



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



PLASTİK ATIKLARIN PİROLİZİ VE BAZI
PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN MODİFİKASYONU

Caner DEMİR

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

Şubat-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Caner DEMİR

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

PLASTİK ATIKLARIN PİROLİZİ VE BAZI PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN MODİFİKASYONU

Caner DEMİR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nejdett ŞEN

2023, 107 Sayfa

Jüri

Danışmanın Dr. Öğr. Üyesi Nejdett ŞEN

Prof. Dr. Yakup KAR

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Prof. Dr. H.İsmet UÇAN

Prof. Dr. Şeref ERTUL

Günümüzde çeşitli karbon içerikli atık materyallerden alternatif çevre dostu sıvı yakıt üretimine olan ilgi sürekli olarak artmaktadır. Bu çerçevede özellikle çevre açısından dezavantajlı yönleri sahip olan yüksek karbon içerikli ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) materyalleri, termokimyasal dönüşüm yöntemi olan piroliz teknolojisi ile başarılı bir şekilde katı (char, charcoal), sıvı (pirolitik sıvı, pirolitik yağ) ve gaz (pirolitik gaz) gibi yüksek enerji içerikli birincil ürünlere başarılı bir şekilde dönüştürülebilmektedir. Bu belirtilen hususlar ışığında söz konusu çalışmada; öncelikle öğütülmüş ömrünü tamamlamış atık lastik materyali (ÖTL), sabit yataklı bir piroliz sisteminde en yüksek sıvı ürün verimi bakımından optimal şartları (piroliz çalışma sıcaklığı ve ısıtma hızı) belirlemek amacıyla 300-800°C sıcaklık aralıklarında ve 10 ve 20°C/dak ısıtma hızı şartlarında bir dizi piroliz çalışması gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışma için 550°C ve 20°C/dak optimal değerler olarak belirlenmiştir. Pirolitik sıvı karakterizasyonu çalışmaları neticesinde %47 (kütlece) verimli optimal ürünün, C₅-C₃₆ arası karbon sayılı çok sayıda önemli organik bileşiğin kompleks bir karışımı olduğu görülmüştür. Ayrıca ürünün C₆-C₈, C₁₀ ve C₂₆ karbon sayılı organik bileşiklerce de zengin içerikli sahip olduğu belirlenmiştir. Pirolitik yağın modifikasyonu için kütlece %2, %4 ve %6 oranlarında CaO katalizörü eşliğinde optimal şartlarda katalitik piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalitik ve katalitik olmayan pirolitik yağların, 30-220°C kaynama noktası aralıklı benzin benzeri yakıt fraksiyonu (BBY) ve 150-350°C kaynama noktası aralıklı dizel benzeri yakıt fraksiyonu (DBY) üzerinde gerçekleştirilen çeşitli fiziko-kimyasal karakterizasyon çalışmaları neticesinde en uygun katalizör katkı oranı %2 olarak belirlenmiştir. Desülfürizasyon işlemiyle yaklaşık %66 oranında kükürtü düşürülmüş optimal katalitik BBY ve DBY yakıt destilat fraksiyonlarının C₅-C₂₆ karbon sayılı bileşik içeriğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, DBY fraksiyonunun kaynama noktası dağılım eğrisinin, ticari dizel yakıtınki ile büyük oranda benzeşim gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca yakıtsal açıdan önemli olan parametreler (kinematik viskozite, yoğunluk, ısı değeri vb.) açısından da ticari dizel standardı ile büyük oranda uyumluluk içinde olduğu görülmüştür. Dizel yakıtı yerine doğrudan ya da katkı olarak kullanılabilirlik yönünün test edilmesi amacıyla DBY ayrıca dizel motor performans testine tabi tutulmuştur. Netice olarak, hem karakterizasyon sonuçları hem de motor performans test sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, atık lastik pirolizi sıvı ürün fraksiyonu DBY'nin dizel yakıt katkısı ya da gerekli ileri iyileştirme işlemleri sonucunda doğrudan dizel yakıtı olarak kullanılabilirlik özelliğinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Atık lastik, yakıt, piroliz, enerji, dizel yakıtı

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

PYROLYSIS OF PLASTIC WASTE AND MODIFICATION OF SOME OF THE PYROLYSIS PRODUCTS

Caner DEMİR

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY**

Department Of Chemistry

Advisor: Assist. Prof. Dr. Nejdett ŞEN

2023, 107 Pages

Jury

Advisor: Assist. Prof. Dr. Nejdett ŞEN

Prof. Dr. Yakup KAR

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Prof. Dr. H.İsmet UÇAN

Prof. Dr. Şeref ERTUL

Today, interest in the production of alternative environmentally friendly liquid fuels from various carbon-containing waste materials is constantly increasing. In this context, end-of-life tire (ÖTL) materials with high carbon content, which have especially disadvantageous aspects in terms of the environment, can be successfully used with solid (char, charcoal), liquid (pyrolytic liquid, pyrolytic oil) and gas (pyrolytic gas) technology, which is a thermochemical conversion method.) can be successfully converted into primary products with high energy content. In the light of these mentioned points, in the said study; First of all, the milled end-of-life tire material (ÖTL) was analyzed at a temperature range of 300-800°C and a heating rate of 10 and 20°C/min in order to determine the optimal conditions (pyrolysis operating temperature and heating rate) for the highest liquid product yield in a fixed bed pyrolysis system. A series of pyrolysis studies were carried out. 550°C and 20°C/min were determined as optimal values for the said study. As a result of the pyrolytic liquid characterization studies, it has been seen that the optimal product with an efficiency of 47% (by mass) is a complex mixture of many important organic compounds with carbon numbers between C₅-C₃₆. In addition, it was determined that the product was rich in organic compounds with carbon numbers C₆-C₈, C₁₀ and C₂₆. For the modification of the pyrolytic oil, catalytic pyrolysis studies were carried out under optimal conditions in the presence of 2%, 4% and 6% by mass CaO catalyst. As a result of various physico-chemical characterization studies of the obtained catalytic and non-catalytic pyrolytic oils on gasoline-like fuel fraction (BBY) with 30-220°C boiling point range and diesel-like fuel fraction (DBY) with 150-350°C boiling point range, the most suitable catalyst additive ratio It was determined as 2%. It was determined that the optimal catalytic BBY and DBY fuel distillate fractions, which were reduced by approximately 66% sulfur by the desulfurization process, had a compound content of C₅-C₂₆ carbon number. On the other hand, it was determined that the boiling point distribution curve of the DBY fraction closely resembled that of commercial diesel fuel. In addition, it has been observed that it is in great agreement with the commercial diesel standard in terms of parameters (kinematic viscosity, density, calorific value, etc.), which are important in terms of fuel. DBY was also subjected to diesel engine performance testing in order to test its usability as a direct substitute for diesel fuel or as an additive. As a result, considering both the characterization results and the engine performance test results, it has been seen that the waste tire pyrolysis liquid product fraction DBY can be used directly as diesel fuel as a result of diesel fuel additive or necessary further improvement processes.

Keywords: Waste tire, fuel, pyrolysis, energy, diesel fuel

ÖNSÖZ

“Plastik Atıkların Pirolizi ve Bazı Piroliz Ürünlerinin Modifikasyonu” başlıklı bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimlerin Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak sunulmak üzere Dr. Öğr. Üyesi Nejdet ŞEN danışmanlığında hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, çalışmanın her aşamasında karşılaştığım sorunların çözümünde bana yol gösteren, ı ışık tutan, bilgi ve deneyimlerinden faydalanma imkânını benden esirgemeyen, çalışmam boyunca bana karşı hep motive edici yönde tavır sergileyen çok değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Nejdet ŞEN’e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Caner DEMİR
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ENERJİ KAYNAKLARI	3
1.1.1. Katı Yakıtlar	3
1.1.2. Sıvı Yakıtlar	4
1.1.3. Gaz Yakıtlar	5
1.2. Alternatif Enerji Kaynakları.....	7
1.2.1. Nükleer Enerji.....	8
1.2.2. Hidro Potansiyel Enerji.....	10
1.2.3. Güneş Enerjisi	11
1.2.4. Rüzgâr Enerjisi	14
1.2.5. Hidrojen Enerjisi.....	15
1.2.6. Dalga Enerjisi	22
1.2.7. Jeotermal Enerji	23
1.2.8. Biyokütle Çevrimi (Bio-mass, Biodizel, Biometanol, Biyogaz)	24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
3.1. Atık Araç Lastiklerinin Piroliz Yöntemi İle Alternatif Yakıt Olarak Değerlendirilmesi.....	49
3.1.1. Materyal	49
3.1.2. Numunelerin temini ve hazırlanması	49
3.2. Atık Araç Lastiklerinin Pirolizi	50
3.2.1. Deney Yöntemi	51
3.2.2. Deneyin Yapılışı	52
3.2.3. Piroliz Ürünlerinin Kimyasal Bileşiminin Analizi	54
3.2.4. Piroliz Yağının Modifikasyonu	57
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	67
4.1. Piroliz Verimini Etkiyen Şartların İncelenmesi.....	68
4.2. Piroliz Ürünlerinin İçerik Analizleri.....	72

4.2.1. Katı Ürün (Karbon siyahı benzeri)	72
4.2.2. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ)	74
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR	87



ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 1.1. Dünyadaki Nükleer Santrallerin Durumu
- Çizelge1.2. Türkiye'nin Aylık Ortalama Güneş Enerjisi Potansiyeli
- Çizelge1.3. Güneş Enerjisinin Kullanıldığı Muhtelif Proseslerle Üretilen Hidrojen Maliyeti
- Çizelge 1.4. 1m³ Biyogazın hacimsel olarak ortalama % bileşimi.
- Çizelge 1.5. -Dizel yakıtı ve Biyodizelin Yakıt Özellikleri
- Çizelge 1.6. Piroliz Teknolojisi Değişkenleri
- Çizelge1.7. Atıkların Doğada Ayrışma-Çürüme Süreleri
- Çizelge1.8 Türkiye 2020 Yılı Ambalaj ve Ambalaj Atıkları İstatistik Sonuçları
- Çizelge 1.9. ÖTL Pirolizi Sonucu Açığa Çıkan Ürünler
- Çizelge 1.10. Atık Lastiklerin Değerlendirilme Yöntemleri
- Çizelge 1.11. 2021 Yılı Başı Türkiye'deki Araç Sayısı
- Çizelge 3.1. (10°C/Dak) Isıtma Hızında Ve Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Piroliz Deney Sonuçları
- Çizelge 3.2. (20°C/Dak) Isıtma Hızında Ve Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Piroliz Deney Sonuçları
- Çizelge 3.3. Atık Lastik Piroliz Verim Oranları
- Çizelge 3.4. Katı Ürün (Karbon Siyahı) Elemental Analiz Sonuçları
- Çizelge 3.5. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ) Elemental Analiz Sonuçları
- Çizelge 3.6. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ) GS-MSAnaliz Sonuçları
- Çizelge 3.7. BBY ın Elemental Analiz Sonuçları
- Çizelge 3.8. BBY ın Elemental Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)
- Çizelge 3.9. BBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)
- Çizelge 3.10. DBY ın Elemental Analiz Sonuçları
- Çizelge 3.11. DBY ın ve Dizel Yakıtın Yakıt Değerleri Analiz Sonuçları
- Çizelge 3.12. DBY ın Elemental Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)
- Çizelge 3.13. DBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)
- Çizelge 3.14. DBY ın Elemental Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon ve yıkama sonrası)
- Çizelge 3.15. DBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları(Desülfürizasyon ve yıkama sonrası)
- Çizelge 3.16. DBY ın ve Dizel Yakıtın Yakıt Değerleri Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon ve yıkama sonrası)
- Çizelge 4.1. Piroliz Sıcaklığına Göre Ürün Verimleri (10 °C/dak. Isıtma)
- Çizelge 4.2. Piroliz Sıcaklığına Göre Ürün Verimleri (20 °C/dak. Isıtma)

- Çizelge 4.3. Atık Lastik Piroliz Verim Oranları
- Çizelge 4.4. Katı Ürün (Karbon Siyahı) Elemental Analiz Sonuçları
- Çizelge 4.5. Karbon Siyahı (Katı Ürün) ve Ticari Karbon Karaları İçerikleri
- Çizelge 4.6. Karbon Siyahı (Katı Ürün) İçeriğinde Bulunan Bazı Molekül Şekilleri
- Çizelge 4.7. BBY ın Elemental Analiz Sonuçları
- Çizelge 4.8. BBY ın GS-MS Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)
- Çizelge 4.9. BBY İçeriğinde Bulunan Bazı Molekül Şekilleri
- Çizelge 4.10. DBY Elemental Analiz Sonuçları
- Çizelge 4.11. DBY ın GS-MS Analiz Sonuçları (Son Hali)
- Çizelge 4.12. DBY İçeriğinde Bulunan Bazı Molekül Şekilleri
- Çizelge 4.13. DBY ın ve Dizel Yakıtın Yakıt Değerleri Analiz Sonuçları Son Hali

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nükleer santral elektrik üretim şeması

Şekil 1.2. Yıllara göre ÖTL miktarı (Kaynak: Çevre Bak. Atık Yön. Dairesi Başkanlığı).

