaş pirolizinde, biokütle yaklaşık 500 °C' ye ısıtılır. Buhar alıkonma süresi ise 5 dk ile 30 dk arasında değişmektedir. Bu piroliz işleminde, hızlı pirolizde olduğu gibi buharların hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşmaması ve böylece buhar fazındaki bileşenlerin birbirleriyle reaksiyona girmeye devam etmesi ile temel

olarak katı ürün ve bunun yanında sıvı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Yavaş pirolizde ısıtma hızı hızlı pirolize göre oldukça düşüktür. Sisteme bağlı olarak, ısıtma hızı saniyede 0,1–2 °C aralığında ve yaygın olarak piroliz sıcaklığı yaklaşık 500 °C'dir. Gazın alıkonma zamanı biokütleyle göre 5 saniyeden, dakika ya da günlere kadar değişebilir[10,15].

Geleneksel piroliz tekniği ucuz ve verimli bir yöntemdir. Piroliz ürünleri olarak katı, sıvı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Gaz ürün verimini artırmak için yüksek sıcaklıklar istenirken, sıvı ürün için daha düşük sıcaklıklar kullanılır.

Geleneksel piroliz ile yaklaşık eşit miktarlarda gaz, sıvı ve katı ürün elde edilmektedir. Gaz ürün için 650 °C' nin üzerinde sıcaklıklar kullanılır. Sıvı ürün için ise daha düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir[10,21].

Geleneksel piroliz sırasında, biokütle yavaş pirolizlendiğinden dolayı ana ürünler katran ve chardır. Birincil tepkime oluştuktan sonra, yeniden polimerleşme ya da birleşme reaksiyonları oluşumuna izin verilir[10,17,21].

Pütün ve arkadaşları, fıstık kabuğunu sabit yatak reaktörde, atmosfer basıncında, 300, 400, 500, 550, 700 °C' lerde yavaş piroliz yöntemiyle incelemişler, sıcaklığın ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimine 500-550 °C sıcaklıkta %20,5 ile ulaşılmıştır. Sıvı ürün bu sıcaklık altında, katı ürünler ise tanımlanan tüm sıcaklıklarda analiz edilmiştir. Sonuç olarak, fıstık kabuğundan elde edilen sıvı ve katı ürünlerin yüksek değerli geleneksel yakıtlarla benzerliklerini ortaya koymuştur[10,16,22].

Biokütle yavaş olarak piroliz edildiğinde genellikle eşit miktarlarda ürünler oluşur. Bir gıda endüstrisi atığı olan kayısı küspesi, Özbay ve arkadaşları tarafından 5 °C/dak ısıtma hızıyla ve 550 °C piroliz sıcaklığıyla sabit yatak reaktörde sürükleyici gaz olarak N₂ kullanılarak piroliz edilmiş ve bio-oil verimi % 23,2 ile maksimum verime ulaşmıştır.

Pütün A.E. ve arkadaşları geri beslemeli tubular reaktörde ayçiçeği ve fındikkabuğunun pirolizini çalışmışlar, her üçünün de yenilenebilir enerji kaynağı ve kimyasal besleme olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada, piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz (N₂) akış hızının piroliz verimi ve bio-oil' in kimyasal bileşimine etkileri

araştırılmıştır. En yüksek bio-oil verimi, 823K sıcaklıkta, 7 °C/dk ısıtma hızında, N₂ atmosferinde, ayçiçeğinden elde edilmiştir.

Karaosmanoğlu ve arkadaşları kolza bitkisinin sap ve saman kısımlarının 350, 450, 550 ve 650 °C' de borusal reaktörde, 10 °C/dk ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında yavaş pirolizini araştırmışlar, maksimum sıvı ürünü 30 °C /dk ısıtma hızında 650 °C' de elde etmişlerdir. Sıvı ürünün kimyasal karakterizasyonu, biokütleden elde edilen bio-oilin yakıt olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Pütün ve arkadaşları tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise, pamuk atıklarının ve saplarının sabit yataklı borusal reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının ve sürükleyici gazın piroliz ürünleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Isıtma hızının 7 °C /dk olduğu durumda, en yüksek sıvı ürün verimini 550 °C ' de elde etmişlerdir.

1.4.8.2. Flash Piroliz

Flash piroliz, orta sıcaklıklar (400-600 °C) ve yüksek ısıtma hızları (>2 °C/sn) ile karakterize edilir. Buharın alıkonma zamanı genellikle 2 saniyeden azdır. Geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı ürün en yüksek seviyededir[10].

1.4.8.3. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz çok yüksek sıcaklıklarda çok kısa reaksiyon süresinde sıvı ürün elde etmek için kullanılan ileri bir teknolojidir. Hızlı piroliz ile yüksek oranda sıvı ürün elde etmek için çok sayıda reaktör araştırılmıştır. Bunlardan en popüler olanları akışkan yataklı (fluid bed) reaktör ve kabarcıklı (bubbling) reaktörlerdir. Bu reaktörler reaksiyon sıcaklığını hammaddeye hızlı bir şekilde iletmek için kusursuz akışkan yatak ısı transfer karakteristiklerini kullanırlar.

Literatürde hızlı piroliz ile ilgili olarak yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Her çalışmada farklı kaynaklardan elde edilen ürünler ve/veya farklı parametreler incelenmiş, işletim koşullarının piroliz ürün dağılımına etkileri vurgulanmıştır.

Luo ve arkadaşları, 3 farklı odun çeşidinin (*Pterocarpus indicus*, *Cunningharnia lanceolata*, ve *Fraxinus mandshurica*) ve pirinç saplarının maksimum 3 kg/s besleme hızında, akışkan yataklı reaktörde, inert atmosferde hızlı pirolizini incelemişler, azot

akışının kumlu akışkan yüzeyde 3-6 Nm³/h olduğu çalışmalar için reaksiyon sıcaklığın 500-700 °C arasında belirlemişlerdir. Maksimum sıvı ürün 500 °C' de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar; ürün verimleri, ürünlerin ısı değerleri ve düşük su içeriklerine göre değerlendirildiğinde, en iyi sıvı ürünün Pterocarpus indicus' dan elde edildiği, pirinç saplarının ise, yüksek su ve kül içeriği ile en kötü sıvı ürünü verdiği görülmüştür[28].

Elliort ise yapmış olduğu piroliz çalışmasında üç farklı biokütle kaynağı kullanmıştır: Meşe odunu, yumuşak odun (güney çamı), yeşillik ot (çim). Tüm 105-250 µm partikül boyutundaki biokütle örneklerinin vortex hızlı pirolizi sonucunda < 1 sn. kalma süresi için, tüm biokütlelerde yaklaşık 520 °C' de maksimum sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler analiz edilmiş ve sonuçlar, literatürde diğer biokütle örnekleri için verilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Sıvı ürünün, bio-olin içerdiği inorganik bileşenleri, çarı ve homojen sıvı fazdan meydana gelen alkali metalleri içerdiği saptanmıştır[10,17].

Piskorz ve arkadaşları da İtalyan sweet sorghum ve küspesinin atmosferik basınçta pirolizini incelemişlerdir. Sıcaklık aralığı 400-560 °C aralığında, uçucu alıkonma süresi ise 222-703 ms. aralığında olarak seçilmiştir. Kuru temel üzerinden maksimum sıvı ürünü 510 °C' de (500 ms) elde etmişlerdir. Daha kısa alıkonma sürelerinde (225 ms) ve 525 °C' de yapılan piroliz işlemi sonucunda biraz daha fazla sıvı ürün elde edilebileceğini de vurgulamışlardır[10,24].

Euphorbia Characias (S purge) küspesinin hızlı pirolizi Conti ve arkadaşları tarafından 400-750 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Isıtma hızı, akışkan olarak kullanılan azotun akış hızı 104 °C/s, alıkonma süresi 0,5 sn olarak açıklanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, 400-550 °C sıcaklıkları arasında sıvı ürünün arttığı, 550 °C' den sonra ise gaz ürün veriminin artması ile azalma gösterdiği görülmüştür.

Patrick ve Williams' ın 1996' da yaptıkları bir başka çalışmada ise farklı odun atıkları için maksimum pirolitik sıvı ürün 500 °C' de elde edilmiştir. Ayrıca, yapıdaki kanserojen ve tehlikeli poliaromatik hidrokarbonların da (PAH) oranlarının 5 ppm' den az olduğu bulunmuştur. Bunların derişimleri sıcaklık arttıkça artmaktadır. Ancak 550 °C' da hızlı piroliz sonucunda oluşan sıvı ürün ihmal edilebilir oranda PAH içermektedir[10,22].

Gerçel F. ve Pütün E. tarafından yapılan çalışmada ise, ay çiçeğinin sabit yataklı bir reaktörde, hızlı pirolizi sırasında sürükleyici gaz akış hızı etkileri ile piroliz sonucu elde edilen ürünlerin son sıcaklıkları ve kimyasal bileşimleri incelenmiştir. Buna göre, 50 cm³ /dk akış hızında azot atmosferi içinde 550 °C piroliz sıcaklığında ve 5 °C/s ısıtma hızında, en yüksek bio-oil derişimi ağırlıkça % 52,85 olarak bulunmuştur. Ayçiçeğinden elde edilen bio-oilin kimyasal yapısı yakıt ve kimyasal besleme olarak bu bio-oilin değerli bir kaynak olabileceğini göstermiştir[10].

Shiguang Li ve arkadaşları, legume samanı ve kayısı çekirdeğinin serbest akışlı bir reaktörde, hızlı pirolizini çalışmışlar ve biokütlenin pirolizinin kimyasal kompozisyonla sıkı bir ilişkisi olduğunu görmüşlerdir. Hızlı ısıtma ve piroliz koşullarında, piroliz olan biokütle ile buhar düzenleyici arasındaki etkileşim sonucu ara ürünler oluşmuş, bu da daha fazla H₂ gazının oluşmasına neden olmuştur. Legume samanı için CO ve H₂ 'nin üretilen gaz karışımı içindeki derişimi molce %65,4 kayısı çekirdeği için molce %55,7 mol olarak bulunmuştur[10].

Flash ve hızlı piroliz arasındaki en önemli fark ısıtma hızları (dolayısı ile alıkonma zamanları) ve elde edilen ürünlerdir. Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasında bir ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir[40]. Birkaç saniye ya da daha kısa sürede gerçekleşir. Bu nedenle kimyasal reaksiyon kinetiğinin yanında ısı ve kütle aktarım prosesleri ile faz aktarımları da önemli rol oynar. Isıtma hızı 200 ve 105 °C/sn aralığında ve piroliz sıcaklığı ise genellikle 550 °C' den daha yüksektir. Buharın kısa alıkonma zamanından dolayı ürünler yüksek kalitelidir. Bu proste char oluşumu oldukça düşüktür. Kısa buhar alıkonma zamanı nedeniyle, alkol ve benzin üretmek için kullanılabilir. Bu proste katran ve char oluşumu daha azdır[10].

Hızlı piroliz sonucu elde edilen sıvı, biokütlenin yaklaşık olarak % 70- 80'ini oluşturur. Bu sonuçlar ileriye dönük olarak fosil yakıtlara alternatif oluşturacağını göstergesidir[1,10].

1.4.8.4. Vakum Pirolizi

Vakum pirolizi ile kuru olarak ağırlıkça % 60 gibi yüksek oranda sıvı ürün elde etmek mümkündür. Fakat buhar alıkonma süresi hızlı pirolizinki kadar kısa olmasına rağmen katı ısıtma hızı düşük ve katı alıkonma zamanı çok yüksektir.

Vakum, inert ortam ya da reaktif bir bileşenli ortamda piroliz gerçekleşebilir. Vakum pirolizde birincil ürünler hızla uzaklaştırılır ya da gaz fazına gönderilir, böylece daha ileri bozunma reaksiyonlarının önüne geçilmiş olur. Su buharının bulunması biokütlenin hidrolizi ya da ara ürünlerin yeniden düzenlenmesi ile moleküllerin parçalanmasını hızlandırdığı bilinmektedir. Pirolizin gerçekleştiği ortam ürün dağılımı ve yapısını etkileyen bir parametredir. Piroliz; normal, sürükleyici gaz (H₂, He gibi), hidrojen ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilir. Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına oranla sürükleyici gaz ortamında daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimeleri önlemesi ve kütle aktarım sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır[71].

1.4.9. Piroliz Kinetiği

Farklı ısıtma hızları ile karakterize edilen piroliz yöntemlerine göz atılırsa süreçler arasında elementlerin hareketleri farklı olacaktır. Dolayısıyla, ilgili hareketlerin kinetiği de aynı olmayacaktır. Bununla birlikte flash ve hızlı piroliz arasındaki ufak benzerlikten dolayı, ortak bir sunuş kabul edilebilir. Düşük ısıtma hızlarında; bozunma kinetiklerini basit bir reaksiyon kontrol eder. TGA verilerinden kinetik sabitleri için kabul edilen genel bir metot yoktur. Veriler ayarlanabilir sabit aralığında elverişli şekilde uygulanabilir. Biokütlenin pirolizi için, sürecin birinci mertebeden olduğu kabul edilmiştir. Kural, matematiksel olarak aşağıdaki formülde ifade edilmiştir[10].

$$\frac{dw_t}{dt} = K_0(W_\infty - W_0)exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1,11)$$

W_t : Reaksiyon sonrası parçacık ağırlığı (g)

t : Piroliz zamanı (s)

K_0 : Frekans faktörü (ms⁻¹)

W_∞ : En son parçacık ağırlığı (g)

R : Gaz sabiti

E : Aktivasyon enerjisi

T : Sıcaklık (K)

Buna rağmen, yüksek ısıtma hızlarında, parçacık içerisinde daha fazla reaksiyon için uçucu maddelerin alıkonma zamanı yetersizdir. Bu nedenle reaksiyon endotermik olarak görünmektedir. Biokütlenin; yoğunluk, spesifik ısı, termal iletkenlik gibi özellikleri

dönüşüm hızını ve sıcaklığı etkiler. Bu gibi etkilerde deneyin dönüşüm aralığında olan bir ortalama değerin üzerinde alınabilir Aktivasyon enerjisi (E) ve e uslu faktörde alınan veriler (A) geniş çapta değişebilir. (E); 40–250 kJ/ mole arasında ve (A) 104 –1020 sn⁻¹ arasında değişebilir. Ölçülen kinetik verileri; ısıtma hızı gibi işletme koşulları ve malzemenin tipine bağlıdır. Raman ve arkadaşları, gübrenin bozundurulması için, (E) değerinin 175 kJ/ mole ve (A) değerinin 1,67x10¹³ sn⁻¹ olduğunu belirlemişlerdir[10,20].