Şekil 3.1. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü piroliz deneylerinin gerçekleştirildiği sabit yataklı piroliz sistemi.

Şekil 3.2. Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendisliği piroliz deneylerinin gerçekleştirildiği sabit yataklı piroliz sistemi.

Şekil 3.3. (10°C/Dak) Isıtma Hızında Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Piroliz Ürünleri Diyagramı

Şekil 3.4. (20°C/Dak) Isıtma Hızında Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Piroliz Ürünleri Diyagramı

Şekil 3.5. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ) GS-MSAnaliz Sonuçları Diyagramı

Şekil 3.6. Atık Lastiğin CaO Katalizörlüğünde Pirolizi Diyagramı

Şekil 3.7. BBY ın CaO Katalizörlüğünde Destilasyon Diyagramı

Şekil 3.8. BBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları Diyagramı (Desülfürizasyon sonrası)

Şekil 3.9. DBY ın CaO Katalizörlüğünde Destilasyon Diyagramı

Şekil 3.10. DBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları Diyagramı (Desülfürizasyon sonrası)

Şekil 3.11. Motor gücü/devir diyagramı

Şekil 3.12. Tork/Motor Devri Diyagramı

Şekil 3.13. Egsoz Gazı Sıcaklığı/Motor Devri Diyagramı

Şekil 3.14. SO₂ Emisyonu/Motor Devri Diyagramı

Şekil 3.15. CO Emisyonu/Motor Devri Diyagramı

Şekil 3.16. NO_x Emisyonu/Motor Devri Diyagramı

Şekil 4.1. 10 °C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Grafiği

Şekil 4.2. 10 °C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Diyagramı

Şekil 4.3. 20⁰C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Grafiği

Şekil 4.4. 20⁰C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Diyagramı

Şekil 4.5. Katı Ürün (Karbon Siyahı) Elemental Analiz Sonuçları Diyagramı

Şekil 4.6. BBY ın Elemental Analiz Sonuçları Diyagramı

Şekil 4.7. BBY ve Benzin Destilasyon Grafiği

Şekil 4.8. DBY ın Elementel Analiz Sonuçları Diyagramı(Desülfürizasyon,
Decolorizasyon, Yıkama Sonrası)

Şekil 4.9. DBY ın CaO Katalizörlüğünde Destilasyon Diyagramı

Şekil 5.1. Atık Lastik Geri Dönüşümü Akış Şeması

Şekil 5.2. Atık Lastik Piroliz Ürünleri Kullanım Alanları Akış Şeması



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BWR	: Kaynar Sulu Reaktörler
dTG	:Türev Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Transform Infrared
GC-MS	: Gas Chromatography-Mass Spectroscopy
GFR	: Gaz Soğutmalı Hızlı Reaktör
GJ	: Giga Joule (10 ⁹ Joule)
GWh	: Giga Watt Saat
NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
kCal	: Kilo Kalori
kJ	: Kilo Joule
kWh	: Kilo Watt Saat
LFR	: Kurşun Soğutmalı Hızlı Reaktör
LPG	: Liquefied Petroleum Gas
MSR	: Ergimiş Tuz Reaktörü
MJ	: Mega Joule
MT	: Milyon Ton
MW	: Mega Watt
MWe	: Mega Watt Elektrik
MWt	:Toplam Mega Watt
mmHg	:Milimetre Civa
PHWR	: Basıncılı Ağır su Reaktörleri
PWR	: Basıncılı Su Reaktörleri
ppm	: Milyonda Bir
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SCWR	: Süper Kritik Su Reaktörü
SEM	: Elektron Taramalı Mikroskop
SFR	: Sodyum Soğutmalı Hızlı Reaktör
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TS/EN	: Avrupa Normlarındaki Standartların Türkçeye Çevrilmiş Hali
VHTR	: Çok Yüksek Sıcaklıklı Reaktör

X-Ray	: X-Işını Difraksiyonu Analizi
XPS	: X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınım Yöntemi Analizi

Kısaltmalar

ALY	: Atık Lastik Yağı
BBY	: Benzin Benzeri Yakıt
DBY	: Dizel Benzeri Yakıt
DF	: Diesel Fuel (dizel yakıt)
DSİ	: Devlet su İşler,
EİEİ	: Elektrik İşleri Etüt İdaresi
EÜAŞ	: Elektrik Üretim Anonim Şirketi
HES	: Hidroelektrik Santral
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
LASDER	: Lastik Sanayicileri Derneği
MTA	: Maden Teknik Arama
N330	: Karbon Siyahı Ticari Adı
N550	: Karbon Siyahı Ticari Adı
ÖTL	: Ömrünü Tamamlamış Lastik
Tonsil 216	: Ağartma işleminde kullanılan bir kil türü
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
TTK	: Türkiye Taşkömürü Kurumu

1. GİRİŞ

Enerji, dünya ekonomisine yön veren, sınırların çizilmesini sağlayan, ülkelerin ekonomik gelişmişlik göstergesi olan en temel unsurdur. Günümüzde, ülkelerin gelişmişlik seviyeleri, ürettikleri ve kullandıkları enerji miktarlarıyla belirlenmeye başlamıştır. İhtiyacı olan enerjiyi kendi kaynaklarını kullanarak üretebilen ülkeler, ekonomik açıdan gelişmişler ve uyguladıkları enerji politikalarıyla, dünya ekonomisine yön vermeye başlamışlardır. Ülkelerin ekonomik olarak gelişmişliği, enerji üretiminlerindeki bağımsızlığa bağlıdır. (İsmiç, 2015).

Türkiye, petrol ve doğalgaz kaynakları açısından fakir olmasına rağmen, en az onlar kadar önem taşıyan su kaynaklarına sahip olan, petrol ve doğalgaz taşımasında ise transit ülke olan Türkiye, küresel enerji mücadelesinden olumsuz etkilenmektedir.

Türkiye, enerji ihtiyacını, kendi kaynaklarından karşılamak yerine, ithalat yoluyla karşılar bir duruma gelmiştir. Enerji alanındaki bağımsızlığını sağlayamamış olan bir Türkiye, enerji konusunda daha çok dışa bağımlı hale gelecektir. Enerji üretim ve tüketiminin farklı eğilimlerle gelişim göstermesi ve uygulanan yanlış enerji politikaları sonucunda, 1970 yılında yüzde 76 olan üretimin tüketimi karşılama oranı, 1990 yılında yüzde 48'e düşmüş, 2004 yılında ise yüzde 28 olarak gerçekleşmiştir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tahminlerine göre, enerji üretiminin tüketimi karşılama oranının, 2020 yılında yüzde 23'e düşmesi beklenmektedir. Günümüzde TÜİK verilerine bakıldığında ise ülke olarak enerjimizin sadece %21 ülke kaynakları ile üretilmektedir.

Ülkemiz birincil enerji kaynakları olan petrol, taşkömürü ve doğalgaz açısından yeterli bir ülke olmaması nedeniyle enerjide kendi kendine yetebilen bir ülke konumunda değildir. Ülkemizin bu bağımlılığı azaltması açısından yeni enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanıma açılmasının kaçınılmaz olduğu görülmektedir. Bu bağlamda Türkiye'nin alternatif enerji kaynaklarına yönelmesi gerekmektedir. Aksi halde ülkemizin enerji yönünden dışa bağımlılığı artan bir ivme ile sürecektir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından yayımlanan 2020 yılı verilerine göre Türkiye'nin toplam birincil enerji ihtiyacında petrolün payı %28,67, kömürün payı %27,67, doğal gazın payı %27,05, hidroelektriğin payı %4,56, güneşin payı %1,2, rüzgârın payı %1,45, jeotermalin payı %7,19 ve biyoenerji gibi diğer kaynakların payı da %2,3 olarak gerçekleşmiştir. 1990 yılında Türkiye'de kullanılan enerjinin yaklaşık %52'si ithal edilirken, 2016 yılına gelindiğinde bu oran %74'e yükselmiştir. Bu artışta,

ülke ekonomisinin gelişmesi ve nüfusun artışına paralel olarak daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmasının önemli rolü vardır. (Koca ver ark., 2022).

Türkiye, 2000-2016 döneminde birincil enerji arzı ve elektrik üretimi konusunda büyük bir performans göstermiş ve artış oranı açısından Çin ve Hindistan'dan sonra dünyada üçüncü olmuştur. Enerji profiline bakıldığında Türkiye, dünya birincil enerji tüketiminde 21'inci sıradadır. Dünya elektrik üretiminde 20'nci, doğalgaz tüketiminde 24'üncü, kömür tüketiminde ise 15'inci sırada yer almaktadır. En fazla doğalgaz ithalatı yapan 8'inci ülke konumundadır (Uçkun, 2015: 62).



1.1. ENERJİ KAYNAKLARI

1.1. Fosil Kökenli Enerji Kaynakları

Mineral yakıtlar olarakda bilinen fosil yakıtlar, hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğal gaz gibi kendiliğinden doğada oluşmuş enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlar endüstriyel olarak çok geniş bir kullanıma sahiptir. Fosil yakıtlar yenilenebilir enerji kaynakları olarak değerlendirilemezler.

Enerji elde etmek için kullandığımız yakıtların büyük bir kısmı fosil kaynaklı yakıtlardır. Fosil yakıtlar; bitki ve hayvanların kalıntılarından oluşur. Oluşumları milyonlarca yıl sürebilir. Genellikle yerküre katmanlarının altında sıkışmış ve hapsolmuş olarak bulunurlar. Örneğin kömürün oluşumunun, bataklıklardaki bitkiler ve bitki atıklarının uzun süre beklemesi sonucunda oluştuğu bilinmektedir. Petrolün ise aynı şartlarda hayvan ve bitki atıklarından oluştuğu bilinmektedir. (Toklu, 2013).

Yerkürenin hemen altındaki katmanda ya da denizin altındaki yataklarda oluşurlar. Doğal gaz da petrol gibi yerkürenin altındaki boşluklarda ya da denizin altındaki katmanlarda oluşmuştur.

Yakıt olarak kullanılan odun ise, bitkilerden elde edilir. Bitkiler büyümeyi, gelişmeyi ve besin yapmayı güneş enerjisi yardımı ile fotosentez sonucu gerçekleştirir. Bu şekilde enerjiyi depo eder.

1.1.1. Katı Yakıtlar

Kömür, yer altında bulunan katı, koyu renkli ve karbon bakımında zengin bir kayadır. Kömüre dünya üzerinde kömür rezervlerinin bulunduğu bölgelerde, yer'in yüzeye yakın bölümlerinde veya bölgesel olarak çeşitli derinliklerde rastlanmaktadır. Kömür çok miktarda organik kökenli maddenin ayrışması ve kimyasal dönüşüme uğraması sonucunda oluşan birçok madde içerir. Bu oluşum sürecine kömürleşme denir.

Tarihte ilk olarak Çinliler tarafından kullanıldığı bazı tarihçiler tarafından ileri sürülmektedir. (Tamzok, 2012). Gelişen sanayi ve endüstri, kömürün kullanımını arttırmış, kömürü önemli bir maden haline getirmiştir. Kömür, ilk önceleri sadece yakıt olarak kullanılırken, şimdilerde demir-çelik sanayisi gibi büyük bir sektör olan birçok sanayinin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Tarihde buharlı motorlarda yakıt olarak bile kullanılmıştır. Bugün çıkarılan kömürün büyük bölümü ise elektrik üretimi başta olmak üzere ısıtma ve diğer çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

2022 yılı verilerine göre dünya enerji ihtiyacının %27 si kömürden elde edilmektedir. (BP Statistical Review of World Energy, 2022).

1.1.1.2. Türkiye Kömür Rezervleri

Ülkemizde, MTA'nın yapmış olduğu araştırmalar sonucuna bakıldığında 2020 yılı verilerine göre çok sınırlı doğal gaz ve petrol rezervlerine karşın, yaklaşık 1,52 milyar ton taşkömürü ve 17,3 milyar ton linyit rezervi bulunduğu kaynaklarda geçmektedir. Linyit rezervleri ülke geneline yayılmıştır. Türkiye de 37 il başta olmak üzere hemen, hemen bütün coğrafi bölgelerde linyit rezervlerine rastlanılmaktadır.

Ülkemizin kömür potansiyeline bakıldığında ise henüz tam olarak kömür rezervlerimiz hakkında bir görüş ortaya konulmuş değildir. Enerjide dışa bağımlılığımızın giderek artması yanında pahalı oluşu, yerli kaynaklara daha fazla yönelmemizi gerektirmektedir. Bu anlayışla “Linyit Rezervlerimizin Geliştirilmesi ve Yeni Sahalarda Linyit Aranması” Projesi TKİ koordinatörlüğünde, teknik olarak MTA'nın öncülüğünde ve sorumluluğunda, ETİ Maden, TPAO, EÜAŞ, TTK ve DSİ'nin katılımı ile 2005 yılında başlatılmıştır. Proje ile başta MTA ve TKİ arşivlerindeki linyit arama raporları olmak üzere diğer kuruluşların kömürle ilgili verileri değerlendirilerek araştırılacak alanlar belirlenmiştir.

Kömür rezervlerine bakıldığında, Türkiye'nin en önemli taşkömürü rezervlerinin Zonguldak Havzasında olduğu bilinmektedir. Yapılan rezerv arama çalışmalarında tespit edilmiş toplam rezerv 1,517 milyar ton olarak görülmektedir. Bunun yaklaşık %48'i görünür rezerv olarak kabul edilmektedir.

2019 yılında Türkiye'de 39.506.000 ton Taşkömürü tüketilmiş olup, 1.206.748 ton Taşkömürü yerli üretimle 38.300.000 ton Taşkömürü ise ithal kaynaklardan temin edilmiştir. (TTK, 2020).

Türkiye'de 2020 yılı yerli kömürün kurulu gücü 11 bin 336 MW seviyesinde iken bu yıl sonunda ve 2022'de de aynı kalması beklenmektedir. (Elder, 2022).

1.1.2. Sıvı Yakıtlar

Ham petrolün rafinerisi ile elde edilen ürünlerdir. Sıvı yakıtlar genel olarak motorin, hafif yağlar, orta yağlar, ağır yağlar ve çok ağır yağlar olmak üzere beş gruba ayrılır.

Yakıt yağlarının sınıflandırılmasında viskozite ve ısıl değer önemli bir kriterdir. Bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirence viskozite denir. Dinamik ve kinematik viskozite olarak iki şekilde tarif edilebilir. Yakıtların sınıflandırılmasında en önemli kriter olarak kinetik viskozite değeri kullanılır. Bir yakıtın viskozitesi sıcaklık arttıkça azalır.

Ülkemizde sıvı yakıtların bir diğer kategorize edilme yöntemi de TSE (TS 2177) ye göre yapılmaktadır. Bu yöntemle göre sıvı yakıtlar Fuel-oil 4 veya marine diesel, Kalorifer yakıtı, Fuel-oil 5, Fuel-oil 6 olmak üzere dört gruba ayırmaktadır.

Sıvı yakıtlar, enerji verimi yüksekliği, taşıma ve depolama kolaylığı açısından enerji üretiminde çok fazla kullanılmaktadırlar. Enerji üretimi yanı sıra araç yakıtı olarak da en çok tercih edilen enerji çeşidi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yönü de dikkate alındığında dünya genelinde en fazla kullanılan ve en fazla ihtiyaç duyulan yakıt türü olarak değerlendirilebilir. Bu özelliğinden dolayıdır ki sıvı yakıtların yerine kullanılmak için ve sıvı yakıt üretmek için alternatif yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Özellikle petrolden üretilmiş olan katı maddelerin piroliz yöntemi ile parçalanarak alternatif sıvı yakıtlar haline dönüştürülmesi üzerine fazlaca çalışma yapılmaktadır.

2022 yılı verilerine göre dünya enerji ihtiyacının %29,5 i sıvı yakıtlardan elde edilmektedir. (BP Statistical Review of World Energy, 2022).

1.1.3. Gaz Yakıtlar

Hidrojen içeriği yüksek, yanma için ek enerjiye ihtiyaç duyulmayan bir yakıt türüdür. Yanma sonucunda çevreye en az zarar veren yakıt türü olarak bilinir. Gaz yakıtların sıvı ve katı yakıtlara göre üstünlükleri şunlardır.

- Tamamen yandıkları için kül ve atık bırakmazlar,
- Gaz alevi kolay kontrol edilebildiğinden, az duman çıkarırlar.

Gaz yakıtların en büyük dezavantajı depolama zorluğudur.

2022 yılı verilerine göre dünya enerji ihtiyacının %24 ü gaz yakıtlardan elde edilmektedir. (BP Statistical Review of World Energy, 2022).

Gaz yakıtlar temelde, doğal gaz ve yapay gaz yakıtlar olarak iki türe ayrılırlar.

1.1.3.1. Doğal Gaz ve Özellikleri

Doğada ham haliyle kendiliğinden oluşurlar. Metanın, propan ve bütan gibi yüksek moleküllü hidrokarbonlar ve azot ile karbondioksit gibi bazı yanmayan moleküllerden oluşmaktadır. Doğalgaz dünyada dört halde bulunur.

- Petrol kaynaklarında ham petrolün üzerinde,
- Petrol kaynağında ham petrolün içinde çözünmüş gaz halinde,
- Petrol kaynağında ham petrol yoksa dipte biriken suyun içinde,
- 2000 m' den daha derinkaynaklarda basınç altında sıvılaşmış halde.

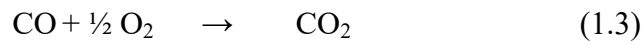
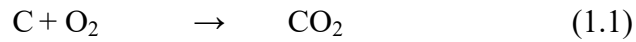
Renksiz, kokusuz, zehirsiz, havadan daha hafif bir gaz olup, çeşitli proseslerden geçirilerek kullanılır. Temiz, kaliteli, güvenli bir yakıttır. Kolay yanar ve tam yandığında mavi bir alev çıkarır. Hava ile % 5-15 oranında karışımlarında patlama özelliğine hidrokarbon içeren bir gaz türüdür.

1.1.3.2. Yapay Gazlar

1.1.3.2.1. Hava Gazı

Kızgın kömür üzerine yalnız havanın üflenmesi ile elde edilen gaz karışımlarına denilir. % 35 CO ve % 65 N₂ den oluştuğu bilinmektedir. Zehirlilik özelliğinden ve üretim maliyetinin yüksek olmasından dolayı günümüzde kullanımına rastlanmamaktadır. (Öcal ve ark., 2018).

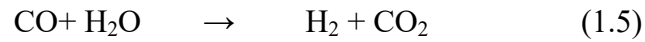
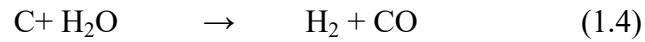
Prosesin iki kademedede gerçekleştiği bilinmektedir. Reaktöre alttan gönderilen hava ile kömür yanma yanma bölgesinde reaksiyona girer;



Şeklinde yanma reaksiyonu verir.

1.1.3.2.2. Su Gazı

Buharla kokun reaksiyonu ile üretilir. Kızgın kömür içerisinde su buharı geçirilmesi ile elde edildiği bilinmektedir. Genellikle başka gazlarla karıştırılarak zenginleştirilir.

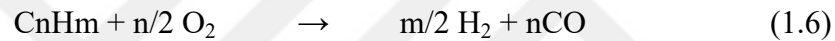


Şeklinde reaksiyon verir.

1.1.3.2.3. Kömür Gazı

Kömürün buhar ve az hava ile kısmi yakılması (oksidasyonu) sonucu elde edilir. Özellikle düşük kaliteli linyitlerin kazanlarda doğrudan yakılması yerine, çıkarıldığı bölgede gazlaştırılması ve elde edilen gaz yakıtın kullanım alanlarına gönderilmesi yönünde geniş çalışmalar yapılmaktadır.

Isıl değerleri nispeten düşük olup $1250 - 1650 \text{ kcal/m}^3$ değerlerindedir.



1.1.3.2.4. Sıvılaştırılmış Petrol Gazları (LPG)

Propan, butan veya pentan gibi petrolün damıtım ürünü gazlarıdır. Basınç altında sıvılaştırılmış olarak çelik tüplerde ve tankerlede taşınır. Doğalgaz gibi homojen bir yakıt olduğundan, yakma kontrolü otomatik yakma sistemleriyle hassas bir şekilde yapılabilmektedir. Baca gazı gözle görülmez, ancak aşırı soğuk havalarda beyaz sis halinde görülür. Propanın ısı değeri 22870 kcal/m^3 , butanın ise 28675 kcal/m^3 dur. Ülkemizde pazarlanan ve karışım gaz olan LPG' nin ısı değeri ise 2700 kcal/m^3 dur. (Beşerbergil, 2009).

1.2. Alternatif Enerji Kaynakları

Dünya enerji tüketim talebinin tahmini %85'i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. (Koç ve ark., 2015). Talebin büyük çoğunluğunun fosil yakıtlardan karşılanması sebebiyle ısınan dünyada iklim değişimleri yaşanmaktadır.

Bu nedenlerden dolayı son yıllarda dünya da alternatif kaynaklardan enerji üretilmesine yönelik ciddi bir eğilim görülmektedir. Nitekim BP Dünya Enerji İstatistikleri 2021 verilerine göre 2000 yılında dünya'da üretilen elektrik enerjisinin

%63.73'ü fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğal gaz), %19.38'i yenilenebilir enerji kaynaklarından (hidroelektrik, rüzgar, güneş ve diğer yenilenebilir kaynaklar) ve %16.89'u nükleer enerjiden elde edilirken 2020 yılında bu rakamlar sırasıyla % 60.95, % 29 ve %10.05 olarak gerçekleşmiştir.(İlarslan, 2021).

Tükenen fosil yakıtlar yerine enerji problemine çözüm düşüncesiyle yenilenebilir enerji kaynakları olarak adlandırılan nükleer, güneş, rüzgar, gel-git, jeo-termal enerji sistemleri üzerine çalışmalar yoğunlaşarak devam etmektedir.

1.2.1. Nükleer Enerji

Nükleer enerji, atomun çekirdeğiyle ilgili bir reaksiyon türü olup, iki şekilde gerçekleşir. Birincisi, iki küçük çekirdeğin birleştirilmesi, yani füzyon; ikincisi ise büyük bir çekirdeğin parçalanması, yani fisyonudur. Her iki halde de, reaksiyondan açığa çıkan enerji ısıya dönüştürülebilir, bu enerji ile su kaynatılıp buhar elde edilebilir. Açığa çıkan bu buhar, tıpkı termik santrallerde olduğu gibi, yüksek basınç altında bir türbine gönderilir ve türbin dönerken, kendisine bağlı bir elektrik jeneratörünü de döndürünce, elektrik enerjisi üretilir. Temiz ve çevreci bir enerji kaynağıdır. Çok amaçlı kullanım alanları olup, kullanımı kolaydır.

Dünyada 2022 yılı verilerine göre 419 adet aktif, 57 adet işaati devam eden, 202 adet kapatılmış nükleer santral bulunmaktadır. (IAEA, 2022).

Herhangi bir radyoaktif izotopun, başlangıçtaki sayısının ve dolayısıyla da ısıma gücünün yarıya inmesi için gereken süreye 'yarı ömür' denir. Bu süre çekirdekten çekirdeğe değişir. Bazıları için saniyenin küçük bir fraksiyonu, bazı diğerleri için ise binlerce yıldır. Bu ise reaktörün çalışma halinde ürettiği enerjinin %10 kadarının üretilmeye devam etmesi demektir. Buna 'bozunum ısısı' denir ve azalması için zaman geçmesi gerekir.

Bir başka deyişle, kömüre dayalı bir termik santrali kapattığınızda, kazanına kömür atmayı durdurur ve enerji üretimine son verirsiniz. Hâlbuki bir nükleer santral, kapatılsa dahi, normal gücünün %10'u kadar enerji üretmeye devam eder ve reaktörü soğutmaya devam etmek zorundasınızdır. Aksi halde reaktörün kalbindeki uranyum yakıt elemanları eriyebilir, çok yüksek sıcaklıkta sıvı bir kütle oluşturup, önüne gelen her şeyi eritebilir.

2022 yılı verilerine göre dünya enerji ihtiyacının %5 i nükleer enerjiden elde edilmektedir. (IAEA, 2022).

Çizelge 1.1. Dünyadaki Nükleer Santrallerin Durumu

ÜLKE	ÇALIŞAN		İNŞA HALİNDE		KAPANMIŞ		PAYI
	Sayı	MW	Sayı	MW	Sayı	MW	
Arjantin	3	1641	1	25	-	-	7,2
Ermenistan	1	448	-	-	1	376	25,3
Bangladeş	-	-	2	2160	-	-	-
Belarus	1	1110	1	1110	-	-	14,1
Belçika	5	3928	-	-	3	2024	50,8
Brezilya	2	1884	1	1340	-	-	2,4
Bulgaristan	2	2006	-	-	4	1632	34,6
Birleşik Arap Emirlikleri	3	4107	1	1345	-	-	1,3
Kanada	19	13624	-	-	6	2143	14,3
Çin	55	52201	19	19642	-	-	5,0
Mısır	-	-	2	2388	-	-	-
Çek Cumh.	6	3934	-	-	-	-	36,6
Finlandiya	5	4394	-	-	-	-	32,8
Fransa	56	61370	1	1630	14	5549	69,0
Almanya	3	4055	-	-	30	22180	11,9
Macaristan	4	1916	-	-	-	-	46,8
Hindistan	22	6795	8	6028	-	-	3,2
İran	1	915	1	974	-	-	0,1
İtalya	-	-	-	-	4	1423	-
Japonya	17	16321	2	2653	27	17128	7,2
Kazakistan	-	-	-	-	1	52	-
Kore	25	24489	3	4020	2	1237	28
Litvanya	-	-	-	-	2	2370	-
Meksika	2	1552	-	-	-	-	5,3
Hollanda	1	482	-	-	1	55	3,1
Pakistan	6	3256	-	-	1	90	10,6
Romanya	2	1300	-	-	-	-	18,5
Rusya	37	27727	4	3809	10	3957	20,0
Slovakya	5	2308	1	440	3	909	52,3
Slovenya	1	688	-	-	-	-	36,9
G.Afrika	2	1854	-	-	-	-	6,0
İspanya	7	7123	-	-	3	1067	20,8
İsveç	6	6935	-	-	7	4054	30,8
İsviçre	4	2973	-	-	2	379	28,8
Türkiye	-	-	4	4456	-	-	-
İngiltere	9	5883	2	3260	36	7755	14,8
Ukrayna	15	13107	2	2070	4	3515	55,0
ABD	92	94718	2	2234	41	19976	19,6
Toplam	419	375044	57	59584	202	97871	-

Kaynak: IAEA, 2022.