1.4.10. Pirolizde Kullanılan Fırımlar

Piroliz işlemi, demir-çelik endüstrisi veya kimya endüstrisinde kullanılan, yüksek sıcaklığa, klorit ve sülfidler gibi aşındırıcı gazlara dayanıklı bir yapıya sahip fırınlarda yapılmaktadır. Fırının tabanı erimeyen bir yapıya sahiptir. Atıklar fırının üst kısmından fırına atılır. Fırının sıcaklığı aşağıya indikçe arttığı için atıklar dibe çöktükçe erirler ve atıkların yapısında bulunan gazlar açığa çıkar. Oluşan bu gazlar ısındıkları için yükselirler ve fırının üst kısmına yakın bir yerden dışarı çıkarlar. Çıkan gazı külden kurtarmak ve nemini almak için Gaz Temizleme Ünitesine gerek vardır. Diğer atıklar fırının dip kısmında erimiş mucur olarak birikir. Mucur su vasıtasıyla ayrıştırma tanklarına gönderilir. Ayrıştırma tankında, metallere arındırılan mucur yüksek vasıflı karbon (Kok Kömürü) olarak değerlendirilir.

1.4.10.1. Izgaralı Fırımlar

Izgaralı fırınlar farklı büyüklüklere sahip olup günde 100 tondan 1000 tona kadar atık yakabilirler. Atık fırın içinden geçerken tam yanmayı sağlamak için çalkalama ve karıştırma yapan bir ızgara mevcuttur. Yanmayı sağlayacak hava ızgaranın üstünde ve altında bulunan fanlardan veya körüklerden verilir. Fırın atık yakmaya başlamadan önce çalışma sıcaklığı olan 750 °C civarına getirilir. 24 saat devamlı atık yakılabilir. Atık önce fırındaki hareketli ızgara üzerine itilir. Bu şekilde atıklar fırın içinden yaklaşık iki buçuk saat süresince yavaş yavaş geçerler. Havanın bekleme odasından yanma odasına çekilmesiyle pis kokuların çevredeki etkisi azaltılır. Oluşan küldeki metal içerikli parçalar elektromıknatis yardımıyla geri kazanılır. Yanma odasında oluşan ısı, çok geçişli bir buhar kazanında değerlendirilir. Bu kazanda, elektrik üretimi için kullanılan su buharı elde edilir. Son olarak baca gazları havaya atılmadan önce temizleme işleminden geçirilir. Nitrik asit oluşumunu sınırlandırmak amacıyla yanma odasına kimyasal madde enjekte edilir. Bundan sonra gazlar, gaz temizlemeye gider. Kükürt

dioksit ve hidrojen klorür gibi asit içerikli kirleticilerden kurtulmak için üzerine kireç sütü püskürtülür ve aktif karbon ilave edilerek dioksin gibi yapıda kalmış zararlı organik bileşiklerin giderilmesi sağlanır. Bu işlemlere ilave olarak ağır metal ve partiküllerden arındırılmak üzere filtreden geçirilir. Geri kalan gaz (çoğunlukla karbondioksit ve su buharı) havaya verilir[8,29,30].

1.4.10.2. Modüler Atık Yakma Fırını

Modüler fırınlar az hava ve fazla hava yöntemleri ile çalışabilirler. İki tane yanma odası vardır. Modüler birimlerin, hava enjekte edilen her iki yanma odasında da brülörler bulunur. Atıklar birinci yanma odasında yakılırlar. İkinci yanma odasında ise birinci yanma odasından taşınan yanmamış organik maddelerin yanabilmesi için gerekli bekleme süresi sağlanır. Prizma şeklindeki bu yakıcıların içerisinde bulunan engeller yanma gazlarının yatay ve dikey doğrultuda 90° dönmesini sağlarlar. Bu işlem ile her yön değiştirmede gaz akımından atık kül ayrılır. Besleme kesikli olabileceği gibi sürekli de olabilir. Modüler fırınların en önemli avantajları, düşük maliyetleri, baca gazı emisyonlarına karşı ilave önlem gerektirmemeleri ve döner fırınlara oranla inşa edilmelerinin daha kolay olmasıdır[11,23,31].

1.4.10.3. Döner Fırınlar

Döner fırınlar, kimyasal, metalürjik ve ilaç endüstrilerinin hemen hemen tamamında vardır. Bunlar, genel olarak üç amaç için kullanılır; ısıtma, reaksiyona sokulma ve katı maddenin kurutulması ve birçok durumda da bu amaçların bir kombinasyonunu elde etmek için kullanılmaktadır. Geçtiğimiz birkaç yıl içinde döner fırınlar atık maddelerin termal tedavisi için yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir.(örneğin, tehlikeli atıkların yakılması, aktif karbon elde etmek için atık lastiklerin veya ahşapların gazifikasyonu ve kirlenmiş toprakların termal yayılım için yakılması). Bu yaygın kullanım çeşitli hammaddeyi işleme yeteneği gibi faktörlere bağlanabilir, örneğin, çamur ya da parçacık boyutu büyük farklılaşmalara sahip olan zerrecik halinde malzemeler için, farklı ortamlar sağlama yeteneği için örneğin bir oksitleyici fribord ile yatak birliktelik içinde indirgeyici koşullar gibi. Eğimli bir ocağın yavaş dönmesi girişten çıkışa taşıma sırasında atık bir karışım sağlar ve kalma süresinin esnek ayarlanması katı atıkların termal yok edilmesi için optimum koşulları sağlayabilir. Döner fırınların tasarım veya modellemesinde, dört önemli konu süreç mühendisliği açısından düşünülmelidir; Isı transferi, döner ocak boyunca malzeme akışı, gaz-katı madde kütle transferi ve

reaksiyon kinetiği. Bunlar içinde en önemli olanı ısı transferidir. Çünkü birçok tatbiki durumlarda, ısı transferi döner ocağının performansını sınırlar. Dolgulu yatak ve akışkan yatak gibi diğer gaz / katı madde reaktörleri ile karşılaştırıldığında, döner fırında ısı transferinin içsel özellikleri şunlardır:

Gaz ve döner duvar ile gaz ve haddeleme yatak yüzeyi arasındaki ısı transferi katsayıları tamburun dönme hızından etkilenmektedir. İç duvar periyodik olarak, yüksek sıcaklıklı bir gaz ile ve dökme yatak aralıklarıyla temas halindedir. Böylece duvar tarafından emilen yüksek sıcaklıklı gazın ısısı dolaylı olarak yatağa teslim edilir. Radyasyon ısı transferi nispeten yüksek sıcaklık ortamında göz ardı edilemez. Özellikle, sıcaklık 1000 °C aştığı zaman[32].

Genel olarak döner fırınlar içten ısıtılmalı ve dıştan ısıtılmalı diye sınıflandırılabilir. İçten ısıtılmalı mod, çoğunlukla atık yakma fırını olarak kullanılır ve ısı kaynağı olarak yüksek sıcaklıklı baca gazına sahiptir. Dıştan ısıtılan fırın ise genellikle belirli atıkların pirolizi veya gazlaştırılması olarak benimsenmiştir. İki mod arasındaki en büyük fark, içten ısıtılmalı modda dış duvardan çevreye olan ısı kaybı düşünölmelidir, dıştan ısıtılmalı ise dış duvardan kaynaklanan ısı düşünölmelidir. Döner fırın içindeki ısı transferi takip eden 5 mekanizmayla birlikte gerçekleşir.

Q_{cw-cb} kapalı duvar ile kapalı alt yatak arasındaki ısı transferi. Bu kararsız hal ısı iletimi, katı parçacıkların temas ve kapalı duvar, ve radyasyon yoluyla ısı yayımı da dahil olmak üzere tamamlayıcı bir süreçtir[32].

Q_{g-ew} maruz kalan duvar ve hava payı arasındaki hem taşınım hemde radyasyonla olan ısı transferi[32].

Q_{g-eb} maruz kalan üst yatak ile hava payı arasındaki hem taşınım hemde radyasyonla olan ısı transferi[32].

Q_{ew-eb} maruz kalan duvar ile maruz kalan yatak arasında sadece radyasyon ile olan ısı transferi[32].

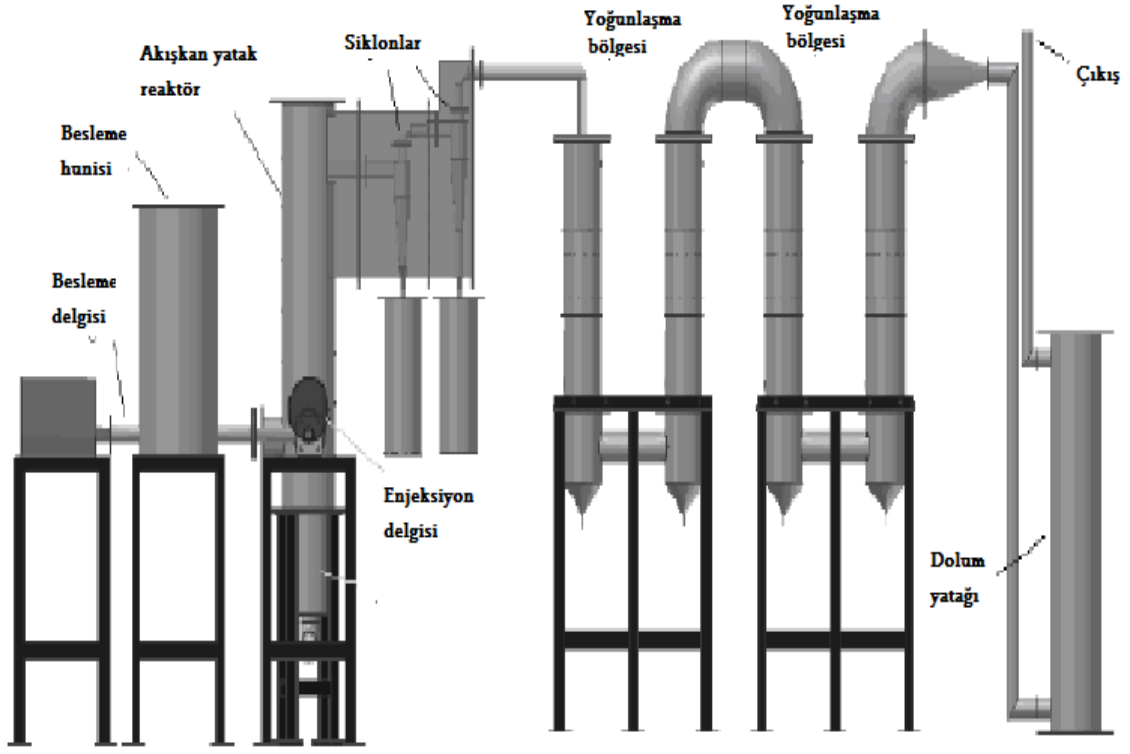
Q_{sh} içten ısıtılmalı döner fırın için duvarın ısı kaybı, S0 dıştan ısıtılmalı döner fırın için harici ısı kaynağı[32].

1.4.11. Piroliz Reaktörleri

1970'lerin ortalarında petrol krizinden bu yana lignoselülozik biokütleden sıvı ürün üretimini geliştirilmesi üzerine dikkatler toplanmıştır. Bu olay bazı hızlı piroliz tekniklerinin gelişmesine yol açmıştır. Termoliz ünitesinde kullanılacak olan reaktörler literatürde çeşitlilik göstermektedir. Tasarlanan bazı reaktör konfigürasyonları sıvı ürün veriminin kuru biokütle temelinde % 70-80' lerde olduğu görülmüştür. Bu tür reaktörler hava kabarcıklı akışkan yataklar, dolaşımli akışkan yataklar, konik reaktörler ve ablative reaktörlerdir. 1990' larda bazı hızlı piroliz teknolojileri ticari bir statüye kavuşmuştur. 50 ton/gün kapasiteli 6 sirkülasyonlu akışkan yataklı tesisler Ensyn Technologies tarafından Red Arrow Products Co., Inc. İşletmesi adı altında Wisconsin eyaletinde kurulmuştur. Dyna Motive /Vancouver, Kanada) hava kabarcıklı akışkan yataklı 10 ton/gün kapasiteli tesisini kurmuş ve Haziran 2004'te Ontario' da 100 ton/gün kapasiteli tesisini açmıştır. BTG (Hollanda) 5 ton/gün kapasiteli dönen konik reaktör sistemini kurmuş ve aynı sistemi uzak doğuda 50 ton/gün' e çıkarmak için kurmuştur. Fortum 2003' e kadar işleteceği 12 ton/gün kapasiteli tesisini Finlandiya'da açmıştır. ENEL Bastardo' daki 15 ton/gün kapasiteli pilot tesisini aralıklarla çalıştırmaktadır. [86]. Piroliz çalışmalarında en çok kullanılan reaktörler sabit ve akışkan yataklı sistemler ile sürüklemeli akış ve serbest düşmeli reaktörlerdir.