1.2.1.1. Nükleer Reaktör Tipleri

Nükleer reaktörler 1950'li yılların başından bu yana dünyada elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Dünyada elektrik enerjisinin %5'i nükleer enerji ile üretilmektedir. Avrupa ülkelerinin yanı sıra özellikle gelişmekte olan ülkelerde nükleer enerjiye yeni

Ülkemizin ekonomik ve sosyal bakımdan kalkınmasının sağlanması için sanayileşmenin bir hedef olduğu gerçeğinden yola çıkarak sanayi üretiminin ve diğer kullanıcıların ihtiyacı olan enerjinin, yerinde, zamanında ve güvenilir bir şekilde karşılanması büyük önem arz etmektedir. 2020 yılında ve 2021 yılında dünyada hidroelektrik kapasitesini arttıran ilk 5 ülke arasında olan ülkemiz, 2022 yılında toplam 31.688 MW kurulu güçle dünyada kurulu kapasite açısından 9.sıraya yükselmiştir. 49 2022 yılı sonunda ülkemizin elektrik enerjisi kurulu gücü bir önceki yıla göre % 3,8 artışla 103.925,75 MW olarak gerçekleşmiştir. Toplam kurulu kapasitemiz içerisinde Hidroelektrik %30,5 toplam yenilenebilir kaynakların payı ise %54,4 olarak gerçekleşmiştir. Türkiye’de kişi başına yıllık elektrik tüketimi 3.860 kWh düzeylerinde olmuştur. (DSİ, 2022).

2022 yılı sonu itibariyle geliştirilen hidroelektrik potansiyelimiz yaklaşık 47.933 MW’lık güce ulaşmış olup, yaklaşık 160 milyar kWh/yıl enerji üretimine tekabül etmektedir. Bu potansiyel geliştirilen projelerle sürekli artmaktadır. Ülkemizin geri kalan hidroelektrik potansiyelini değerlendirebilmek için Devlet - özel sektör işbirliğiyle çalışmalar hızla devam etmektedir. 2002 yılında hidroelektrik enerjide kurulu gücümüz 12.382 MW iken yaklaşık 2,7 katlık bir artışla 2022 yılında 32.333,61 MW’a yükselmiştir. Enerji üretim potansiyeli, 2002 yılında 44 milyar kWh iken son 20 yılda Devlet - özel sektör işbirliği ile 111.66 milyar kWh’e çıkarılmıştır. (DSİ, 2022).

Bir ülkenin elektrik enerjisi tüketimi o ülkenin kalkınmışlığının bir göstergesi olarak bilinir. Elektriğin kalkınmak ve yaşamak için ne kadar büyük bir ihtiyaç olduğu açıktır. Dünya genelinde enerji talebi en çok artan ikinci ülke olan Türkiye olarak kayıtlara geçmiştir. Ülkemiz, Dünya’da 2000 yılından bu yana elektrik ve doğal gazda Çin’den sonra en fazla talep artışına sahip ikinci büyük ekonomi konumunda olmuştur. (İsmiç, 2015).

Yıllık enerji artış hızı ortalama % 9 civarında olan ülkemizin, Enerji ve Tabii Kaynaklar bakanlığı verilerine göre, 2021 yılında 334 milyar kWh enerji tüketmiştir.

1.2.3. Güneş Enerjisi

Yaşamın kaynağı olan güneş, doğal sistem enerjisinin büyük bir bölümünü sağlar. Çapı yaklaşık 1,4 milyon km olan ve iç çevresinde çok yoğun gazlar bulunan yaklaşıkça küresel geometrideki güneş dünyamızdan yaklaşık 150 milyon km uzaklıkta olduğu bilinmektedir.

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğindeki hidrojen gazını helyuma dönüştüren füzyon sonucunda ortaya çıkar. Güneşin merkezindeki sıcaklık milyonlarca dereceye ulaşırken, sıcak cisimlerden ışıınım, sıcaklığın fonksiyonu olarak dalga boyuna göre dağılım gösteren elektromanyetik ışıınımı oluşturur. Enerji uzaya ve gezegenlere elektromanyetik ışıınım şeklinde yayılır. Güneş ışıınımı dünya üst atmosferindeki bir noktada birim yüzeye gelen toplam güç 1366 watt/m^2 değerine ulaşır. Bu değere güneş değişmezi veya güneş enerjisi sabiti denir. (Gueymard, 2018).

Güneş ışıınımı atmosferi geçerken enerjisi önemli ölçüde değişikliğe uğrar. Güneşli, açık bir havada güneş ışıınları su buharı, oksijen, karbondioksit, ozon, azot, metan gibi gaz moleküllerinin yanında, aerosol ve toz zerreciklerinde elektromanyetik dalgalar saçılarak yeryüzüne ancak enerjisinin %70'i ulaşır. Yeryüzüne düşen güneş ışıınları, doğrudan güneşten gelen ve havakürede saçıldıktan sonra yayınım (difüzyona) uğramış ışıınların toplamıdır. Bulutlu olması, sisli, tozlu, hava kirliliği gibi olumsuz atmosfer koşulları sebebiyle, güneş ışıınımının önemli bir bölümü, saçılmış (yansıyan) ışıınlardan oluşur. Direk ve yansıyan güneş ışıınımı değerlerinin ne olduğu fotovoltaiik sistemlerin seçiminde önemlidir.

Yeryüzüne ulaşan maksimum güneş ışıınımı (güneşin yerküreye en yakın olduğu ve güneş ışıınlarının dik geldiği noktada) 0,3-2,5 dalga boyları arasında ortalama $1,020 \text{ W/m}^2$ 'ye düşer. Ülkemiz ortalama yıllık toplam güneş ışıınım şiddeti 1311 kWh/m^2 (günlük ortalama $3,6 \text{ kWh/m}^2$) olduğu tespit edilmiştir.

Ülkemiz, güneş enerjisinde Avrupa'daki en verimli bölgelerden biri konumundadır. Güneş enerjisinde ise kurulu gücün 2021 yılı sonu itibarıyla 7 bin 750 MW'a ve ortalama üretim gücü 13 bin 211 GWh olacağı hesaplanmıştır. 2022'de sonunda ise 8 bin 750 MW'a ulaşması planlanmaktadır. (Elder, 2022).

Çizelge1.2. Türkiye'nin Aylık Ortalama Güneş Enerjisi Potansiyeli

AYLAR	TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ (Kcal/cm ² -ay)	(kWh/m ² -ay)	GÜNEŞLENME SÜRESİ(Saat/ay)
Ocak	4,45	51,75	103,0
Şubat	5,44	63,27	115,0
Mart	8,31	96,65	165,0
Nisan	10,51	122,23	197,0
Mayıs	13,23	153,86	273,0
Haziran	14,51	168,75	325,0
Temmuz	15,08	175,38	365,0
Ağustos	13,62	158,40	343,0
Eylül	10,60	123,28	280,0
Ekim	7,73	89,90	214,0
Kasım	5,23	60,82	157,0
Aralık	4,03	46,87	103,0
Ortalama	308,0 cal/cm ² -gün	3,6 kWh/m ² -gün	7,2 saat/gün

Kaynak: Çınar, M.A., ve ark., 2008

1.2.3.1. Güneş Pilinin Yapısı ve Özellikleri

Güneş pilleri, yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Yüzeyleri kare, dikdörtgen, daire şeklinde biçimlendirilen güneş pillerinin alanları üreteceği elektirik miktarına göre değişiklik gösterirken, kalınlıkları özellikle en yaygın olan silisyum güneş pillerinde 0,2 – 0,4 mm arasında değişir.

Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Pillerin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Deniz seviyesinde, parlak bulutsuz bir gündeki ışınlım şiddeti maksimum 1000 W/m² civarındadır. Yöreyle bağlı olarak 1m²'ye düşen güneş enerjisi miktarı yılda 800-1800 kWh arasında değişir. Bu enerji, güneş pilinin yapısına bağlı olarak %5-%42 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir. (Gueymard, 2018).

Fotovoltaik etki silisyum gibi yarıiletken maddelerin içinde oluşur. Foto pil denilen fotovoltaik hücreler, bir p-n denklemi, yani iki katmanlı bir yarı iletken bölge içerir. Bunların birindeki (“delik” diye de adlandırılan ve pozitif elektrik yüküyle sonuçlanan) elektron azlığı ve diğerindeki (negatif yük sağlayan) fazlalığı, bu bölgenin her iki tarafında bir elektrik alanının oluşmasına yol açar. Yarı iletken tarafından emilen ışık akısının fotonları, yarı iletken parçanın iki tarafında ayrı, ayrı toplanan elektron-delik çiftlerini oluşturur. Bunun sonucunda, eklemenin aydınlanan yüzüyle ve buraya düşen ışığın yoğunluğuyla orantılı bir elektrik akımı meydana gelir. Açık, güneşli bir

havada 1 dm çapında bir foto pil, yaklaşık olarak 1 watt üretir. Verimi (çıkış gücünün gelen ışık gücüne oranı) kullanılan malzemeye göre değişir.

1.2.3.2. Güneş Pillerinin Kullanım Alanları

Güneş pillerinin kullanılma alanları aşağıda belirtilmektedir.

1. Uzay araçlarında.
2. Küçük güç ünitelerinde (saat, hesap makinesi vb.)
3. Trafik sistemi için güç temin etmede.
4. Binalarda aydınlatma, soğutma ve küçük güç temininde.
5. Su pompalarında.
6. Askeri amaçlarda.

1.2.4. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr enerjisinden yararlanmak fikri oldukça eskiye dayanmaktadır. Tekne ve gemilerin harekete edebilmesi için kullanımından ayrı olarak rüzgâr enerjisi insanoğlunun kullandığı en eski enerji kaynaklarından biridir. Perslerin günümüzden yaklaşık 2000 yıl kadar önce buğday değirmenlerini çalıştırabilmek için düşey eksenli rüzgâr türbinine benzer bir sistem kullandıkları bilinmektedir. O Yıllarda Çin’de de basit yel değirmenlerinden su pompalamak için yararlanılmaktaydı. 640 yılında ilk defa Türkler tarafından yapılan yel değirmenleri, haclı seferleriyle Avrupa’ya geçmiştir. Daha sonra Hollanda’da rotor çapı 15-30 m, gücü 1-10 hp olan Dutch tipi türbinler geliştirilmiştir. Değişik amaçlar için kullanılan bu türbinler oldukça başarılı olmuş ve Avrupa’nın her tarafına yaygınlaşmıştır.

Günümüzde ise rüzgâr enerjisi elektrik enerjisi üretmek için kullanılmaktadır. Bu amaçla rüzgâr hızı ve sürekliliği yeterli seviyede olan bölgeler tespit edilmekte ve buralarda rüzgâr türbinleri kullanılarak elektrik enerjisi üretilmektedir.

Günümüzde Türkiye’de yenilenebilir enerji alanında rüzgâr enerjisine dayalı elektrik üretiminin payı günden güne yükselmektedir. Kurulu güç kapasitesi 2020 yılı sonunda 8 bin 832 MW iken bu süreçte ortalama elektrik üretimi 24 bin 828 GWh olarak gerçekleşmiştir. 2021 yılında rüzgâr enerjisi kurulu gücünün 10 bin 100 MW ile üretiminin 29 bin 137 GWh olması beklenmektedir. 2022 yılında 10 bin 900 kurulu güç kapasitesine ulaşılması öngörülmektedir. (Elder, 2022).

1.2.4.1. Türkiye'de Kurulu ve Kurulacak Olan Rüzgâr Santralleri

Türkiye Rüzgâr Enerjisi Birliği 2021 istatistik sonuçlarına göre; ülkemiz elektrikliğin yaklaşı %8 civarı kurulu olan rüzgâr santrallerinden karşılanmaktadır (EPIAŞ, 2021).

2021 verilerine göre, 245 lisanslı firmaya ait, toplam kapasitesi 9 305,92 MWm olan farklı marka ve güçlerdeki rüzgâr türbünleri sayesinde elektrik üretiminde azımsanamayacak bir yere sahip olan rüzgâr enerjisi gün geçtikçe kapasitesini artırmaktadır. Kurulum aşamasındaki toplamda 41 adet, 1 872,13 MWm kapasiteli rüzgâr enerjisi santrali en kısa zamanda devreye alınarak elektrik üretimine başlayacaktır. (Türeb, 2021).

2022 yılı verilerine göre dünya enerji ihtiyacının %2,5'i güneş ve rüzgâr enerjiden elde edilmektedir. (IEA, 2022).

1.2.5. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. -252,77°C'da sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısı değeri 140,9 MJ/kg, alt ısı değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. (Gül, 2006).

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Hidrojen gazı farklı yöntemlerle elde edildiği gibi su, güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgâr, dalga ve biokütle ile de üretilmektedir.