1.4.11.1. Kabarcık Akışkan Yataklı Reaktör

Diğer reaktörlerle karşılaştırıldığında, akışkan yataklı reaktörlerin tasarımı ve yapımı daha basittir. İyi gaz katı teması, mükemmel ısı transfer özellikleri, daha iyi sıcaklık kontrolü ve büyük ısı depolama kapasitesi gibi pek çok avantajı vardır. Akışkan yatak pirolizi kuru besleme temelinde odundan, genellikle ağırlıkça %60-75 yüksek sıvı ürün verimliliği ile iyi ve tutarlı performans sunar. 2-3 mm' den küçük biokütle parçacık boyutlarının yüksek biokütle ısıtma hızlarını gerektirir. Daha önce belirttiğimiz gibi, parçacık ısıtma hızı, genel olarak sınırlayıcı bileşendir. Akışkan gaz akış hızı, katıların ve buharın alıkonma zamanını kontrol eder. Char bir katalizör gibi davranarak piroliz reaksiyonu esnasında, buharın parçalanmasını sağlar. Iowa State University' de yapılan akışkan yatak piroliz reaktörü Şekil 1.8.' de görülmektedir[11].

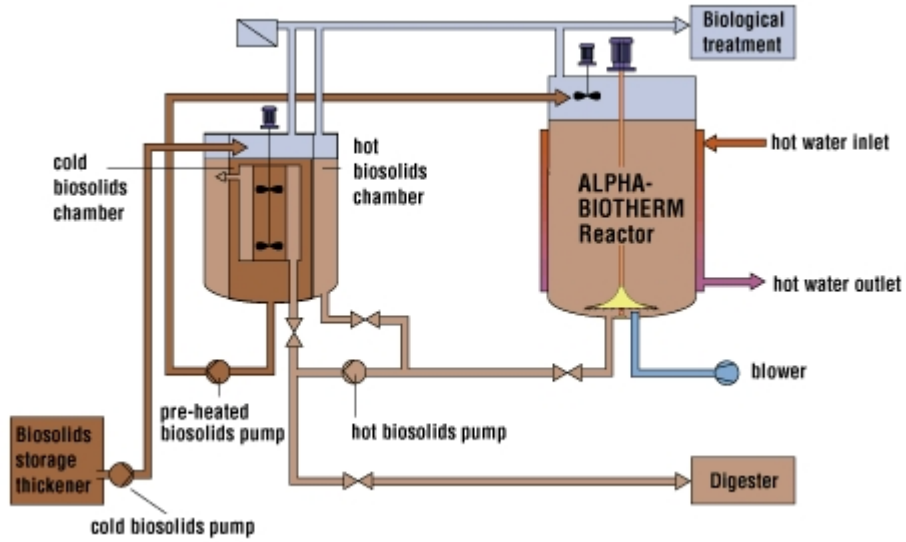


Şekil 1.8. Iowa State University' de yapılan akışkan yatak piroliz reaktörü.

Akışkan yatak reaktörde yer alan ekipmanlar; huni ve besleme sistemi, piroliz reaktörü, siklon, bio-oil geri kazanım söndürme sistemi, elektrostatik çöktürücü ve bio-oil tankını içermektedir.

1.4.11.2. BioTherm Reaktörü

BioTherm reaktöründe akışkan kum oksijensiz ortamda beslemeyi hızla 450 °C' ye ısıtmak için kullanılmaktadır. Biokütle katı char, gaz, buhar ve aerosole bozunur. Geri döndürülen piroliz gazı, yatak malzemelerini akışkanlaştırmak ve reaktörde yeni oluşan piroliz buharlarını uzaklaştırmak için kullanılır[10,33]. Şekil 1.9.' da BioTherm reaktörü görülmektedir[10,33].



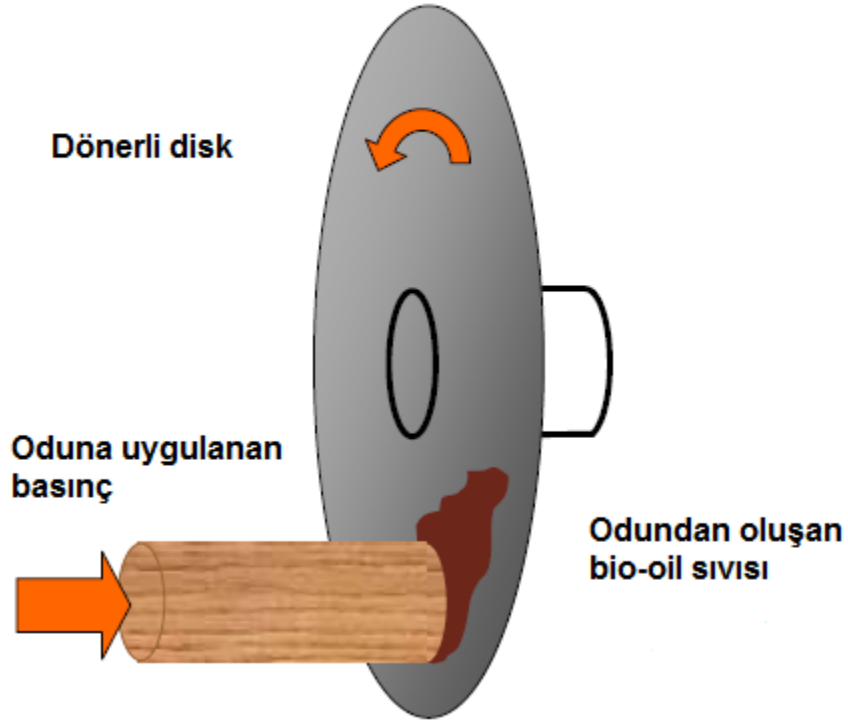
Şekil 1.9. BioTherm reaktörü.

1.4.11.3. Dolaşımli Akışkan Yatak Ve Tasınmış Yatak Reaktörü

Dolaşımli akışkan yatak piroliz reaktörleri, kabarcıklı piroliz reaktörleri gibi benzer özelliklere sahiptir, fakat char ve buharın alıkonma süreleri daha hızlıdır. Kabarcıklı akışkan yatak piroliz reaktörü ile karşılaştırıldığında, buhar ve char, daha yüksek gaz hızları nedeniyle, daha hızlı oluşur. Böylece biooildeki char içeriği daha fazladır. Dolaşımli akışkan yatak piroliz reaktörü yüksek proses kapasitesi, daha iyi gaz-katı teması sağlamalıdır, yoksa akışkan yatağı akışkanlaştırmak güç olabilir. Bu avantajlarına rağmen dolaşımli akışkan yataklar daha az kullanılmaktadır[10,33].

1.4.11.4. Ablative Piroliz Reaktörü

Ablative reaktörü, öncü olarak tasarlanmış ve yapılmıştır. Sıcak reaktör duvarından aktarılan ısı basınç altında temas ettiği hammaddeyi yumuşatır. Piroliz biokütle parçacıkları arasından tek yönde hareket eder. Hammadde mekaniksel olarak ileri ittirildiği için, kalan sıvı film biokütle parçacıkları için yağlama oluşturur, aynı zamanda piroliz buharlarının toplanması için hızla buharlaşır. Basınç önemli bir şekilde reaksiyon hızını etkiler. Ablative piroliz reaktörün avantajları, parçacık ve reaktör duvarı arasında yüksek bağlı hareket ve mekanik güçten dolayı sıcak reaktör duvarı üzerinde parçacıkların yüksek basınç yaratmasıdır[33]. Şematik olarak reaktör Şekil 1.10.' da verilmiştir[10,33].



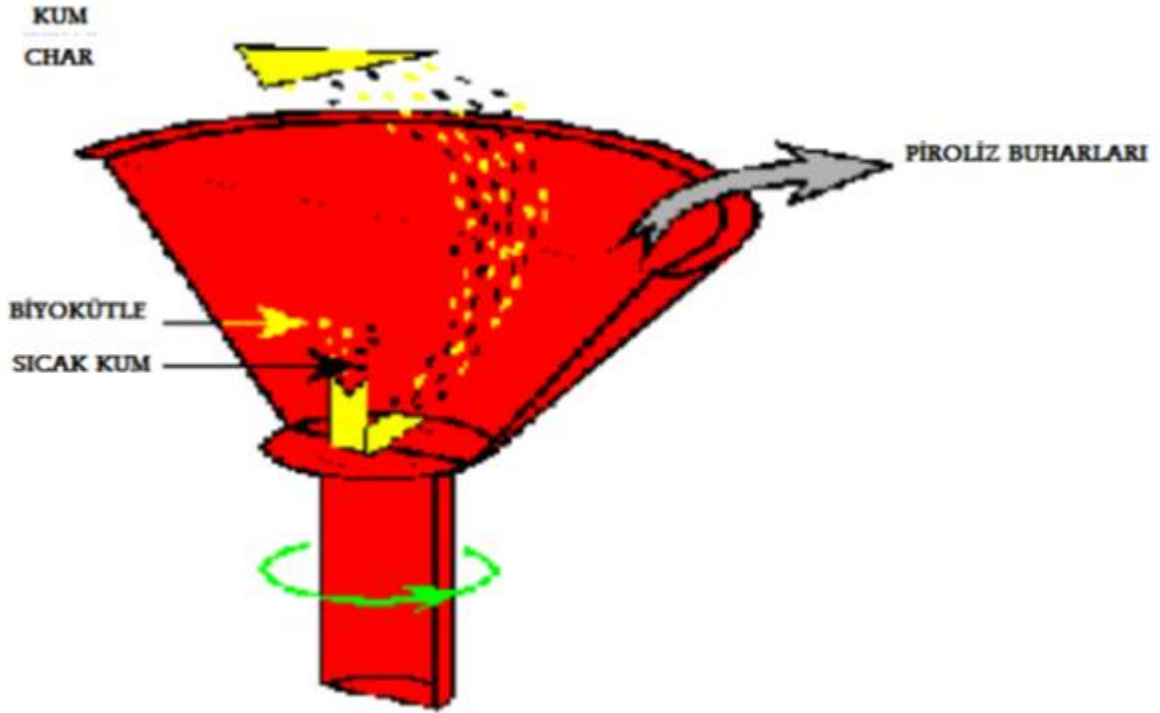
Şekil 1.10. Ablative reaktörünün gösterimi.

Reaksiyon hızları biokütle parçacığı içerisindeki ısı transferi ile sınırlı olmadığı için, büyük hammadde parçacıkları ablative reaktörde piroliz olabilir. Aslında proses diğer reaktörlerdeki gibi biokütlenin pirolizlenmesiyle ısı absorpsiyon hızından ziyade reaktöre ısı sağlama hızı ile sınırlıdır. Ablative reaktörün diğer bir avantajı inert gaz istememesidir. Bu nedenle işleme donanımları daha küçüktür ve reaksiyon sistemi daha yoğundur. Buna rağmen proses, yüzey alanı kontrollüdür, yani ölçeklendirme daha pahalı ve reaktör mekanik işlemlidir ve bunun da ötesinde daha karmaşıktır[10,33].

1.4.11.5. Döner Konik Reaktör

Döner konik reaktör “University of Twente” de geliştirilmiştir. Gaz-katı teması döner konik reaktörde sağlanmıştır. Reaktörün şematik gösterimi Şekil 4.7.’ de verilmiştir. Oda sıcaklığında biokütle parçacıkları ve sıcak kum parçacıkları katıların karıştırıldığı koninin altı yakınlarında temas ettirilir ve koninin dönme hareketi ile yukarı taşınır. Bu tür reaktörlerde hızlı ısıtma ve kısa gaz alıkonma zamanı sağlanmalıdır. Basınç, atmosfer seviyelerinin hemen üstündedir. Başlangıçta sürüklenen biokütle, yüzeysel olarak reaktöre girer ve böylece parçacıklar elektrikle 1000 °C sıcaklığa ısıtılan siklon duvarına karşı santrifüjlenir[10,33]. Şekil 1.11.’ de konik piroliz reaktörü

görülmektedir[33].



Şekil 1.11.Konik piroliz reaktörünün gösterimi.

1.5. PİROLİZİN GAZLAŞTIRMA, YAKMA VE HAVASIZ ÇÜRÜTME SİSTEMLERİ İLE MUKAYESESİ

1.5.1. Atık Organik Malzemelerden Piroliz Yoluyla Ve Gazlaştırma Yöntemiyle Elektrik Üretimi Kıyaslaması

1.Gazlaştırmada reaktöre alınan havadaki azot üretilen sentez gazının birim kalorifik değerini düşürür. Aynı şekilde reaktöre alınan oksijen karbon monoksiti karbon dioksite çevirerek üretilen sentez gazının birim kalorifik değerini düşürür. Pirolizde ise termal bozunma havasız ortamda yapıldığı için gazın kalorifik değeri daha yüksektir.

2. Gazlaştırma sisteminde reaktöre beslenen havanın içindeki oksijen NO_x, furan, dioksin gibi tehlikeli kirleticilerin oluşmasını sağlar. Pirolizde ise ortamda oksijen bulunmadığı için bu kirleticiler oluşmaz ve emisyon değerleri gazlaştırmaya göre çok düşüktür.

3.Gazlaştırma sistemi performansı beslenen atığın cinsine ve kalitesine göre çok hassastır. Olabilecek değişiklikler sonucunda ya emisyon değerleri limitlerin üstüne

çıkarm, ya da gaz verimi düşer. ACTI Piroliz sistemi her türlü atığı her türlü kombinasyonda problemsiz kullanabilir.

4.Gazlaştırma sisteminde ortama hava veya oksijen verildiğinden oluşacak gaz daha düşük enerjili fakat daha fazla hacimlidir. Dolayısı ile gaz temizleme ekipmanları pirolize göre daha büyük ve pahalıdır.

5.Gazlaştırma sisteminde kullanılan atığın kül ergime derecesi reaksiyon ısısından daha düşükse eriyen kül sistemi tıkar ve proses durur. Piroliz daha düşük ısıda gerçekleştiğinden ve reaktör tasarımı farklı olduğundan dolayı böyle bir sıkıntı yoktur[17,35].

1.5.2. Atık Organik Malzemelerden Piroliz Yoluyla Ve Yakma Yöntemiyle Elektrik Üretimi Kıyaslaması

1.Yakma sistemlerinde atık yakılarak elde edilen ısı vasıtası ile katı atık yakıt kazanlarında elde edilen buhar , buhar türbinlerinde elektriğe dönüştürülür. Pirolizde ise elde edilen gaz, gaz motorlarında veya kombine çevrimde elektriğe dönüştürülür. Buhar türbinlerinin elektrik verimi gaz motorlarına göre daha düşüktür. Dolayısı ile daha az elektrik üretilir[35].

2.Yanma sistemlerinde kullanılan havanın içindeki oksijen NOx , furan , dioksin gibi tehlikeli kirleticilerin oluşmasını sağlar. Piroliz sisteminin emisyon değerleri gazlaştırmaya göre çok düşüktür.

3.Yakma sistemleri baca gazı temizleme ekipmanları pirolize göre daha büyük ve pahalıdır.

4.Biyokütle atık yakma kazanları piroliz reaktörlerine göre kat kat daha büyüktür ve çok yer kaplar.

5.Yakma sistemlerinde kullanılan su miktarı ve su şartlandırma maliyeti çok yüksektir[35].

1.5.3. Atık Organik Malzemelerden Piroliz Yoluyla Ve Havasız Çürütme (Anaerobic Digestion = Ad) Yöntemiyle Elektrik Üretimi Kıyaslaması

1. AD biyolojik, piroliz ise termokimyasal bir proses olduğu için, piroliz atıktaki

değişikliklere daha az hassas, daha düzenli ve kontrol edilebilir ve tekrarlanabilir bir yöntemdir.

2. Piroliz sisteminin kapladığı alan AD ye göre çok daha azdır ve gerekirse taşınılabılır de yapılabilir. AD sistemleri genel de sabit tesislerdir.

3. Piroliz sisteminde gaz çıkışı AD sistemine göre daha fazladır. Bunun sebebi de çevrilme işleminin pirolizde daha fazla olmasıdır. Piroliz sistemi uçucu maddelerin % 99'unu, sabit karbonun % 98' ini gaza çevirirken AD sisteminde bu oran uçucu maddelerde % 40 – 60, sabit karbondaki ise sıfır civarındadır. Dolayısı ile atık birim ton başına üretilen elektrik miktarı da pirolizde AD ye göre çok daha fazladır.

4. AD sisteminde proses sonucunda geriye kalan atık miktarı sisteme beslenen miktarın % 50' si iken, piroliz sisteminde proses sonucunda geriye kalan biyokömür sisteme beslenen miktarın % 10 – 15' i arasındadır.

5. Piroliz sisteminde üretilen bütün ürünler steril olup, AD sisteminin ürünlerinde ise bulunabilecek virüs, bakteri ve mikroplar yüzünden enfeksiyon riski vardır.

6. Piroliz sistemi ürünlerinde rahatsızlık verici bir koku yoktur.

7. AD sisteminde azot miktarını seyreltmek için prosese su eklenir ve bu da işlenecek atık miktarını 4 misline çıkarır.

8. AD sisteminde atıktaki kum birikme yaparak prosesi belli bir süre sonra durdurur[1,7,35].

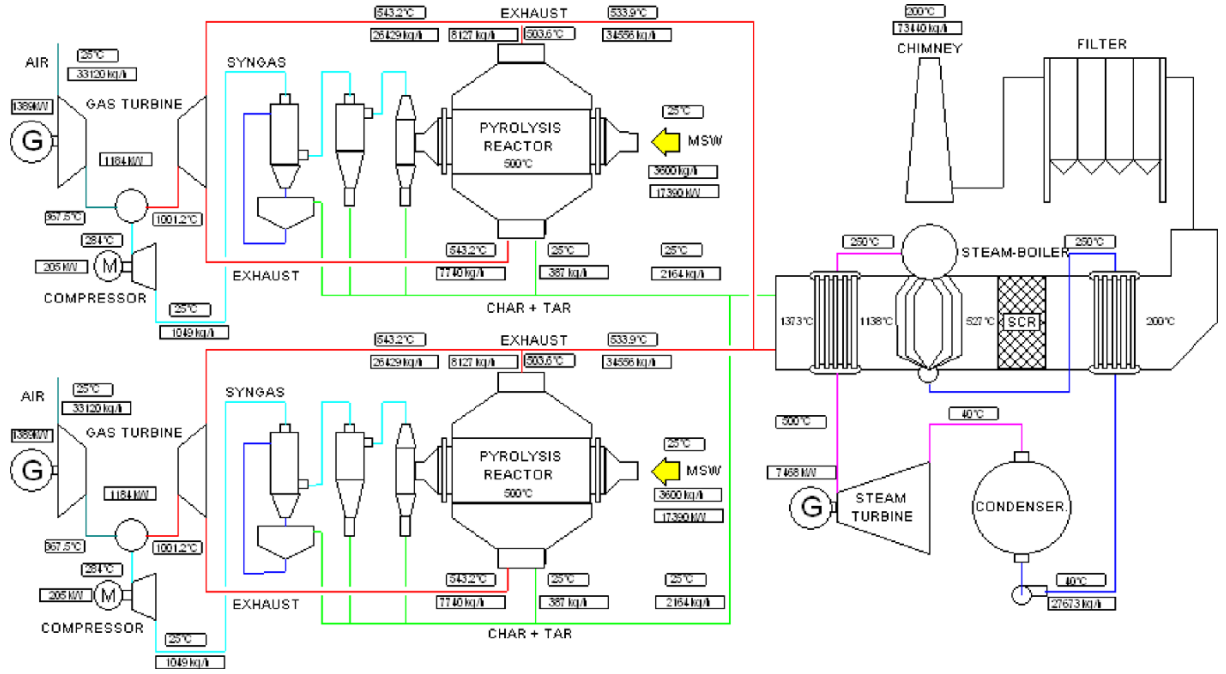
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Literatüre bakıldığında; fındikkabuğu, kayın ağacı, çam odunu, selüloz, hidrolik lignin, polietilen gibi pek çok maddenin pirolizinin yapıldığı görülmektedir. Böyle olmasına karşın kent çöpünün piroliz edilebilme kabiliyetine literatürde pek yer verilmemiştir. Verilen çalışmalarda genellikle birkaç gram atığın çok basit bir ısıtma sistemiyle pirolize dayanmaktadır. Ayrıca çok farklı türdeki kentsel katı atığın pirolizine ait veri bulunmamaktadır. Çünkü katı atık içeriği bölgeye, ülkeye hatta ilden ilde göre bile değişmektedir. Bu çalışma kapsamında ham katı atıkların (sentetik veya düzenli depolama tesisinden alınmış olan atık) öğütme, kurutma ve piroliz işlemlerine tabi tutulacağı çok amaçlı termal işleme ünitesinin termodinamik analizi yapılacak ve çevreye olan etkileri incelenecektir.

2.1. SİSTEM TANIMLAMALARI

Piroliz ünitesi aşağıda şekilde görüldüğü gibi gaz türbinlerini besleyen 2 piroliz hattından oluşmaktadır. Buhar kazanında yanma işlemi sonrasında oluşan egzoz gazı, gaz türbini çıkışlarından buhar türbinini tahrik eder. Hava yokluğunda 500-600 °C 'de bir döner fırın içerisinde işlenen MSW' den (kentsel katı atık) kül ile birlikte bir katı madde (char), sıvı (tar-katran) ve gaz (sentez gazı) üretilir. Piroliz, kömür ve katranın bir kısmının yakılması ile elde edilen bir termal enerji girişi gerektiren endotermik bir süreçtir. Döner fırın çıkışında mevcut sentez gazı, partikül madde kaldırmak, nem ve ağır hidrokarbon buharları aktarmak için bir siklon ve bir gaz yıkayıcı içinde saflaştırılır. Sentez gazı daha sonra sıkıştırılır ve gaz türbinlerinin yanma odalarına enjekte edilir[14].

Gaz türbinlerinde sentez gazı yanması, yüksek hava fazlalığı ile oluşur.(300-400 %). Bu nedenle, gaz türbinlerinden çıkan gaz buhar türbinini çalıştırmak için, geri dönüşüm kazanı içinde kömür ve katranın yanması için reaktan olarak kullanılabilir. Şekil 2.1.' de kentsel katı atık piroliz ünitesinin şematik diyagramı verilmiştir[3].



Şekil 2.2. Kentsel katı atık piroliz ünitesinin şematik diyagramı.

Tesis kurulduktan sonra bir defaya mahsus ilk çalışmada LPG kullanılmasına gerek vardır. İlk 3 saat içinde piroliz işlemi başlar ve ayrılan gaz geri çevrilerek brülörlere verilir. Daha sonra harici yakıt kullanımı kesilir. Bundan sonraki çalışmalarda sadece üretilen pirolitik gaz kullanılmaya başlanır. Başka herhangi bir yakıt kullanılmasına gerek kalmaz. Reaktörde açığa çıkacak gaz, eşanjörler ve kondansatörler içinden geçirilerek önce gaz ve yağ buharı ayrıştırılır. Saflaştırılacak gaz(metan ve bütan karışımı) geri dönüşüme alınarak reaktörün ısı enerjisi ihtiyacını karşılamada kullanılır. Bu sayede tesis, ısıl enerji ihtiyacı için kendi kendine yetecek hale gelir. Yağ buharı, gazdan ayrıştırıldıktan sonra kondansasyon grubu içinde yer alan soğutma kulelerinde yoğunlaştırılarak pirolitik yağa dönüşümü sağlanır. Tesiste oluşacak 2.400 ton/yıl miktarındaki pirolitik yağın tamamı, beton zemin üzerine yerleştirilerek elektrik enerjisi üretiminde kullanılmak üzere sızdırmaz tankta depolanır. Reaktörde günlük 2 şarj yapılır ve reaksiyondan toplamda günlük 8.000 kg piroliz gaz ürünü elde edilir, bunun tamamı elektrik enerjisi üretmede kullanılır. Elde edilecek ürün, 1 adet 600 KW gücündeki jeneratör vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir.

Çizelge 2.1. 500 °C piroliz sıcaklığı için gaz yıkayıcı çıkışında piroliz ürünlerinin özelliklerini vermektedir. 500 °C’ de 1 kg kentsel katı atığın pirolizi ile 300 gram gaz ve 700 gram katı+sıvı ürün elde edilir ve MSW’ nin üst ısıl değerinin % 9.2’ sine eşit

olan 1.8 MJ termal enerji girdisi gerektirir[3].

Çizelge 2.1. Piroliz Ürünlerinin 500 °C’ deki Özellikleri.

Parametreler	Değerler	Parametreler	Değerler
T_{pyr}	500 °C	H_2O	32,67 wt%MSW
P_{pyr}	101325 Pa	Kül	2,00 wt%MSW
M_{msw}	25,49 kg/kmol	Gaz	0,2915 wt%MSW
HHV_{msw}	19,2 MJ/kg	HHV_{gaz}	25,3 MJ/kg
LHV_{msw}	8,16 MJ/kg	LHV_{gaz}	22,0 MJ/kg
H_2	3,16 wt%MSW	Katı+sıvı	0.7085 kg/kg _{msw}
CH_4	4,84 wt%MSW	$HHV_{katı+sıvı}$	16,7 MJ/kg
CO	2,05 wt%MSW	$LHV_{katı+sıvı}$	15.6 MJ/kg
CO_2	19,09 wt%MSW	Q_{pyr}	1.772 MJ/kg _{msw}
C	36,18 wt%MSW		

Aşağıdaki çizelgede kentsel katı atığın ve reaksiyon ürünlerinin kütleli debileri (G), ısı akış oranları (q), elektrik gücü (W), verimlilikleri (n) 500 °C piroliz sıcaklığı için hesaplanmıştır. Sisteminin genel verimliliği, üretilen net elektrik gücü ile kentsel katı atığın alt ısı değeriyle (LHV) alakalı olan giriş termik gücü arasındaki orana eşittir.

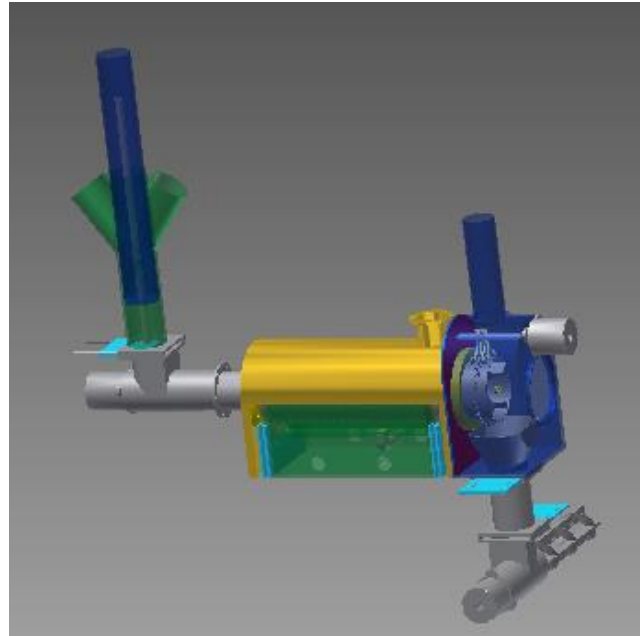
$$n_g = (W_{gazturb.} + W_{buharturb.})/G_{msw}LHV_{msw} \quad (2,1)$$

Çizelge 2.2.’ de piroliz sisteminin elemanlarının güç ve verim değerleri görülmektedir[3].