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanında sudan ve biokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. (Eral, 1998). Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılarıdır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır.

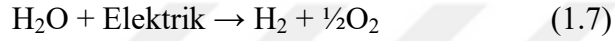
1.2.5.1. Üretim Metotları

Hidrojen enerji sisteminin yeni olmasına karşın hidrojen üretimi yeni değildir. Şu anda dünyada her yıl hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayii, özellikle petrokimya sanayii sahiptir.

Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgâr, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi yolu ile üretimi, biyokütleden üretimi ve biyolojik proseslerle üretimi mümkündür. Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğal gazdan buhar reformasyonu sonucu elde edilmektedir. Suyun elektrolizi bilinen bir yöntem olmakla beraber ekonomik hale getirilmesi konusunda çalışmalar, gene benzer şekilde güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

1.2.5.1.1. Elektroliz

Elektroliz, hidrolik, rüzgâr, jeotermal güneş ya da nükleer enerji ile üretilen elektrik enerjisi ile sudan hidrojen üretilmesinde kullanılmaktadır. Bu olayın başlangıcı 1800 'lü yıllara dayanır. Alman kimyacı Ritter, U şeklindeki cam bir boruya su doldurmuş daha sonra borunun her iki koluna Platin elektrotları daldırılmış, elektrotları doğru akım kaynağına ve sistemi de bir akımölçere bağlamıştı. Ancak devreden geçen akımın sıfır olduğunu görmüştü. Daha sonra suyun içine birkaç damla asit yada baz damlatıldığında, ölçülebilir bir akım gözlemlendiğini göstermiştir. Böylece suyun elektroliz olduğunu ve iyonları ilettiğini söylemiştir.



Suyun elektroliziyle, sudaki H_2 ve O_2 yüksek saflıkta elde edilebilirler. Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0.037 gr H_2 ve 0.298 gr O_2 serbestleştirilir. Ağırlık olarak yukarıda verilen miktarlar 0°C ve 760 mmHg da 0.4176 Lt ve 0.2088 Lt ' ye karşılık gelir. Buna göre buharlaşma kaybını ihmal edersek 1 m³ H_2 için 8 litre su gereklidir. Saf su, elektroliz olayında kullanılmaz. Çünkü iletkenliği çok azdır.

Bu yöntem kullanılarak üretilen hidrojen miktarı toplam üretimin ancak % 4 ünü oluşturmaktadır. (Hatipoglu, 2004).

Çeşitli düzeneklerle yoğunlaştırılan yüksek sıcaklıktaki güneş radyasyonu ile doğrudan veya dolaylı olarak hidrokarbon kökenli maddelerden (özellikle kömür) ve sudan veya fotovoltaiik düzeneklerle üretilen elektrik ve elektrolizle sudan üretilen hidrojen şimdilik ticari yöntemlerle kömürden üretilen hidrojene kıyasla yaklaşık 3-15 kat, ticari elektrolizle sudan üretilen hidrojene kıyasla da 1-4 kat maliyet taşımaktadır. Zaman içinde kömür rezervlerinin azalması ve güneş teknolojilerinde görülen gelişmeler ve ucuzlama bu maliyetleri ister istemez değiştirecektir. (Baykara, 2002).

Çizelge1.3. Güneş Enerjisinin Kullanıldığı Muhtelif Proseslerle Üretilen Hidrojen Maliyeti

İncelenen Proses Türleri	(Maliyet) _j	(Maliyet) _k
a) Suyun Güneşle ¹ Elektrolizi	1,1	4,4
b) Suyun Güneşle ² Elektrolizi	3,9	15,2
c) Suyun Güneşle ³ Elektrolizi	2,6	10,1
d) Suyun Güneşle ⁴ Termolizi	3,3	12,5
e) Suyun Melez Termoliz ve Elektrolizi (a+d)	2,2	8,6
f) Kömürün Güneşle ⁵ Gazlaştırılması ⁶	0,8	2,9
g) Kömürün Melez Gazlaştırılması (f+6)	0,7	2,6
h) Güneşle ⁵ Termokimyasal Çevrim ⁷	1,9	7,3
i) Güneşle ⁵ Melez Termokimyasal Çevrim ⁸	1,6	6,2
j) Ticari Elektroliz	1	3,8
k) Ticari Kömür Gazlaştırma ⁶	0,3	1
1. Güneş proses ısısıyla (parabolik odaklayıcı) elektrik üretimi		
2. Güneş pilleri ile elektrik üretimi		
3. Güneş proses ısısıyla (güneş kulesi) elektrik üretimi		
4. Güneş proses ısısı (parabolik odaklayıcı) üretimi		
5. Güneş proses ısısı (güneş kulesi) üretimi		
6. Koppers-Totzek kömür gazlaştırma yöntemi		
7. GA Termokimyasal çevrimi		
8. Mark 11 Termokimyasal çevrimi		
Kabuller : % 15 sabit giderler		
\$ 10/ton kömür fiyatı		

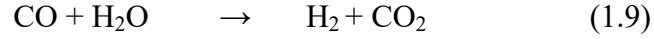
Kaynak: Baykara, 2002.

1.2.5.1.2. Buhar Reformasyonu

Kullanılan birçok üretim yöntemleri arasında buhar reformasyon yöntemi %50 lik pay ile büyük bir yer tutar. Bu metotta çıkış maddesi olarak hidrojen zengin doğalgaz, metanol, biyogaz gibi fosil yakıt kaynakları kullanılır. (Kademli, 2017).

Prosesin 1. basamağında bir dönüşüm reaktörü ısı etkisiyle hidrojen taşıyan mevcut yakıtlar ile su buharını birbirine karıştırır. Reaksiyonda katalizör olarak nikel teller kullanılır. Oluşan karışım hala yüksek oranda CO içerdiği için iki adet katalitik konvektör kullanılarak CO, CO₂ ye dönüştürülür. Bir sonraki saflaştırma basamağında ise CO miktarı 10-20ppm seviyesine kadar düşürülmektedir.

Endotermik bir tepkimedir. Genellikle 850°C gerçekleşir. Bu sistemde verim % 70 civarındadır. 1m³ H₂ üretiminde yaklaşık olarak 0,8 kg CO₂ açığa çıkar. (Rifkin, 2002).



1.2.5.1.3. Kısmi Oksidasyon Yöntemi

Buhar reformasyonuna yakın ve verimli bir reaksiyon çeşididir. Doğalgaz ve oksijen reformasyon koşullarında birbirine karıştırılır. Doğalgaz oksijen ile su ve karbondioksit çıkarmak üzere reaksiyona girdiğinde ısı açığa çıkar ve yaklaşık 1300-1400°C lik sıcaklık meydana gelir. Burada oluşan ısı geride kalan metan gazının yakılmasında kullanılır. Reaksiyon bu döngüde sürüp gider. Verim yaklaşık %70 civarındır. Buhar reformasyonunda olduğu gibi burada da hidrojenin büyük bir kısmı su buharından elde edilir. Reaksiyon aşağıdaki gibi yürür;



Atık yağ gibi yan ürünlerin çıkış maddesi olarak kullanıldığı rafinasyonlarda çoğunlukla bu metod tercih edilir. Toplam üretilen hidrojen miktarı içinde bu metodun payı %25'tir. (Kademli, 2017).

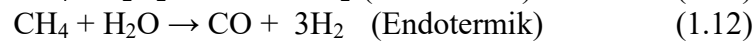
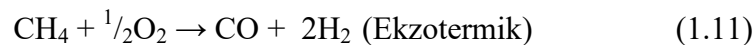
1.2.5.1.4. Sıcaklığın Otomatik Denetlendiği Reformasyon

Bu yöntem buhar reformasyonu ile kısmi oksitlemenin bir kombinasyonudur. Reaksiyonda gerekli olan ısı sistemde kendiliğinden üretilir.

Katalizör olarak Ni bazlı katalizörler kullanılır. Çalışma sıcaklığı 850°C üzerinde olduğu için havadaki N₂ doğrudan NO ve NO₂ ye dönüşür.

Yöntem buhar Reformasyonu ve kısmi oksidasyon metoduna göre reaksiyonun daha hızlı başlaması ve iyi bir dinamiği olması nedeniyle avantajlı sayılır. Ancak uygulanması için büyük hacimli teknolojilere ihtiyaç olduğundan metot fazla gelişmemiştir.

Oluşan reaksiyonlar;



1.2.5.1.5. Kvaerner Yöntemi

Bu yöntem ismini Norveçte üretim yapan bir firmadan almıştır. Yöntemde CO₂ oluşturmaksızın doğalgaz ya da petrolden elektrik akımı kullanılarak aktif C ve hidrojen elde edilir. Geliştirilen bu yöntemle yaklaşık 1600°C gibi yüksek bir sıcaklıkta hidrokarbonlar saf karbon ve hidrojene ayrıştırılabilmektedir. Plazma oluşturulmaya benzer bir yöntem olan bu yöntem kullanılan doğalgaz, petrol gibi primer enerji kaynakları yanında yalnızca soğuk su ve elektrik enerjisine ihtiyaç olduğundan ve oksijen gerekmediğinden kirletici gaz emisyonu oluşumu da engellenmektedir. (Kademli, 2017).



1.2.5.1.6. Gazlaştırma Yöntemi

Katı enerji kaynaklarının gazlaştırılması genellikle 800-2000°C aralıklarında ve 40 bar basınç altında gerçekleştirilir. Bu dönüşüm prosesi sırasında su buharı yanında CO₂ de çıkar. Kullanılan gazlaştırma yöntemleri arasında karbonun gazlaştırılması, basınçsız kömür tozunun gazlaştırılması, basınç altında katı yakıt gazlaştırılması, linyit-yüksek-sıcaklık gazlaştırılması ve biokütle gazlaştırılması da dâhil edilebilir. Verim genelde %55 civarındadır. (Kademli, 2017).



1.2.5.1.7. Biyokimyasal Elde Yöntemi

Doğada hidrojen farklı yöntemlerle üretilebilir. Bunlardan birisi de bakterilerin ve yeşil alglerin hidrojen oluşmasına dayanan biyokimyasal üretimidir. Rodospirillum Rumrum türüne ait purpur bakteriler kilogram başına günlük 3 m³ hidrojen üretebilirler. (Kademli, 2017).

1.2.5.1.8. Suyun Termal Parçalanması

Termik ayrıştırma; Moleküllerin ısı etkisi ile atomlarına parçalanması anlamına gelir. Su buharı 1700°C sıcaklığın üzerine çıktığında hidrojen ve oksijene parçalanır. Oluşan gazlar fırının içine yerleştirilen seramik mebranlar sayesinde kolaylıkla birbirinden ayrılırlar. (Kademli, 2017).

1.2.5.2. Yakıt Pilleri

Yakıt pili teknolojisinin temel prensipleri İngiliz kimyacı William R. Grove tarafından 1839 yılında ileri sürmüştür. Yakıt pili fikrini, suyun elektrolizi deneylerini yaparken keşfetmiştir. Elektrolizin tersi yani oksijen ve hidrojen reaksiyona girerek elektrik enerjisi elde edilmesi fikrini ortaya atmıştır. Grove, voltaik pili sisteminde; elektrolit olarak seyreltik sülfürik asit, oksitleyici etken olarak oksijen ve yakıt olarak da hidrojenden oluşmaktadır. Yakıt pili (fuel cell) terimi, ilk olarak 1889 yılında Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından ortaya atılmıştır. İki bilim insanı, William R. Grove'un çalışmalarını tekrarlayarak ortaya koymuştur. Oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. (Ateş, 2019).

Yakıt pilleri üzerine yapılan bilimsel araştırmalar, sanayinin başlangıcı olan 1900'li yıllarda hız kazanmasına karşılık 2. Dünya savaşı ve içten yanmalı motorlarda ki teknolojik ilerlemeler nedeniyle sekteye uğramıştır. 1932 yılında mühendis Francis Bacon tarafından ilk çalışan pil icat edilmiştir. Bacon, saf hidrojen ve oksijen kullanarak; metal (nikel) elektrotlu alkali yakıt pili sistemini geliştirmiş ve araştırmalarını savaştan sonra yayınlamıştır. (Bıyıklıoğlu, 2003; Ateş, 2019).

1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır. 1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970'li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu

amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur. (Kalra ve ark., 2013).

1.2.5.2.1. Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri ve Türleri

Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir süreçte elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücreleri düşük gürültü seviyesinde, az kirlitici ürün açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler, tek yan ürün saf sudur. H_2 , katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte anotta yükseltgenir. Bunun yanı sıra yakıt hücresinde metanol, su ve CO_2 'ye veya CO'ye dönüşebilmektedir. (Bıyıklıoğlu, 2003).

Yakıt hücrelerinin en önemli uygulaması uzay araçlarında başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmalarıdır. H_2 - O_2 yakıt hücrelerinin insanlı uzay araçlarında kullanımı; içme ve soğutma amaçlı olarak saf suyun üretimini sağlamaktır. Nüfusu yoğun olan bölgelerde bile yakıt hücrelerini baz alan güç istasyonları kurulabilmektedir. Yakıt hücrelerinin; düşük emisyon ve gürültü seviyeleri ile H_2 'nin temel enerji kaynağı olması durumundaki yüksek verimlilikleri nedeniyle yakın gelecekte önemli rol oynayacağı tahmin edilmektedir. (Çavuşoğlu, 2006).