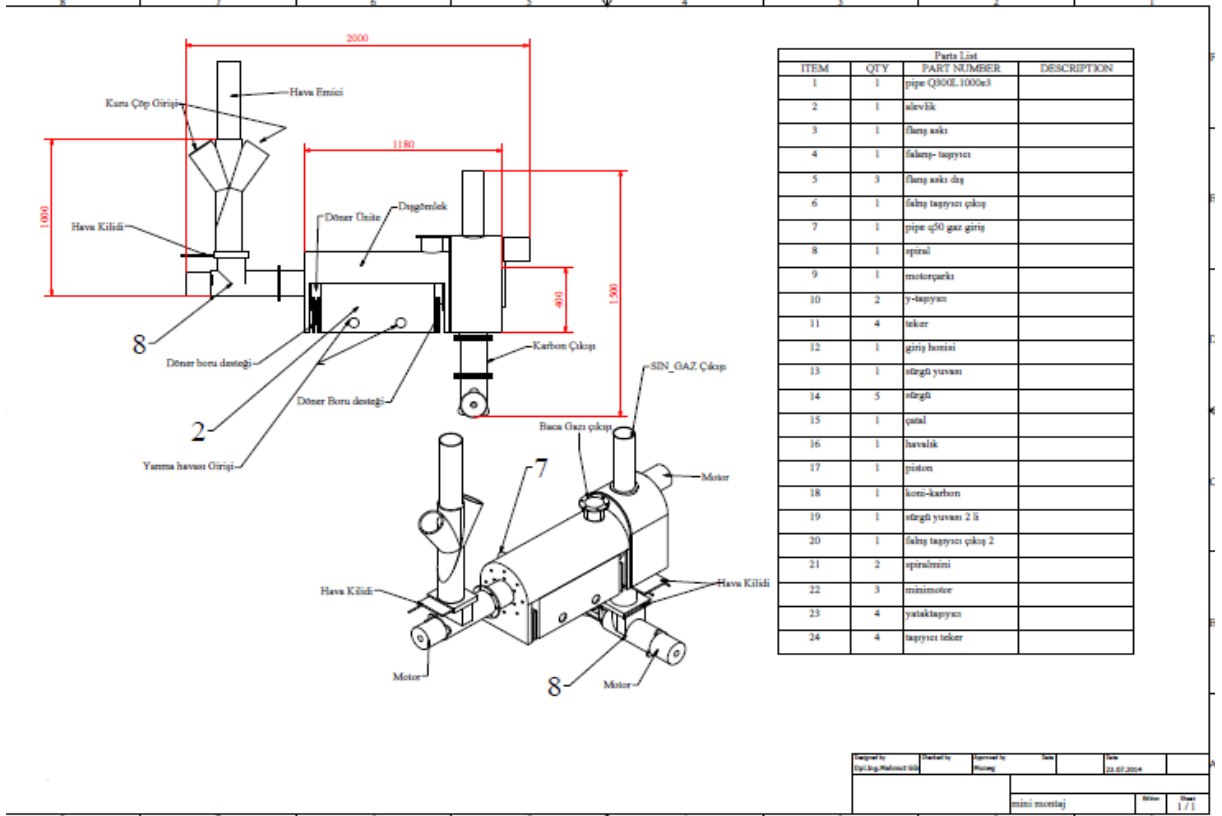
Çizelge 2.2. Sistem Parametrelerinin Güç ve Verim Tablosu.

Parametre	Değeri	Parametre	Değeri
G_{msw}	7200 kg/h	q_{pyr}	3544 kW
G_{gaz}	2100 kg/h	q_{kazan}	25,314 kW
$G_{katı+sıvı}$	5100 kg/h	q_{msw}	34,781 kW
$W_{gaztürb}$	2368 kW	$n_{gaztürb}$	% 18,6
$W_{buhartürb}$	7468 kW	$n_{buhartürb}$	%29,5
W_{genel}	9836 kW	n_{genel}	%28,3

Şekil 2.2. ve Şekil 2.3.' de ise sonlu elemanlar analizi yapılacak olan mini piroliz reaktörünün 3d ve perspektif görünüşleri gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Mini piroliz reaktörü.



Şekil 2.4. Mini piroliz reaktörü perspektif görünüşü.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. ENERJİ ANALİZİ

Kentsel katı atık (MSW) bileşimi coğrafi alan, nüfus yoğunluğu, iklim koşulları ve atık yönetimi politikaları gibi değişkenlere bağlıdır. Isı geri kazanımı için MSW tipik olarak ağırlıkça % 60 selülozik fraksiyonu (kâğıt, karton, tahta), % 20 plastik (yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinilklorür (PVC)) ve % 20 oranında da nem içerir. MSW, 19,2 MJ / kg civarında yüksek ısıtma değerine (HHV), 25.49 kg / kmol eşdeğer moleküler kütleyle (MMSW) ve aşağıdaki eşdeğer basit kimyasal formüle sahiptir.

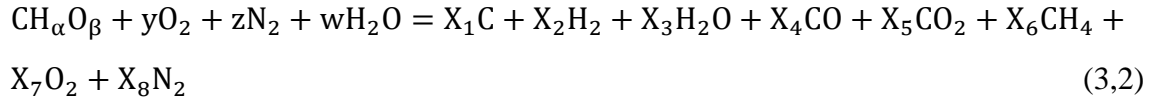


Kentsel katı atığın gaz haline termokimyasal dönüşümü piroliz yoluyla olur. Piroliz 500-600 °C civarındaki sıcaklıklarda havanın yokluğunda meydana gelen işlem sıcaklığı, ısıtma hızı ve tutulma süresine bağlı olarak katı, sıvı ve gaz madde üretilen termal süreçtir. Yüksek sıvı verimi için, yüksek ısıtma hızı ve kısa alıkonma süresi gereklidir(Hızlı Piroliz). Katı ve gaz verimini maksimize etmek içinse, düşük ısıtma hızı ve uzun alıkonma süresi uygulanmalıdır(Yavaş Piroliz)[3].

Katı bileşimi organik bileşiklerin termal ayrışması sonucu oluşan veya inorganik maddelerden elde edilen dönüştürülmemiş organik katı ve kül içeren karbonlu kalıntılardan meydana gelir. Sıvı bileşimi, reçine, asit, alkol, ara karbonhidrat, fenol, aromatik, ve aldehit içeren kompleks sıvı karışımıdır. Gaz bileşimi MSW özellikleri, nem içeriği, çalışma sıcaklığı ve kalma süresine bağlıdır.

Bu tezde kullanılan termodinamik denge modeli sadece gaz fraksiyonunu değil aynı zamanda katı+ sıvı bileşimini de öngörmeye yarayacak iki fazlı (katı + gaz) denge modelidir. Yaklaşımın kabalığına rağmen, genellikle gerçek sonuçlara göre % 20 'den daha küçük hatalar oluşabilen önemli bir mühendislik yaklaşımıdır[3].

MSW pirolizinin küresel kimyasal reaksiyonu;



$\text{CH}_\alpha\text{O}_\beta$ MSW' nin eşdeğer kimyasal formülü, y, z, w diğer reaktantların mollerleri, xi ise reaksiyon ürünlerinin molleridir. Havanın ihmal edilebilir olduğu varsayılarak, reaktif bileşimindeki oranlar şöyle bulunulmuştur.

$$\alpha = 1,515$$

$$\beta = 0,430$$

$$y = 0,000$$

$$z = 0,000$$

$$w = 0,283$$

Bileşiğin denge durumu, sistemin toplam serbest enerjisi minimize edilerek veya kimyasal türlerin ve kütlelerin korunumu doğrulanarak tahmin edilebilir. Ortaya çıkan non-lineer eşitlik reaksiyon ürünlerinin mollerini dolayısıyla gaz kompozisyonu içeren iterasyonlarla veya farklı paket programlarla çözülebilir. Piroлиз ürünlerinin bileşiminden, ısıtma değeri ve termal enerji girişini değerlendirmek mümkündür.

$$Q_{\text{Pyr}} = \frac{[(\sum_i x_i h_i)_{\text{ürün}} - (\sum_j y_j h_j)_{\text{reaktif}}]}{M_{\text{MSW}}} \quad (3,3)$$

X_i ve h_i piroliz ürünlerinin mol ve molar entalpileri, y_j ve h_j ise reaktiflerin mol ve molar entalpileridir.

Sistem 34,8 MWt kentsel atık ile beslenmekte ve % 28,3 olan küresel bir verimlilikle 9,84 MWe elektrik gücü üretmektedir. Buhar türbini, % 29,5 civarında bir verimlilik ile 7,47 MWe elektrik gücü, gaz türbini ise, % 18,6 civarında bir verimlilik ile 2,36 MWe elektrik gücü üretmektedir. Gaz türbinlerinin düşük performansta olmasının nedeni çalışma koşullarına (maksimum 1000 °C sıcaklık ve 12 civarında basınç oranı) ve oluşan gaz ürününü sıkıştırmak için enerji tüketimi (gaz türbinleri tarafından üretilen elektrik enerjisinin yaklaşık % 17,3 civarında) yapmasıdır. Bu değerler eşliğinde sistemin genel verimini hesaplayacak olursak;

$$n_g = (W_{\text{gaztürb.}} + W_{\text{buhartürb.}}) / G_{\text{msw}} \text{LHV}_{\text{msw}}$$

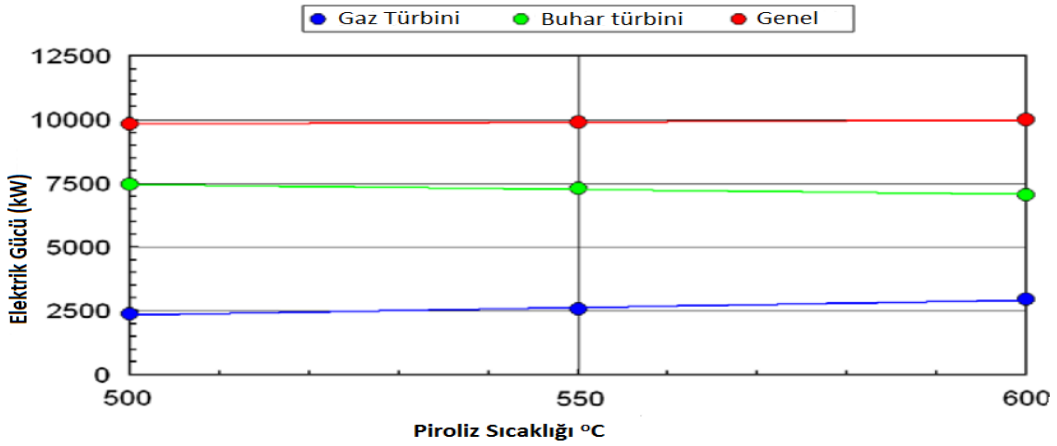
$$\rightarrow G_{msw} = 7200 \frac{kg}{h} = 7200 \frac{kg}{h} * \frac{1 h}{3600s} = 2 \frac{kg}{s}$$

$$\rightarrow n_g = \frac{2,36MWe+7,47MWe}{2 \frac{kg}{s} * 8,16 \frac{MJ}{kg}}$$

$$\rightarrow n_g = \frac{9,83 MWe}{16,32 MW} = \% 60,2$$

Piroliz sıcaklığının 500 °C' den 600 °C' e artışının etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan analizde ortaya çıkan sonuç ise; gaz verimi, gaz türbinlerinin katkısının artırılması ve buhar döngüsü çıkışını azaltarak %30' dan % 40' a kadar yükselebilmektedir. Bunun bir sonucu olarak, sistemin toplam elektrik gücü 9,84 MWe' den 10 MWe' e bir artış göstermektedir. Çizelge 3.1 500 °C ile 600 °C arasında değişen piroliz sıcaklığa karşı çıkış elektrik gücünü göstermektedir.

Piroliz Sıcaklığının Artış Etkisi[3].



Şekil 3.1. Piroliz Sıcaklığının Artış Etkisi[3].

Elektrik üretiminde kullanılacak ürün miktarı = 8000 kg/gün

Kentsel katı atık gaz ürününün ısıl kapasitesi = 10 kcal/gr

Toplam günlük ısıl değer=(8.000 kg/gün*10 kcal/gr*1000 gr/kg)=80.000.000 kcal

Elektrik enerjisi üretim verimi % 35 olarak kabul edilirse;

Elektriğe çevrilen ısıl değer = 80.000.000 kcal/gün * 0,35= 28.000.000 kcal/gün

1 kwh = 860 kcal

Üretilen Elektrik Enerjisi=(28.000.000 kcal) / (860 kcal/kwh)=32.558 kwh

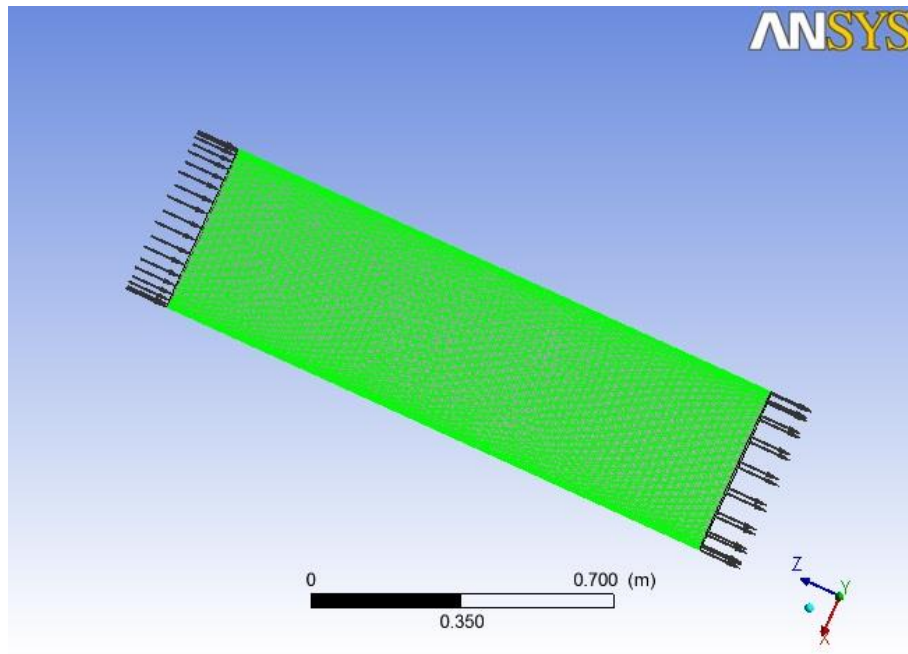
1 kwh = 3.600.000 joules bağıntısından

Üretilen güç = [32.558 (kwh)]*[3.600.000 joules/1kwh]*[gün/86400 sn]

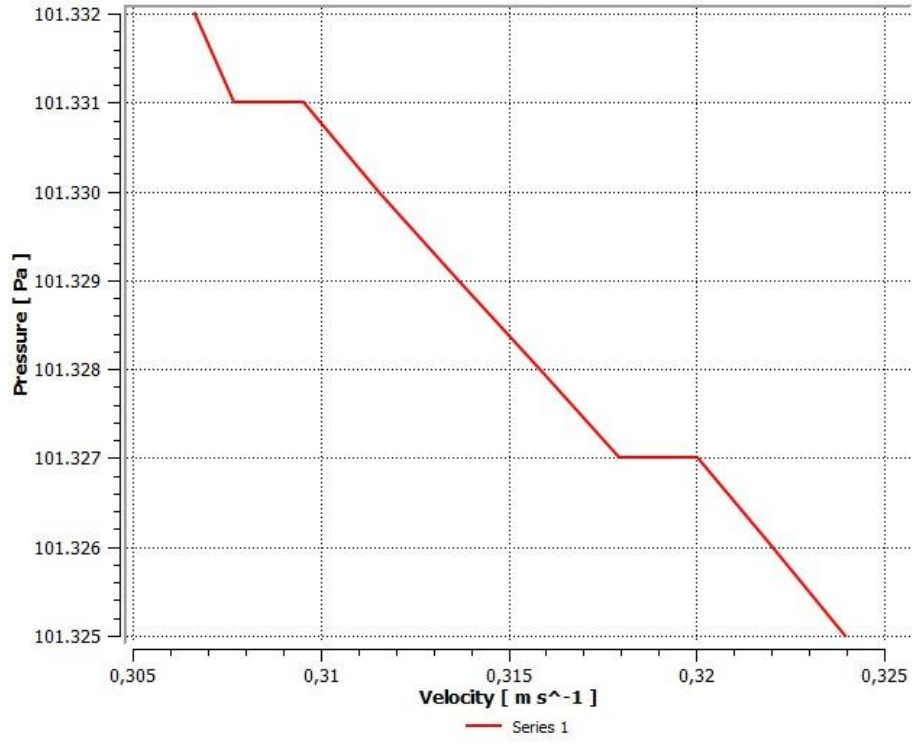
=1.356.583 joules/sn = 1.356.583 watt = 1,35 MW/gün.

Analizi yapılacak olan reaktörün katı modeli 3 boyutlu çizim programlarından Solidworks' de çizildikten sonra, Ansys- Cfx programına alınıp sistem tanımlamaları yapılmıştır. Giriş şartı olarak 50, 55, 60 kg/h debi ve 25 °C sıcaklık değerleri tanımlanmıştır. Reaktör harici bir ısıtıcı ile ısıtılmakta ve yüzey sıcaklığı 500 °C' de sabit tutulmaktadır. Reaktör çıkışının ise 5 atm basıncında bulunduğu kabul edilmiştir. Bu değerler sisteme tanıtılıp analizler yapıldığında Şekil 3.2' den Şekil 3.14' e kadar olan şekillerde kentsel katı atığın piroliz reaktörünün girişindeki hıza bağlı basınç, sıcaklık ve viskozite dağılımı hem grafik olarak hem de 3 boyutlu olarak gösterilmiştir.

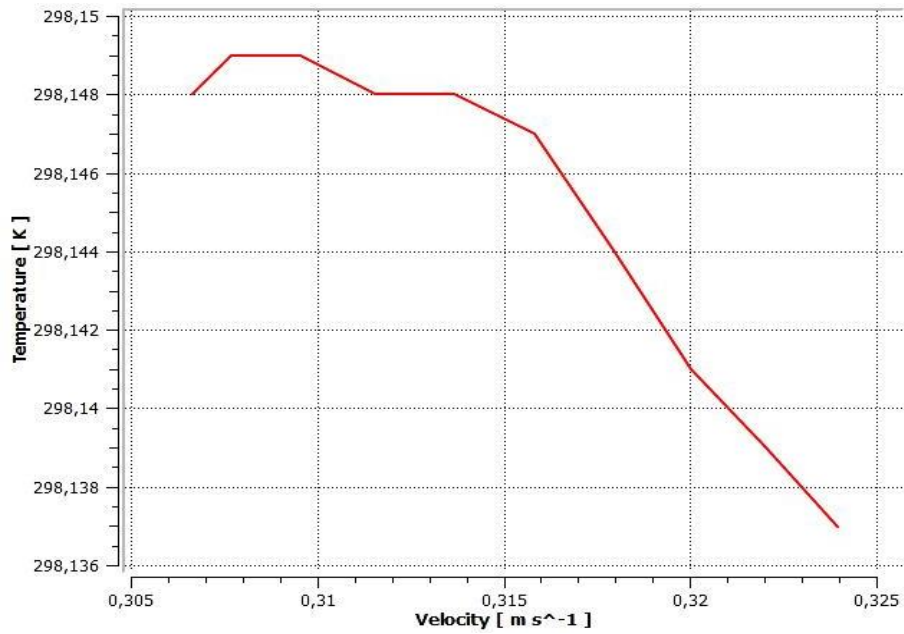
Şekiller incelendiğinde piroliz veriminde ısıtma hızının ve atığın kütleli debisinin önemi anlaşılmaktadır. Kütleli debi arttıkça piroliz reaktöründe riskli bölgelerin oluştuğu görülmektedir.



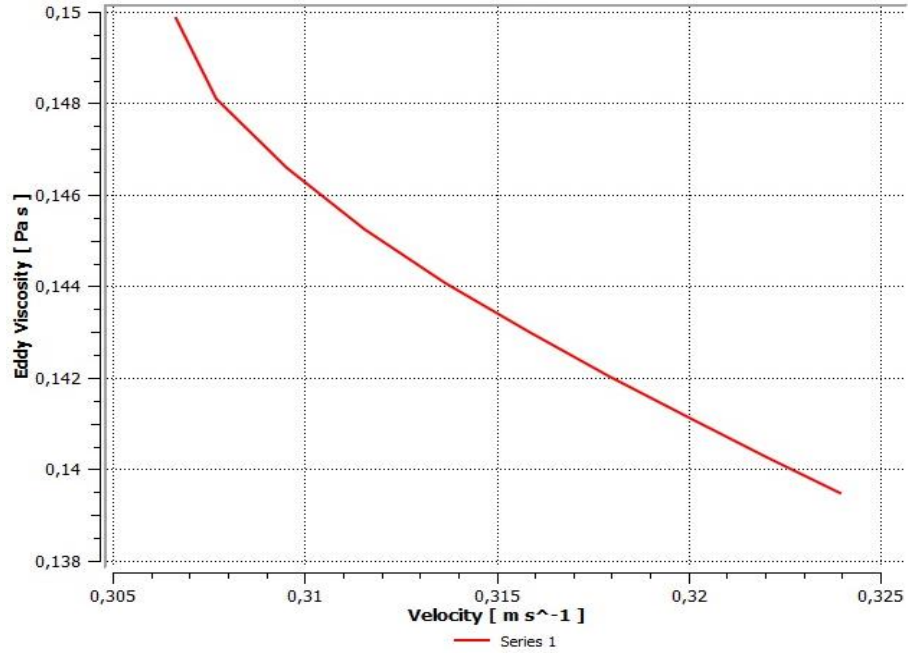
Şekil 3.2. Piroliz Reaktörünün Modellemesi



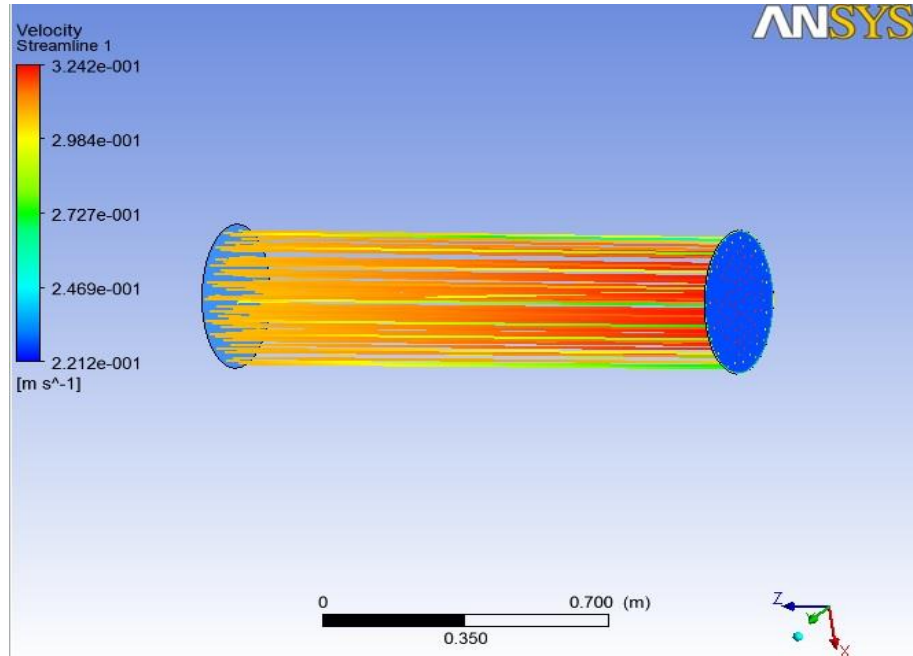
Şekil 3.3. Kentsel Katı Atığın 50 kg/h Debideki Hıza Bağlı Basınç Dağılımı



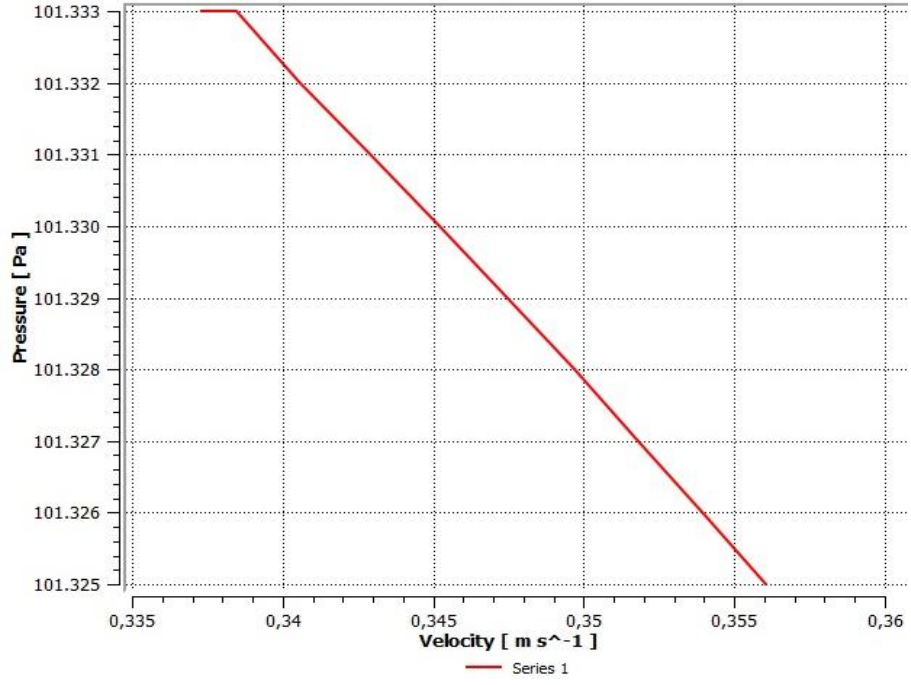
Şekil 3.4. Kentsel Katı Atığın 50 kg/h Debideki Hıza Bağlı Sıcaklık Dağılımı