Yakıt hücre sistemleri genellikle kullanılan elektrolite göre sınıflandırılırlar;

Alkali Yakıt Pili, Fosforik Asit Yakıt Pili, Erimiş Karbonat Yakıt Pili, Katı Oksit Yakıt Pili, Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili, Doğrudan Metanol Yakıt Pili, Sodyum Borhidrür Yakıt Pili gibi yakıt pili çeşitleri mevcuttur. (Altın, 2007).

1.2.6. Dalga Enerjisi

Dünya yüzeyinin farklı ısınması sonucu oluşan rüzgârların deniz yüzeyinde esmesi ile meydana gelen deniz dalgalarındaki gücün diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Kullanabildiği takdirde bol ve çoğu ülkenin elde edebileceği kadar yaygındır. Her ne kadar bulunduğu yere göre değişse de ortalama günlük güneş enerjisi akışı metre kare başına 1000W'dır. Güneş enerjisinin kullanımında yüzey etkin olduğundan yüzey örnek verilirse ideal şartlarda 1kW elektrik üretimi için 10 metrekarelik bir alan gereklidir. Rüzgâr enerjisi kullanılarak aynı miktarda elektrik üretimi için 2 metrekare yer gereklidir. Dalga gücü

için bu alan sadece 1 metrekaredir. Ayrıca okyanuslardaki bu gücün sadece yüzde biri bugünkü dünya enerji talebinin beş katından fazladır. Dalga enerjisinin önemli olumlu yönleri bulunmaktadır. Güç kaynağının sonsuz ve bol olması, fosil yakıtlara bağımlılığı, küresel ısınmayı, asit yağmurlarını, her türlü kirliliği dolaylı olarak azaltması, iş sahası açması, elektrik şebekesinin olmadığı uzak alanlara elektrik sağlaması, deniz ortamında yapılacak diğer çalışmalarda potansiyel teknolojinin kullanımına olanak tanınması, tuzlu suyun tatlı suya çevrilip ihtiyaç bulunan bölgeye pompalanması, deniz dibi zenginliklerinin yüzeye pompalanması ve kıyıların korunması gibi alanlara yeni bir yaklaşım getirmektedir. Bununla birlikte, deniz dalgasının kullanılmasında birtakım sınırlamalar da bulunmaktadır. Her dalga boyutunun kullanılması için bir tasarımın oluşturulamaması, gemi rotalarının geçtiği yollar, askeri tatbikatlar, balık avlanma sahaları, su altı kabloları gibi kısıtlamalar büyük dalga enerjisi projelerine başlamadan önce dikkate alınması gereken hususlardır.

1.2.7. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji kısaca yer ısısı olup, yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş basınç altındaki sıcak su, buhar, gaz veya sıcak kuru kayaların içerdiği termal enerji olarak tanımlanmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar ve hesaplamalar dünyanın başlangıçta eriyik halde bulunduğu ve binlerce yıl önce katı hale geldiğini göstermektedir. Yer kabuğunun derinliklerinde bulunan uranyum (U238, U235) toryum (Th232) ve potasyum (K40) gibi radyoaktif maddelerin bozuşması sonucu sürekli olarak ısı üretmesi prosesinin, jeotermal enerjinin kaynağı olduğuna inanılmaktadır. (Toka, 2008).

Yerkabuğunun kalınlığı kıtalarda 20-65 km'ye ulaşırken okyanus tabanlarında 5-6 km kalınlıktadır. Manto 2900 km kalınlıkta ve çekirdeğin yarıçapı yaklaşık 3470 kilometredir. Yerkabuğu, manto ve çekirdeğin fiziksel ve kimyasal özellikleri yer yüzeyinden merkeze doğru farklılık gösterir. Yerkürenin en üst kısmı litosfer olarak adlandırılır ve yerkabuğu ile üst mantoyu içerir. Kalınlığı okyanus tabanında 80 km ve kıtasal alanlarda 200 km olan litosfer katı değişmez bir davranış gösterir. Litosferin altındaki astenosfer 200-300 km kalınlıkta olup daha plastik bir özelliğe sahiptir.

Yerkabuğu, manto ve çekirdek Astenosferin değişik tabakalarındaki sıcaklık farkı nedeniyle on milyonlarca yıl önce ısı yayılım (konvektif) hareketi ve ısıyayılım hücreleri oluşmuştur. Çekirdekten gelen ve radyoaktif elementlerin bozuşması sonucu

devamlı olarak üretilen ısı, astenosferin oldukça çok yavaş hareket (yılda birkaç cm) etmesini sağlar. Derinlerdeki çok büyük hacimdeki sıcak kayaçlar, çevresindeki daha az yoğunluklu ve hafif kayaçları yüzeye doğru iterler. Bu sırada yüzeydeki yoğun ve ağır kayaçlar derine doğru batırlar ve tekrar ısınarak yüzeye doğru yükselirler. Litosferin çok ince olduğu (özellikle okyanuslarda) zonlarda: astenosferden yükselen çok sıcak ve bir kısmı eriyik halde bulunan maddeler litosferi yukarı doğru hareket ettirir ve kırar. Bu sistemin oluşturduğu ve oluşturmaya devam ettiği yüksektiler okyanusta ada (İzlanda) oluşumlarına da neden olmaktadır. Astenosferden yükselen bu eriyik maddelerin çoğu, litosferi ikiye bölünerek farklı yönlerde hareket etmesine neden olur. Devamlı olarak üretilen bu yükseltiller ve farklı yönlerde hareket eden bu iki tabakanın çekimi okyanus tabanının her yıl birkaç cm her iki yöne de hareket etmesine neden olur. Sonuç olarak okyanus tabanı büyüme eğilimindedir. Fakat dünyanın yüzeyinde herhangi bir büyüme yoktur. Oluşan bu yeni litosfer formasyonu dünyanın diğer ucundaki litosferin küçülmesine neden olur. Bu durum dalma zonlarında çok büyük okyanus hendeklerinin oluşmasına neden olur. Bu dalma zonlarında aşağı doğru kıvrılan litosfer bitişik litosferin altına doğru dalar ve dolayısıyla derinlerdeki sıcak zona inerek litosferin bir kısmı tekrar eriyik hale gelir ve çatlak ve kırık zonlarından tekrar yüzeye yükselerek volkanları oluşturur. Sonuç olarak yüzeyde oluşan birçok volkana karşı diğer tarafta okyanus hendekleri oluşur. (Arıcı, 2013).

1.2.8. Biyokütle Çevrimi (Bio-mass, Biodizel, Biometanol, Biyogaz)

1.2.8.1. Biyokütle Oluşumu

Biyolojik olarak üretilen her türlü maddeye biyokütle denilmektedir. Bu maddeler güneşten gelen foton enerjisini biyokimyasal çevirim sonucu organik maddeler olarak depolamaktadırlar. İnsanlar ve diğer canlıların enerji kaynağı olarak kullandıkları besin maddelerinden sonra doğrudan veya dolaylı olarak geriye kalan ve doğrudan kullanım alanı olmayan maddelerdir. (Stout 1983; Angın 1999; Kar 2008). Bunlar atık olarak nitelendirilmektedir. Atıklar katı, suda çözünmüş ve gaz formda, geri dönüşümde kullanılamayan, kimyasal yapıları çok karmaşık ve özellikleri birbirinden çok farklı maddelerdir. Bu maddeler genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir.

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak

adlandırılır. Biyokütle, bir türe ve ya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlana bilir. Biyokütleyi aynı zamanda bir organik karbon olarak da kabul etmek mümkündür. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerji nin kaynağı güneştir.

Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO₂ salımı açısından korunmuş olacaktır. Görüldüğü gibi bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmez enerji kaynaklarıdır.

En önemli potansiyel olan biyokütle kaynakları,

- Tarımsal Ürünlerin Atıkları (Sap, Saman, Meyve ve Sebze Atıkları),
- Orman Ürünleri Atıkları,
- Gıda ve Tarım Endüstri Atıkları,
- Evsel Atık Su,
- Organik Yapılı Endüstriyel Atık Sular,
- Evsel Katı Atıkların Organik Kısım,
- Hayvan Gübreleri

Biokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır. Karbon içeren organik maddeler oksijenle reaksiyona girdiklerinde ısı açığa çıkartırlar.

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele biyokütle sahiptir. Biyokütle enerji teknolojisi kapsamında, odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği, kolza, soya v.b), karbo-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum,vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir. Biyokütle yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu, elektrik üretilebilen, taşıtlar için yakıt elde edilebilen stratejik bir enerji kaynağıdır.

Biyokütle doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi arttırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir. Biyokütleden; fiziksel süreçler (boyut küçültme-

kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve birikitleme) ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal ve termokimyasal süreçler) ile yakıt elde edilmektedir.

Biyoyakıtların ülkemizde uygulanır olması için gerekli potansiyel , bilgi birikimi ve altyapı mevcuttur. Türkiye sadece odun, bitki ve hayvan atık-artıklarından yakacak olarak ısınma ve pişirmede yararlanmakta ve maalesef dünyadaki modern biyokütle kullanım eğiliminin dışında kalmaktadır.

Türkiye’de toplam arazinin sadece %33,1’i işlenmektedir. İşlenmeyen arazi içinde tarıma uygun %3’lük bir alan mevcuttur. Bu alanın enerji tarımında kullanılması, kota kapsamından çıkarılan ürünler (tütün, şeker pancarı gibi) yerine de enerji amaçlı tarım (sorgum, miskantus, kanola, C₄ bitkileri ekimi gibi) yapılması, tarım kesimine yön verecek, istihdam yaratacak ve ulusal gelir artacaktır.

Ülkemizde 2020 yılı verilerine göre 104,8 milyon ton miktarında atık çıkmaktadır (TÜİK, 2020). Atıkların düzenli depolama ile elektrik eldesinde değerlendirilmesi de göz ardı edilmemelidir. Türkiye için en önemli biyoyakıt seçeneklerinden biri biyogaz’dır.

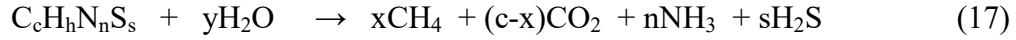
1.2.8.2. Biyogaz ve Üretimi

Organik bazlı atık/artıkların oksijensiz ortamda (anaerobik) fermentasyonu sonucu ortaya çıkan renksiz - kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alevle yanan ve bileşiminde organik maddelerin bileşimine bağlı olarak yaklaşık; % 40-70 metan, %30-60 karbondioksit, % 0-3 hidrojen sülfür ile çok az miktarda azot ve hidrojen bulunan bir gaz karışımdır. Biyogaz; renksiz, yanıcı, ana bileşenleri metan ve karbondioksit olan, az miktarda hidrojen sülfür, azot, oksijen ve karbonmonoksit içeren bir gazdır. Genellikle organik maddenin %40-%60 kadarı biyogaza dönüştürülür. Biyogazın genel bileşimi %60 CH₄ ve %40 CO₂’den oluşmakta ve ısı değeri 17-25 MJ/m³’tür. Geri kalan artık ise kokusuz, gübre olarak kullanmaya uygun bir katı veya sıvı atıktır. (Deviren ve ark., 2017).

Biyogaz üretiminin sağlandığı organik maddelerin anaerobik fermentasyonu, üç temel aşamada gerçekleşmekte, bu üç aşama sırasında aynı adlarla isimlendirilen, üç değişik bakteri grubu etkinlik göstermektedir. Anaerobik fermentasyonun bu üç aşaması aşağıdaki gibi sıralanır.

- ✓ Fermantasyon ve hidroliz
- ✓ Asetik asidin oluşumu
- ✓ Metanın oluşumu

Organik maddeler anaerobik şartlarda çürüdüğü zaman reaksiyon teorik olarak aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



Biyogazın bileşimi, organik maddenin cinsine ve fermantasyon biçimine bağlı olarak değişmekle beraber ortalama hacimsel bileşimi aşağıda Çizelge 1.4' te verilmektedir.

Çizelge 1.4. 1m³ Biyogazın hacimsel olarak ortalama % bileşimi.

Bileşim Elemanı	% Hacimsel Bileşimi
Metan(CH ₄)	54-80
Karbondiyoksit (CO ₂)	20-45
Azot (N ₂)	0- 1
Hidrojen (H ₂)	1-10
Karbonmonoksit (CO)	0,1
Oksijen (O ₂)	0,1
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	Eser miktarda

Kaynak: Deviren ve ark., 2017.