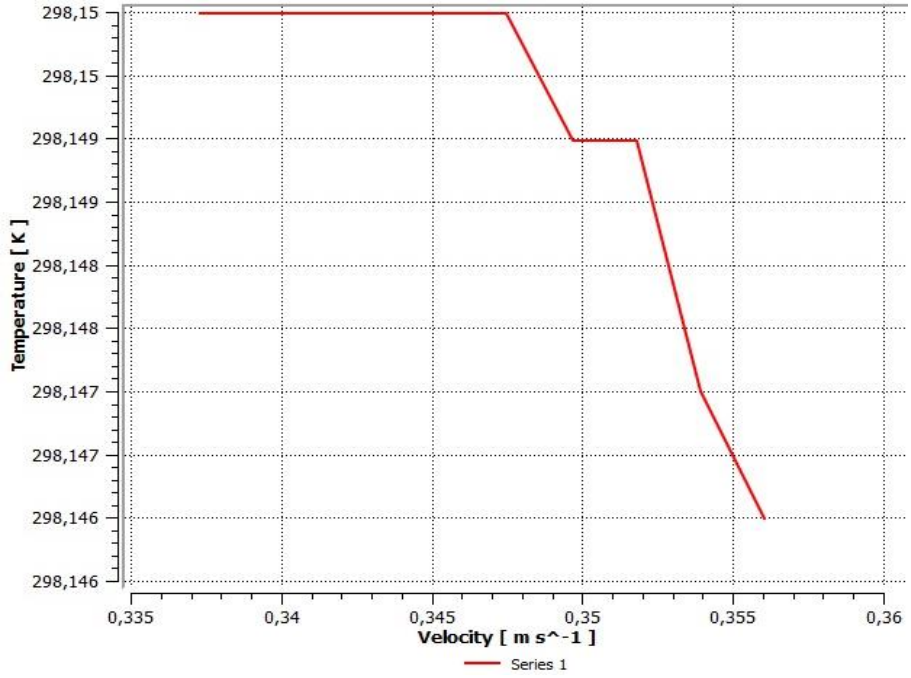
Şekil 3.5. Kentsel Katı Atığın 50 kg/h Debideki Hıza Bağlı Viskozite Dağılımı



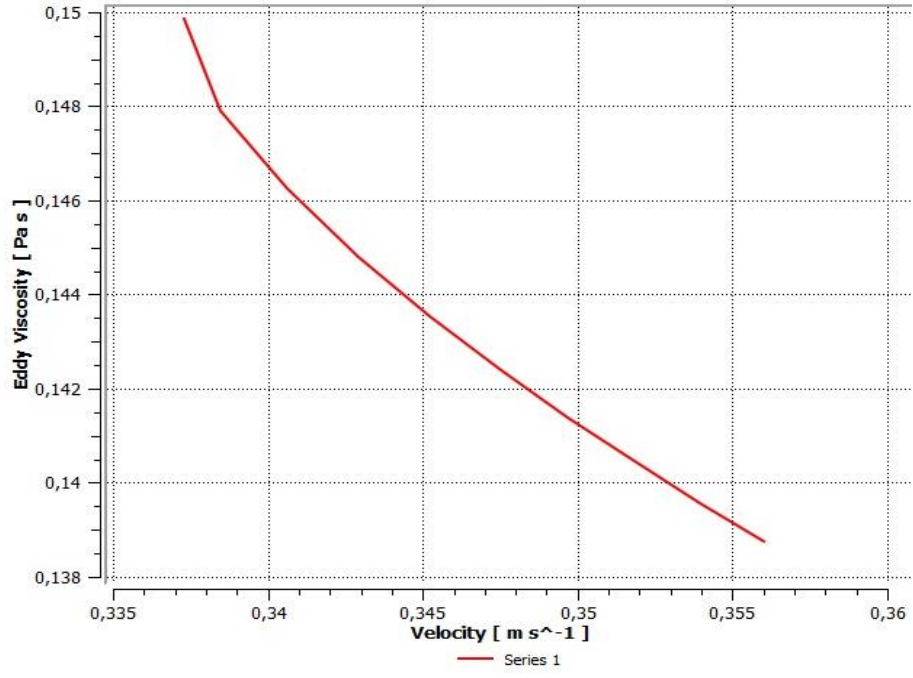
Şekil 3.6. Kentsel Katı Atığın 50 kg/h ve 500 °C' deki 3D Sıcaklık Dağılımı



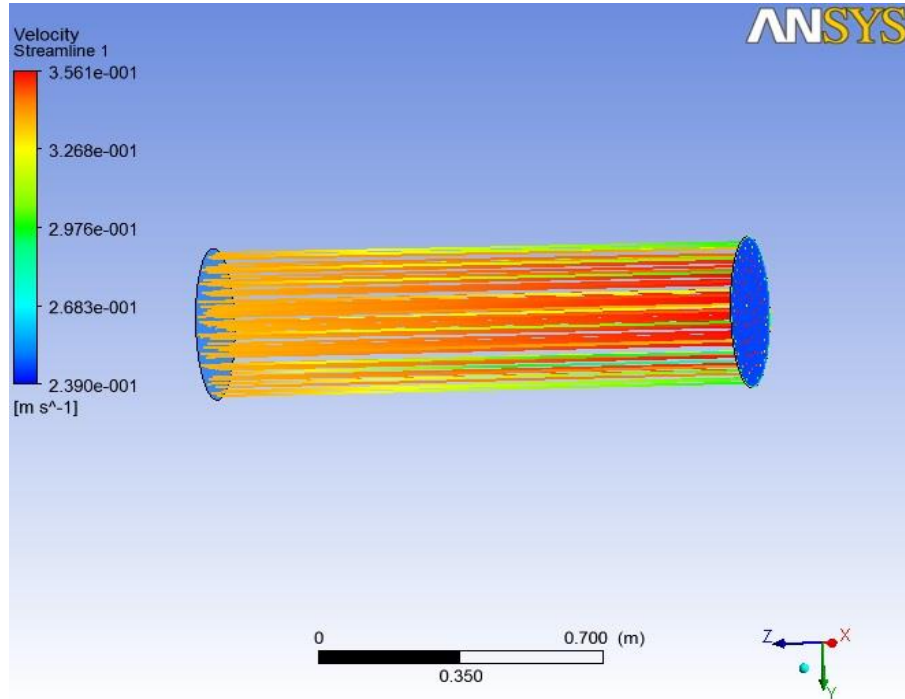
Şekil 3.7. Kentsel Katı Atığın 55 kg/h Debideki Hıza Bağlı Basınç Dağılımı



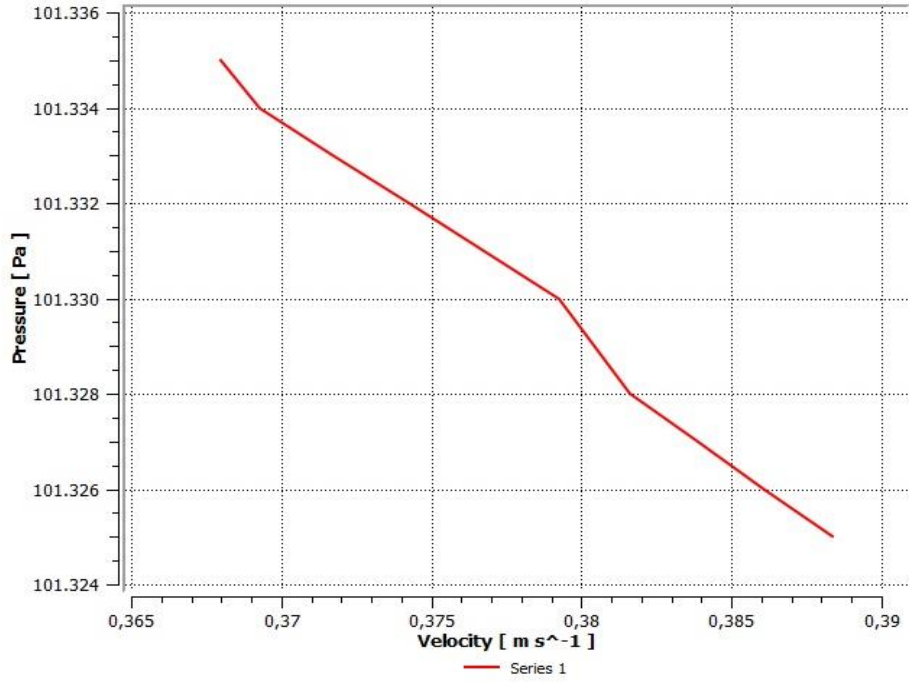
Şekil 3.8. Kentsel Katı Atığın 55 kg/h ve Debideki Hıza Bağlı Sıcaklık Dağılımı



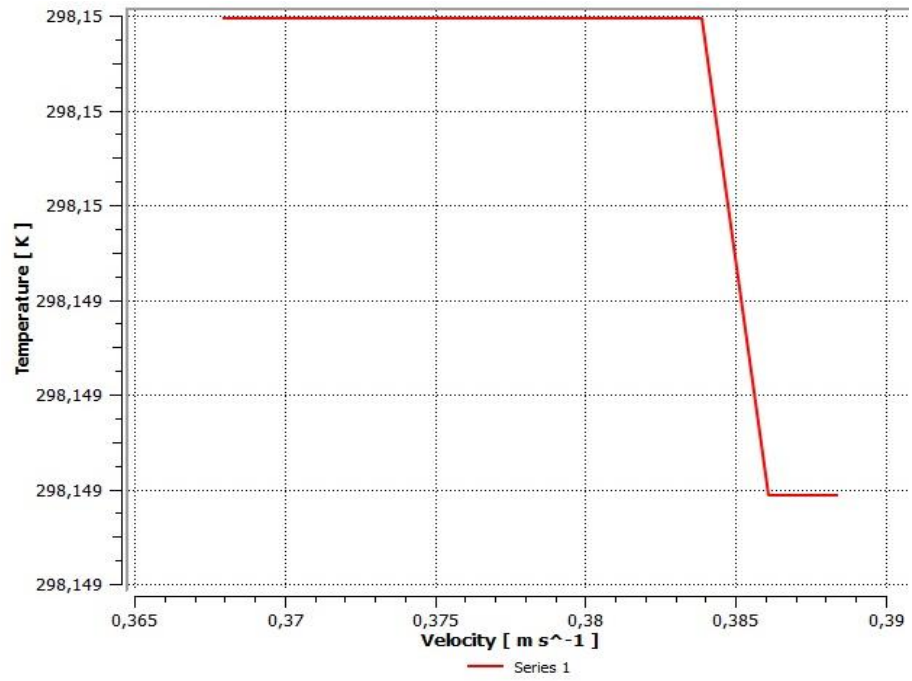
Şekil 3.9. Kentsel Katı Atığın 55 kg/h Debideki Hıza Bağlı Viskozite Dağılımı



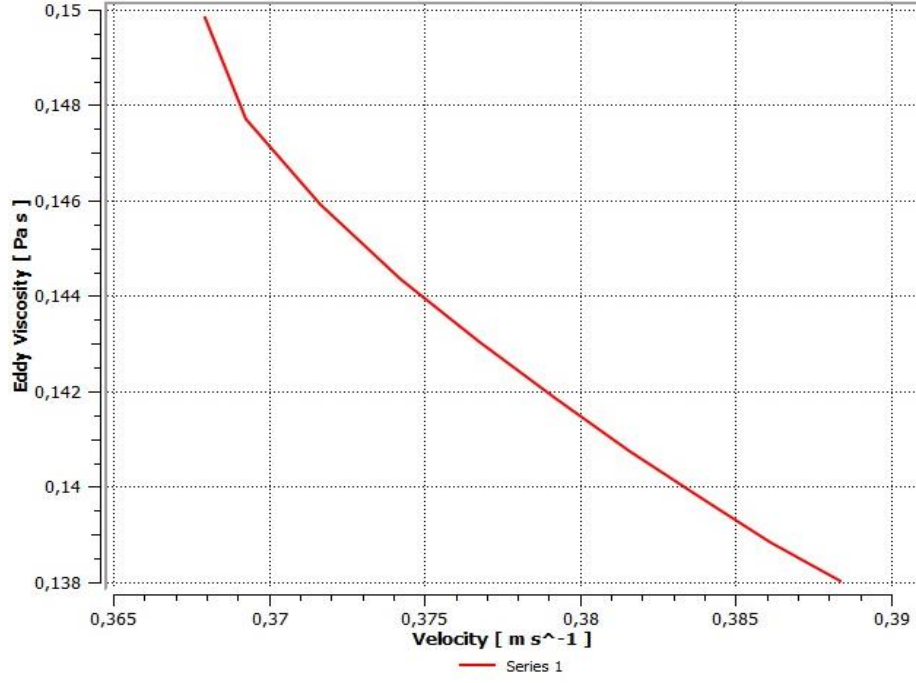
Şekil 3.10. Kentsel Katı Atığın 55 kg/h ve 500 °C' deki 3D Sıcaklık Dağılımı