1.2.8.2.1. Biyogazın Kullanım Alanları

Biyogaz doğalgazın kullanım alanlarıyla paralel olarak kullanılabilen bir enerji kaynağıdır. Biyogaz kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir,

1. Doğrudan yakarak ısınma ve ısıtma
2. Motor yakıtı olarak kullanımı suretiyle ulaşım
3. Türbin yakıtı olarak kullanımı ile elektrik üretimi
4. Yakıt pillerinde kullanımı
5. Mevcut doğalgaza katılarak maliyetlerin düşürülmesi
6. Kimyasal maddelerin üretimi sırasında biyogaz kullanımı

Tüm bu kullanım alanlarının yanısıra biyogaz çevreye karşı duyarlı bir enerji kaynağıdır. Bu yüzden gelişen koşullarda çevre kirliliğinin önlenmesinde yeşil yakıt olarak bilinen organik madde kökenli biyogaz kullanımı daha önemlidir. Biyogaz üretimi için kullanılan ham maddeler tarımsal arazilerde üretildiği için, tarımsal işletmelerde gerek seraların ve iskan yapılarının ısıtılmasında gerekse traktörlerin yakıtı olarak kullanılmasında önemli bir fayda sağlayabilmektedir. Bu şekilde kullanılan biyogaz işletme maliyetlerini önemli ölçüde azaltmaktadır.

1.2.8.3. Biyodizel

Biyodizel, bitkisel yağlardan elde edilen, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle dizel yakıtına benzer özellikler gösteren, emisyon özelliklerini iyileştiren dizel motorları için önemli bir alternatif yakıttır.

Dizel motorun mucidi olan Rudolph Diesel'in 1990'deki Paris sergisinde motorlarında birine fıstık yağı ile çalıştırdığı göz önüne alınırsa, bitkisel yağların alternatif dizel yakıtı olarak kullanımının dizel motorunun tarihi kadar eski olduğunu görürüz. Tarihi gelişme içinde bitkisel yağlar 1930 ve 1940'lı yıllarda zaman, zaman dizel yakıt olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalar kısa vadede olumlu sonuçlar verse de test süreleri uzatıldığında enjektör uçlarında tıkanma, yanma odasının karbon kurumu ile kaplanması, depolama sonucu tortu oluşumu gibi motor problemlerine neden olmaktadır. Sözü edilen bitkisel ve hayvansal yağların temel kimyasal yapısı %90-98 trigliseridlerde ve az miktarda di ve monogliseridlerde meydana gelir. (Silitonga ve ark., 2011).

Yukarıda sayılan olumsuz nedenlerden dolayı bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilinmeleri amacıyla ısı ve kimyasal olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Isıl yöntemde yakıt olarak düşünülen bitkisel yağların ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesi ve vizkozitesinin azaltılması amaçlanmaktadır. Ancak bu yöntem yukarıda sayılan yağların sebep olduğu motor problemlerine çözüm getirmemektedir. Bunlar; inceltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyondur.

Biyodizel biyolojik olarak parçalanabilir, zehirli olmayan ve emisyon göstergeleri en düşük seviyede olup çevreci bir yakıttır.

1.2.8.3.1. Biyodizel Üretim Yöntemi

Biyodizel üretimi için katalizör, alkol ve ham yağ kullanılmaktadır. İlk aşama olarak kullanılacak olan yağın asitlik derecesi belirlenerek buna göre katalizör miktarı bulunur. Daha sonra işleme girecek materyaller hazırlanmıştır.

Belirlenen karışım oranlarına bağlı kalarak, önce katalizör ve alkol birbirleriyle metoksi tankında karıştırılır. Daha sonra bu karışım ham yağ ile karıştırılarak yaklaşık 8 saat bekletilmektedir. Bu beklemede deponun üst kısmında biyodizel, alt kısmında da gliserin ayrılmaktadır. Bu ürünler ayrı kaplara aktararak biyodizel ve gliserin elde edilir. Gliserin ayrıldıktan sonra yıkama yapılarak reaksiyona girmeyen alkol ve baz

biyodizelden ayrılır. Gerek görülürse yıkamadan sonra kurutma ünitesine alınarak yıkama sonucu kalan su kurutularak ayrılır. (Demirbaş, 2003).

Çizelge 1.5. -Dizel yakıtı ve Biyodizelin Yakıt Özellikleri

Yakıt Özellikleri	Birim	Sınır Değer	Biyodizel	Dizel
Kapalı Formül	-	-	$C_{19}H_{35,2}O_2$	$C_{12,226}H_{29,29}S_{0,0575}$
Molekül Ağırlığı	g/mol		296	120-320
Alt Isıl Değeri (m)	Mj/kg		37,1	42,7
Alt Isıl Değeri (V)	Mj/Lt		32,6	35,5
Özgül Ağırlığı 15°C	Kg/Lt	0,875-0,9	0,87-0,88	0,82-0,86
K.Viskozite 40°C	mm ² /s	2-4,5	4,3	2,5-3,5
Tutuşma Noktası	°C	55	>100	>55
Kükürt İçeriği	%kütleselel	0,05	<0,01	<0,05
Tutuşma Katsayısı	Setan Sayısı	49	>55	>49-55
Kül	%kütleselel	0,01	<0,01	<0,01
Su Miktarı	mg/kg	200	<300	<200

Kaynak: Demirbaş, 2003.

1.2.8.4. Biyoetanol

Biyoetanol buğday sapı, sebze atıkları, mısır, patates, şeker kamışı gibi biyokütleden üretilen bir üründür. Benzin ile kullanıldığında oktan sayısını artırır, CO ve hidrokarbonlar gibi zararlı gazların emisyonlarını azaltarak tam yanma sağlar. Araçlar için petrol ürünlerinin yerine kullanılabilen bir yakıttır. Biyoetanol buhar ile etilenin kimyasal reaksiyonu sonucu üretilmesine rağmen genellikle şekerin fermantasyonu ile üretilir.

Etanol veya etil alkol temiz renksiz bir sıvı olup, biyolojik olarak bozunur ve çevre açısından bir tehdit oluşturmaz. Etanol yüksek oktanlı bir yakıttır ve petrolde bir oktan artırıcı olarak kullanılmıştır. Etanol ile benzin karıştırılarak emisyonu azaltmak ve tam bir yanma sağlamak mümkündür. Yaygın olarak kullanılan karıştırma oranları %10 etanol ve %90 petroldür.

1.2.8.4.1. Biyoetanol Üretim Yöntemleri

Biyokütleyi biyoetanole dönüştürmede dört temel adım vardır.

1. Güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu biyokütle üretmek.

2. Bu biyokütleyi farklı proses teknolojilerinde kullanılabilecek bir hammaddeye dönüştürmek.
3. Etanol üretmek için biyokatalizörler kullanarak biyokütleyi fermente etmek.
4. Kimyasal, ısı ve diğer yakıtları üretmek için kullanılabilen fermantasyon ürünleri etanolu ve yan ürünleri geri kazanmak.

Biyometanol üretimi için dört farklı yöntem geliştirilmiştir. İlk üç yöntem biyokütleden şeker üretmek ve sonra fermantasyon ile şekeri etanole dönüştürme ilkesine dayanmaktadır. Dördüncü yöntem ise çok farklı bir yaklaşım olup, biyokütlenin termal işlem ile H_2 ve CO gazlarına dönüştürülmesi ve sonra etanol üretimi için fermente edilmesidir. Bu yöntemler, Konsantre Asit Hidrolizi, Seyreltik Asit Hidrolizi, Enzimatik Hidroliz, Biyokütlenin Gazlaştırılması ve Fermantasyon şeklindedir.

1.2.8.5. Piroliz

Piroliz sözcüğü Yunancada ortamda gaz (inert, indirgen veya yükseltgen gaz) olmaksın gerçekleştirilen ısı bozundurma anlamına gelmektedir. (Schuck, 2006; Bridgwater, 2006).

Piroliz, biyokütleden gaz elde etmek için kullanılan en eski ve basit bir yöntem olup, oksijensiz ortamda biyokütlenin $450-900^{\circ}C$ ye kadar ısıtılması ile oluşan kimyasal ve fiziksel olaylar dizisi olarak tanımlanır. Piroliz sonucu gazlar, katran, organik bileşikler, su ve odun kömürü gibi maddeler elde edilir. Isıl değerleri yüksek metan ve hidrojen, elde edilen gazlar arasında yer alırken, oluşan organik maddelerle petrolden çıkarılanlara benzer olarak petrokimyasal adı verilir.

Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısı olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 vb.) dönüştürülmesi işlemidir. (Demirbaş, 2004). Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt elde edilmesinde ısı bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz sırasında hidrojen bakımından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır. Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere sebep olmuştur. Ayrıca, kolay taşınabilir ve depolanabilir sıvı ürünlerin yanı sıra ikincil ürün olarak adlandırılan

önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilmesi pirolizin önemini daha da arttırmaktadır.

Biyokütlenin pirolizi sırasında suyun uzaklaştırılması, kraking, izomerleştirme, hidrojenin uzaklaştırılması, aromatikleştirme, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz sonunda su, karbon oksitler, gazlar, kok, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır.

Temelde yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılan piroliz teknikleri şunlardır. (Andaç, 2022).

- Yavaş ısıtma hızında gerçekleşen piroliz
- Hızlı ısıtma hızında gerçekleşen piroliz (flaş, ultra hızlı)
- Vakum pirolizi
- Metanopiroliz
- Hidropiroliz

Biyokütlenin pirolizi sırasında suyun uzaklaştırılması, kraking, izomerleştirme, hidrojenin uzaklaştırılması, aromatikleştirme, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz sonunda su, karbon oksitler, gazlar, kok, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır.

Biyokütle, yarı selüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç temel organik bileşenden oluşmaktadır. Buna göre biyokütlenin ısıl bozundurulması su aşamalarından oluşmaktadır,

- 120-150°C arası, biyokütlenin yapısındaki suyun uzaklaşması
- 200-270°C arası, yarı selülozun tümünün bozunması dolayısıyla, uçucu ürün (CO, CO₂ ve yoğunlaşabilir gazlar) veriminin artması
- 240-350°C arası, selülozun bozunması (maksimum bozunma sıcaklığı 320°C)
- 280-700°C arası, ligninin önce sadece fonksiyonel gruplarında bazı değişiklikler meydana gelmesi ve 320°C üstündeki sıcaklıklarda bozunma ürünlerinin oluşumu gözlenmektedir. (Demirbaş, 2005)

Biyokütlenin pirolizi, reaktanların bozunma sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir.

Oksijensiz ortamda ısıl bozunma ile gerçekleşen piroliz, gazlaştırma ile karşılaştırıldığında (800-1100°C) daha düşük sıcaklıklarda (500-800°C) gerçekleşir. Hızlı veya flash pirolizde uygulanan sıcaklığa bağlı olarak az ve sıvı ürün verimi artarken, karbonizasyon olarak da bilinen yavaş pirolizde katı ürün (aktif karbon) verimi

artar. Pirolizin doğrudan yanma süreçlerine göre bazı üstünlükleri vardır ve bu nedenle kullanım alanı daha fazladır. Biyokütle ve atıkların yakıt olarak doğrudan kullanımında ortaya çıkan düşük enerji yoğunluğu ve yüksek depolama, taşıma maliyetleri gibi dezavantajlar, biyokütleyle piroliz işlemi uygulanarak, taşıma ve depolama maliyetleri daha düşük ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip, katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretimi ile ortadan kaldırılabilir. Piroliz işlemlerinde en çok kullanılan hammaddeler orman ve tarımsal ürün atıklarıdır. Bu ürünlerin kimyasal ve fiziksel yapıları oldukça farklıdır. Odunsu doku, lifli yapı özelliği göstermektedir

Pirolizde, kinetik çalışmalar önemli rol oynamakta, ısı ve kütle aktarımı teknolojileri kullanılarak, piroliz ürünlerinin dağılımında istenilen hedeflere uygun teknolojiler geliştirilmektedir. Günümüzde piroliz teknolojileri geleneksel piroliz teknolojileri ve ileri piroliz teknolojileri olarak iki ana grup altında toplanabilir. İleri piroliz teknolojilerinde hızlı, flash, hidropiroliz ve vakum piroliz gibi yeni teknikler yer almaktadır. (Kar, 2008). Günümüzde yaygın olarak kullanılan biyokütle piroliz teknolojileri çizelge 1.6 da verilmiştir.

Çizelge 1.6. Piroliz Teknolojisi Değişkenleri

	Alınma Süresi	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık °C	Ana Ürün
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, aktif kömür, gaz
Hızlı	0,5-5 sn	Yüksek	650	Biyoyakıt
Flash				
Sıvı	< 1 sn	Yüksek	< 650	Biyoyakıt
Gaz	< 1 sn	Yüksek	< 650	Kimyasallar ve gaz yakıt
Ultra	< 0,5	Çok yüksek	10000	Kimyasallar ve gaz yakıt
Vakum	2-30 sn	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 sn	Yüksek	< 500	Biyoyakıt, kimyasallar

Kaynak: Demirbaş, 2004.

Son yıllarda piroliz yöntemi kullanılarak hem bio-oil hem de kimyasallar üretmek amacıyla pek çok proses araştırılmış ve geliştirilmiştir. Çalışmalarda reaktif ortama bağlı olarak ürünlerin yapısında değişiklikler olduğu ortaya çıkarılmıştır.

1.2.8.5.1. Piroliz Ürünleri

Piroliz işleminde iki tip ürün elde edilebilir. Elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilmesi gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir.