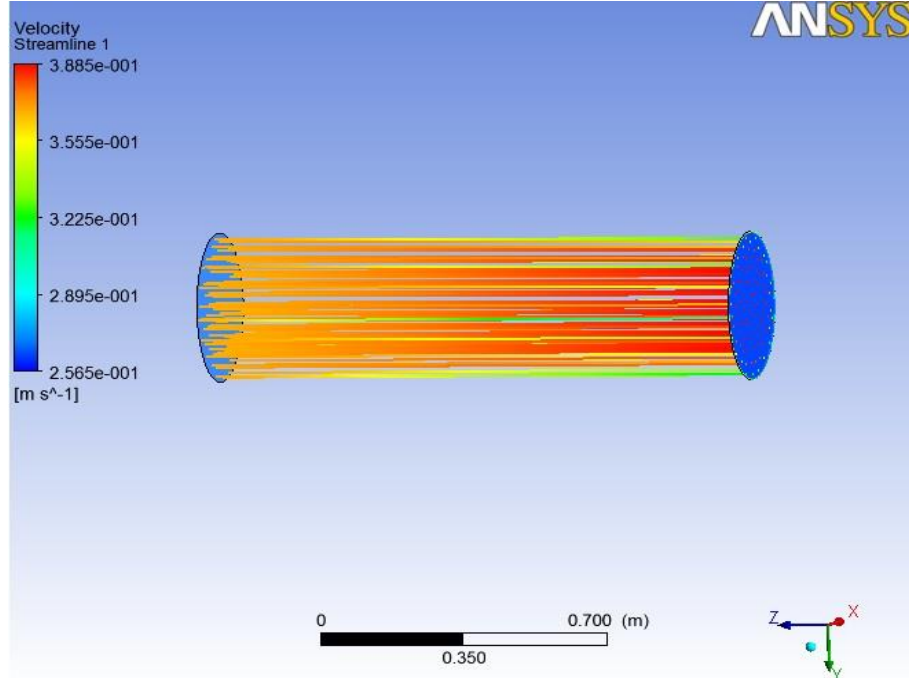
Şekil 3.11. Kentsel Katı Atığın 60 kg/h Debideki Hıza Bağlı Basınç Dağılımı



Şekil 3.12. Kentsel Katı Atığın 60 kg/h Debideki Hıza Bağlı Sıcaklık Dağılımı



Şekil 3.13. Kentsel Katı Atığın 60 kg/h Debideki Hıza Bağlı Viskozite Dağılımı



Şekil 3.14. Kentsel Katı Atığın 60 kg/h ve 500 °C' deki 3D Sıcaklık Dağılımı

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kentsel katı atıkların piroliz yöntemi ile işlenmesi araştırılmış, sistem tanımlamaları yapılarak enerji analizi yapılmış ve 3d çizimi olan piroliz reaktörünün çeşitli sıcaklıklarda akışkan analizi ANSYS-FLUENT programında yapılmıştır. Kentsel katı atıkların piroliz yöntemi ile bertarafı uluslararası bilim çevrelerinin ve kullanıcıların son zamanlarda üzerine yoğunlaştıkları bir konudur. Kentsel katı atıklar bundan önce bertaraf edilmesi gereken bir problem kaynağı olarak görülürken artık bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Ancak kentsel katı atıkları enerjiye dönüştürecek teknolojik ve bilimsel çalışmalar yeterli seviyede değildir. Piroliz yöntemi kullanılmaya başlandıkça kentsel katı atıklar ‘atık’ sınıfından çıkıp ‘hammadde’ sınıfına dönüşecektir. Düzenli depolama sahalarına ihtiyaç kalmayacak ve bu alanların tarımsal veya diğer amaçlar için kullanılmasına katkı sağlayacaktır.

Çevreye olan bütün iyi yönlerinin yanında, ortalama bir tesiste günlük 8 ton kentsel katı atık piroliz işlemine tabi tutularak, ciddi bir depolama sahası ihtiyacından kurtulunabilmekte ve ortalama 1.3 MW elektrik enerjisi üretilebilmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Akkuş H. B., Bazı katıların pirolizi ve ortak pirolizinden elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, (2009).
- [2] Akpınar N., Kentsel katı atıklardan enerji üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2006).
- [3] Baggio P., Baratieri M., Gasparella A., and Longo G. A., “Energy and environmental analysis of an innovative system based on municipal solid waste (MSW) pyrolysis and combined cycle,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 28, no. 2–3, pp. 136–144, Feb. (2008).
- [4] Salih K., Katı, sıvı ve gaz atıklardan enerji üretim yöntemleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, (2009).
- [5] Erdin E., *Katı atık yakma teknolojisi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü (2000).
- [6] M. E. Bakanlığı, *Çevre koruma katı atık toplama*. Milli Eğitim Bakanlığı, (2009).
- [7] Erdin E., *Yakma - Piroliz tesisi ve madde akışı hesabı viyana çöp yakma tesisi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü (2000).
- [8] Eren S., Eysel atıklardan elde edilen elektrik enerjisinin yapay sinir ağları kullanılarak tahmini, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, (2010).
- [9] Zarghami M., Experimental investigation of the effects of fuel aging on combustion performance and emissions of biomass fast pyrolysis liquid-ethanol blends in a swirl burner, *Master Of Science Thesis*, University of Toronto, (2012).
- [10] Yusuf T. Ö., Katı atık ve arıtma çamurlarının değerlendirilmesinde alternatif termal teknolojiler ve uygulamaları, *Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi vol. 18, no. 1, pp. 19–33*, (2003).
- [11] Tophanecioğlu S.Ö., Tarımsal atıklardan hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesinde piroliz parametrelerinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, (2009).
- [12] Chen K.-S., Chen R.-H., and Liu C.-N., Modeling municipal solid waste landfill settlement, *Environ. Earth Sci.*, vol. 66, no. 8, pp. 2301–2309, Nov. (2011).
- [13] Chan C., The pyrolysis of pulverized coal in a thermally stabilized burner, *Ph.D. Thesis*, University of Pennsylvania, (1990).

- [14] Atıbeh E.A., A study on the catalytic pyrolysis and combustion characteristics of Turkish lignite and co-processing effects with biomass under various ambient conditions, *Master Of Science Thesis*, Middle East Technical University, (2012).
- [15] Barışçı S., Tekstil atıklarından piroliz yöntemi ile enerji elde edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, (2011).
- [16] Berahman B., A preliminary study on pyrolysis and gasification of asphaltenes and coal-asphaltene slurry in entrained flow reactor, *Master Of Science Thesis*, University of Alberta, (2012).
- [17] Tiftik B.E., Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, (2006).
- [18] Gordon B., Systems modelling of municipal solid waste collection operations, *Ph.D. Thesis*, McMaster University, (2001).
- [19] Kawaguchi K., Miyakoshi K., and Momonoi K., Studies on the pyrolysis behavior of gasification and melting systems for municipal solid waste,” *J. Mater. Cycles*, pp. 102–110, (2002).
- [20] Zaman A. U., Life cycle assessment of pyrolysis–gasification as an emerging municipal solid waste treatment technology, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 5, pp. 1029–1038, Mar. (2013).
- [21] Ertaş M., Bazı artık biyokütellerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, (2010).
- [22] Massaro M. M., Mechanical, pyrolysis, and combustion characterization of briquetted coal fines with municipal solid waste (MSW) plastic binders, *Master Of Science Thesis*, Purdue University, (2012).
- [23] Işıkdag M. A., Değişik biyokütle kaynaklarından piroliz yöntemi ile sentetik yakıt elde edilmesi ve elde edilen ürünlerin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, (2007).
- [24] Banks S. W., Nowakowski D. J., and Bridgwater A. V., Fast pyrolysis processing of surfactant washed miscanthus, *Fuel Process. Technol.*, vol. 128, pp. 94–103, Dec. (2014).
- [25] Tetik E. and Göllü E., Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant, *Fuel Process. Technol.*, vol.59, pp. 1–12, (1999).
- [26] Şensöz S. and Kaynar İ., Bio-oil production from soybean (*Glycine max L.*); fuel properties of Bio-oil, *Ind. Crops Prod.*, vol. 23, no. 1, pp. 99–105, Jan. (2006).
- [27] Greenhalf C. E., Nowakowski D. J., Harms A. B., Titiloye J. O., and Bridgwater A. V., Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – Implications for selective pyrolysis, *Fuel*, vol. 93, pp. 692–702, Mar. (2012).

- [28] Unapumnuk K., A study of the pyrolysis of the tire derived fuels and an analysis of derived chars and oils, *Ph.D. Thesis*, University of Cincinnati, (2006).
- [29] Sensöz S. and Angin D., Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils., *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5498–504, Sep. (2008).
- [30] Ryu C. and Shin D., Combined heat and power from municipal solid waste: current status and issues in South Korea, *Energies*, vol. 6, no. 1, pp. 45–57, Dec. (2012).
- [31] Brown A.L., A chemical and kinetic study of cellulose and biomass pyrolysis at high heating rates, *Master Of Science Thesis*, University of Colorado, (2001).
- [32] Li S. -Q., Ma L.-B., Wan W., and Yao Q., A mathematical model of heat transfer in a rotary kiln thermo-reactor, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 1480–1489, Dec. (2005).
- [33] Daud W.M.A.W., and Ali W.S.W., Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell, *Bioresource Technology*, 93, 63-69, (2004).
- [34] Saracoğlu N., The importance of bioenergy and energy forestry for Turkey. *Tübitak– JRC Zero Emissions Workshop*, Gebze, Türkiye, (2007).
- [35] Apaydın E., Pütün E.A., Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, *Energy*, 29:2171-2180, (2004).
- [36] Pütün E.A., Koçkar O.M., Yorgun S., Gerçel H.F., Andresen J., et al., Fixed-Bed Pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse, Product Yields and Compositions. *Fuel Processing Technology*, 46:49-62, (1996).
- [37] Apaydın E., Pütün E., Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, 29:2171-2180. (2004).
- [38] Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner, K., Bridgwater, A.V., et al., Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 2: Tests in diesel engines. *Biomass Bioenergy*, 25:101-111. (2003).
- [39] Anonim, <http://www.alternatifpower.com.tr/tr/gazlar/syngas-17/> (Erişim Tarihi: 10 Eylül 2014).
- [40] Sharypov V.I., Marin N., Benegoutsova N.G., Kuznetsov B.N., Membrado, L., et al, Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures Part 3: characterisation of heavy products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67,325-340,(2003).

- [41] Ballice L., Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-lignite and Sirnak-asphaltite from Turkey, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 267-281. (2002).
- [42] Meesri C., Moghtaderi B., Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass/coal blends under low and high heating rate regimes, *Biomass and Bioenergy*, 23, 55-66. (2002).
- [43] Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Pastrana J., and Rodriguez J.J., Improved solid fuels from co-pyrolysis of a high sulphur content coal and different lignocellulosic wastes, *Fuel*, 83, 1585-1590. (2004),
- [44] Onay O., Beis S.H., Koçkar O.M., Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor, *Journal Of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 995-1007. (2001).
- [45] Boonamnuayvitaya V., Sea-Ung S., Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde separation and purification, *Technology*, 42, 159-168, (2005).
- [46] Yılmaz M., Duranay N.D., Pehlivan D., Odunun flash pirolizi, *Firat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, (2004).
- [47] Mohamed A., Abdulkarim N.A., Darwish Y.M., Dwaidar A., Adsorption of phenolic compounds and methylene blue onto activated carbon prepared from date fruit pits, *Engineering Life Sciences*, 2, 6, 161-165, (2002).
- [48] Girgis B.S., El- Hendawy A.A., Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, 52, 105-117, (2002).
- [49] Fytli D., Zabaniotou A., Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 116-140, (2008).
- [50] Seredych M., Bandosz T.J., Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: The role of surface chemistry, *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 379-388, (2006).
- [51] Jindarom C., Meeyoo V., Kitiyanan B., Rirksomboon T., Rangsunvigit P., Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge, *Chemical Engineering Journal*, 33, 239-246, (2007).
- [52] Dominguez A., Menendez J.A., Inguanzo M., Pis J.J., Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating, *Bioresource Technology*, 97, 1185-1193, (2006).

- [53] Menendez J.A., Dominguez A., Inguanzo M., Pis J.J., Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 657-667, (2004).
- [54] Menendez J.A., Dominguez A., Inguanzo M., Pis J.J., Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: vitrification of the solid residue, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 406-412, (2005).
- [55] Gasco G., Mendez A., Gasco J.M., Preparation of carbon-based adsorbents from sewage sludge pyrolysis to remove metals from water, *Elsevier Applied Science*, 180, 245-251, (2005).
- [56] Cai J., Wang Y., Zhou L., Huang Q., Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere, *Full Processing Technology*, 89, 21-27, (2008).
- [57] Vamvuka D., Kakaras E., Kastanaki E., Grammelis P., Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, *Fuel* 82, 1949-1960, (2003).
- [58] Das S., Sharma S., Choudhury R., Non-coking coal to coke: use of biomass based blending material, *Energy*, 27, 405-414, (2002).
- [59] Jones J.M., Kubacki M., Kubic K., Rossa A.B., Williams A., Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 502-511, (2005).
- [60] Zhou L., Wang Y., Huang Q., and Cai J., Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 87, 963-969, (2006).
- [61] Pinto F., Lopes H., Andre R.N., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., Effect of experimental conditions on gas quality and solids produced by sewage sludge cogasification. 1. sewage sludge mixed with coal, *Energy & Fuels*, 21, 2737-2745, (2007).
- [62] Dr.Samy Sadaka, P.E., Pyrolysis, *Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies*, Iowa State University, Nevada, (2009).
- [63] Anonim, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/07/20050722-16.htm> (Erişim Tarihi: 10 Eylül 2014).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı :POLAT Fikret
Uyruğu :TC
Doğum Tarihi ve Yeri :1989 Konak
Telefon :0380 542 10 36
Cep Telefon :0541 205 50 24
Faks :0380 542 10 37
E-posta :fikretpolat@duzce.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	Ulubatlı Hasan Anadolu Lisesi	2007
Lisans	Sakarya Üniversitesi Makine Müh.	2011
Yüksek Lisans	Düzce Üniversitesi Müh. Fak.

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-....	Düzce Üniversitesi Mühendislik F.	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce (KPDS: 67,50)

Yayımlar

1. SARUHAN H. , POLAT F. , KILINÇEL M. “Dynamics behavior analysis of cracked shaft in rotating machinery.” International Journal of Design Engineering
2. SARUHAN H., KILINÇEL M., POLAT F. “Experimental vibration analysis of simulated shaft crack” International Journal of Design Engineering