Birincil ürünler, katı, gaz veya sıvı olabilir. Piroliz, aktif karbon olarak da adlandırılan katı ürün üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlayabilir. Katı ürün, yavaş piroliz yolu ile günler ya da saatler süren reaksiyonla elde edilmektedir. Hızlı ve flash piroliz olarak da adlandırılan çok yüksek ısıtma hızlarında, bazı şartlarda sıfıra yaklaşan, çok düşük char verimi elde edilmektedir. Katı ürün (char) yakıt olarak kullanıldığı gibi metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılmaktadır. (Demirbaş, 2004).

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün bu kompleks yapısı lignin indirgenmesinden, yapıdaki bileşiklerin karşılıklı etkileşmelerinden ve fenolik bileşiklerin denetlenemeyen indirgenmesinden kaynaklanır.

Biyokütlenin pirolizinden çoğunlukla iki farklı türde sıvı ürün elde edilir. Bu ürünler, flash piroliz işleminden elde edilen biyoyakıt ve yavaş piroliz ya da geleneksel piroliz işleminden elde edilen sıvı üründür.

Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddelerdir. Saflaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi ve direkt olarak aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için zeolit teknolojisinden oluşmaktadır. Hidrojenle arıtma teknolojisi petrol endüstrisinde çok sık olarak kullanılmaktadır. Bu süreç piroliz sıvılarına da kolayca adapte edilebilir. Buradan elde edilecek benzin düşük kalitede benzindir ve bu benzin daha değerli ürünlerle karıştırılarak kullanılabilir. (Demirbaş, 2004; Ayanoglu ve ark. 2016).

1.2.8.5.2. Birincil ve İkincil Ürünlerin Karşılaştırılması

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin bazı farklılıklar vardır. Faz ayrımı birincil piroliz ürünleri ile ikincil piroliz ürünleri arasındaki en önemli farklardan birisidir. Birincil sıvı ürünler faz ayrımı oluşmadan önce, ağırlıkça %50 veya daha fazla su absorplaya bilmektedirler. İkincil sıvı ürünler ise kullanılan yöntemle bağlı olarak ağırlıkça yaklaşık olarak %20 su absorplayabilirler. Yavaş piroliz işleminde suyun ayrılması mümkün iken, flash pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Bir diğer fark ise birincil ürünlerin vizkositesinin daha düşük olmasıdır.

1.2.8.5.3. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, parçacık boyutu, ürünlerin tepkime koşulları ve basınçtır. Biyokütle genel olarak, her biri farklı şekillerde, farklı mekanizma ve yöntemlerle piroliz olan ya da bozulan hemiselüloz, selüloz, lignin, yağ ve diğer organik maddelerin bir karışımıdır. Lignin, dar sıcaklık aralıklarının üzerinde kolaylıkla hızlı bir şekilde bozulan selüloz ve hemiselüloz ile kıyaslandığında daha geniş sıcaklık aralığının üzerinde bozunur. Bundan dolayı piroliz sırasında lignin ısıl kararlılık göstererek, daha fazla katı ve sıvı üründe aromatik bileşik oluşmasını sağlar. Bu bileşenlerin her birinin bozunmasının oranı ve hızı, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör ve basınç gibi piroliz reaktörünün proses parametrelerine bağlıdır. (Kar 2008).

Isıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda katran bozunarak gaz ürün miktarını da artırır. Artan basınçla uçucu maddelerin tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artmaktadır. Pirolizde hammaddenin bileşimi, uçucu madde veriminin belirlenmesinde en önemli etkenlerden birisidir. Piroliz sıcaklığı, uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Hammadde yavaş olarak ısıtıldığında uçucu ürünlerin hızlı çıkışı yaklaşık 350-400°C’de bir pik verir ve 500°C’nin üzerinde hızlı bir düşüşe geçer. Pirolizin başlıca üç ana safhası vardır. İlk safhada, 100°C üzerinde ve 300°C’nin altında uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmadığı ve salınan gazın genellikle karbon bileşikleri ve sudan oluştuğu basamaktır. Bozunmanın ikinci veya aktif basamağında, uçucu maddenin $\frac{3}{4}$ ’ü oluşur, üçüncü kademedede ise katı ürün oluşumu ile birlikte, ikincil

gazlaşmalar meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle hidrojen oluşur. Pirolizin bütün kademelerinde, özellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen pirolizde, birincil uçucu ürünlerle, ikincil parçalanma ve koklaşma reaksiyonları sonucunda oluşan, ayrıca katı ürün ve su arasındaki gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin ayrılabilmesi önemlidir.

Biyokütle ve atıklarda genellikle piroliz 300-375°C’de başlar ve kullanılabilir katı ürün (kütlece yaklaşık %75C içeren) 350°C’den daha yüksek sıcaklıklarda hammaddenin piroliziyle elde edilir. Ancak artan piroliz sıcaklığıyla karbon verimi artmasına rağmen katı ürün verimi azalır. Piroliz sıcaklığı, piroliz sonucunda elde edilecek ürüne göre değişim gösterir. Sıvı ürün eldesi amaçlanan bir sistemde piroliz sıcaklığı biyokütle için genellikle kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişmek üzere 400-600°C arasında seçilir. Yüksek piroliz sıcaklıklarında piroliz buharlarının ikincil parçalanmasına bağlı olarak gaz ürün veriminde artış olur. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda katı ürünün ikincil bozunması ile yoğunlaşmayan gaz ürünler oluşur. Böylece gaz ürün verimi yüksek piroliz sıcaklıklarında artar. Artan piroliz sıcaklığı ile CO ve CO₂ verimi yanında bütün hidrokarbon gazlarının verimi genellikle artar. Isıtma hızı, biyokütle pirolizinde piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal yapısını etkileyen en önemli parametrelerden biri durumundadır. Parçacık boyutu küçük olan (çok ince öğütülmüş) partiküller hızlı ısıtıldıklarında daha yüksek uçucu madde verimi elde edilir. Biyokütle pirolizinde uygulanan ısıtma hızına ve alıkonma süresine bağlı olarak düşük ısıtma hızlarında yavaş piroliz ve yüksek ısıtma hızlarında ise hızlı, ani ve ultra piroliz uygulanabilir. Yavaş pirolizde, reaktörde kalma süresi de oldukça uzun olup genelde katı ürün elde edilmesinde kullanılmaktadır. Hızlı piroliz de ise ısıtma hızının artması ile uçucu madde miktarı artmakta, piroliz sıcaklığına göre gaz ve sıvı ürünler maksimum şekilde elde edilebilmektedir. Yavaş pirolizde, 600°C’den daha düşük piroliz sıcaklıklarında ve uygun ısıtma hızlarında yaklaşık olarak eşit miktarda gaz, sıvı ve katı ürün elde edilebilir. Yavaş piroliz süreçlerinde elde edilen tar (sıvı ürün), ağırlıkça yaklaşık %20’ye kadar sulu ve gaz yağından ağır petrole kadar değişen viskozitede koyu siyah katranımsı bir sıvıdır. Daha yüksek piroliz sıcaklıklarında ise gaz ürün verimi giderek artar. (Kar, 2008; Andaç, 2022).

Pirolizden elde edilen ürünün, piroliz sırasında ve sonrasında iyileştirilmesi uygun katalizör kullanımıyla gerçekleşebilir. Kullanılan katalizörler asidik ve bazik karakterli olarak seçilebilir. Son yıllarda biyokütlenin katalitik pirolizi üzerine yapılan çalışmalarda çeşitli zeolit kökenli katalizörler kullanılmaktadır.

1.2.8.5.4. Piroliz 'de Plastik Atıkların ve Biokütlenin Kullanılması

Yüksek tarım ürünleri potansiyeli ve çeşitliliği ile Türkiye önemli ölçüde alternatif enerji kaynaklarına sahiptir. Yurdumuzda özellikle, ayçiçeği, pamuk, kolza, aspir gibi yağlı tohumlu bitki türleri (C_4 bitkileri) ekilebilmekte ve bu bitkilerden elde edilen yağlar, sıvı yakıt olabilme özellikleri bakımından halen çalışılan ve umut verici alternatif enerji kaynakları olarak dikkat çekmektedir. Bu kaynakların uygun prosesler geliştirilerek, enerji üretiminde değerlendirilmesi halinde, enerji sorununun giderilmesinde önemli rol oynayacağı açıktır. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri olarak bilinen bu dönüşüm yöntemleri biyokütlenin türüne, yapısına ve şekline bağlı kalmadan, özellikle de yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesine olanak sağlayan yöntemlerdir. Bu dönüşüm yöntemlerinden bazıları olan, piroliz, sıvılaştırma, esterifikasyon vb. gibi işlemler sonucunda elde edilen sıvı ürünler; bir dizi iyileştirme işlemlerinden sonra, kalorifik değeri yüksek, kolay depolanabilir ve taşınabilir olma özellikleriyle, petrol türevli sıvı yakıtlar için iyi bir alternatif olma özelliği kazanacaktır.

Bütün bunların yanı sıra bir de sıvı yakıtı çevrilebilmesi muhtemel plastik atıklar mevcuttur. Bu tür plastik atıkların toplanması ve geri dönüşümü ülkemizde henüz yaygın değildir. Plastik atıkların çok az bir kısmı, Çevre Bakanlığının Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı denetiminde toplatılabilmekte ve geri dönüşümü sağlanabilmektedir. Hammadde olarak tekrar kullanılabilir olan plastik atıklar ayrılarak geri dönüşümü sağlanmakta, fakat tekrar kullanıma elverişli olmayanlar için hiçbir işlem yapılmamaktadır. Bu tür plastik atıkların doğada kendiliğinden kaybolması beklenmektedir. Geri dönüşümü mümkün olmayan plastik atıklardan termokimyasal çevrimler ile yakıt üretimi henüz yaygınlaşmamıştır. Geri dönüşümü mümkün olmayan plastik atıkların (örneğin ömrünü tamamlamış lastikler) piroliz yöntemi ile termokimyasal dönüşümü sağlansa da elde edilen sıvı ve gaz yakıtların ve karbon siyahının son ürün olarak kullanımı noktasında ciddi problemler yaşanmaktadır.

Plastik atıkları çevre ve çevre kirliliği yönünden ele alacak olursak; polimerik yapılar oldukları için doğada tamamen kaybolmaları yüzlerce yıl sürebilir. Çizelge 1.7 de bazı atıkların doğada kaybolma, çürüme süreleri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge1.7. Atıkların Doğada Ayırışma-Çürüme Süreleri

ATIK	DOĞADA AYRIŞMA- ÇÜRÜME SÜRELERİ
Kâğıt gazete	2-4 hafta
Kâğıt tabak	5 yıl
Plastik çöp poşeti	10-20 yıl
Boyalı odun	10-13 yıl
Plastik konteynır	10-30 yıl
Naylon kumaş	30-40 yıl
Pamuklu kumaş	1-5 ay
Lastik ayakkabı tabanı	50-80 yıl
Plastik bardak	200-250 yıl
Plastik şişe (PET)	Bilinmiyor
Araba lastiği	Bilinmiyor

Kaynak : www.docev.org.tr [Ziyaret Tarihi:15.12.2022]

Çizelge 1.7 de görüldüğü üzere plastik atıklar doğada kendi başlarına çürümeye terk edilecek kadar masum yapılar değildir. En kolay çürüyüp yok olanı bile neredeyse bir insan ömrünün yarısı kadar sürmektedir. Bu konuya çevre kirliliği açısından bakılacak olursa plastik atıkların geri dönüşümü üzerinde ciddiyle düşünülmesi gerektiği açıkça ortaya çıkmaktadır. Çevre Bakanlığının bu konu ile ilgili bazı istatistikleri Çizelge 1.8’de verilmektedir.

Çizelge1.8 Türkiye 2020 Yılı Ambalaj ve Ambalaj Atıkları İstatistik Sonuçları

Atık Kodu	Cinsi	Üretilen Miktarı (t)	Piyasaya Sürülen Miktarı(t)	Geri Kazanım Oranları (%)	Geri Kazanılan Miktar(t)
15 01 02	Plastik	2.870.185	926.551	66	615.988
15 01 04	Metal	525.627	129.545	56	72.666
15 01 01	Kâğıt/Karton	3.260.126	1.198.603	90	1.079.857

Kaynak: Ambalaj Bülteni, 2020.

Çizelge 1.8’de plastik ambalaj atıklarının, metal ambalaj atıklarının ve kâğıt ambalaj atıklarının 2020 yılındaki üretim ve geri kazanım oranları karşılaştırılmıştır. Tabloda da görüldüğü gibi çevreyi kirletme yönünden en tehlikeli olan plastik ambalaj atıklarının geri dönüşüm oranı diğer atıklara göre daha azdır.

Plastik ambalaj atıklarının yanı sıra birde çevre bakanlığının bile miktarını tespit etmekte zorluk çektiği ve doğada çürümesinin kaç yıl sürdüğü tespit edilemeyen ömrünü tamamlamış araç lastikleri (ÖTL) vardır. Ülkemizdeki bu atıklar hakkında 2006 yılına kadar hiçbir denetim ve kontrol yapılmamakta idi. 2006 yılının sonunda çıkarılan **“Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği”** sayesinde çevre açısından

çok zararlı olan bu atıklar değerlendirilmek üzere toplatılmaktadır. Şekil 1.2’de yönetmelikten sonra toplanabilen ÖTL’lerin miktarları ve kullanıldığı yerler verilmektedir.

ÖTL’ler geri kazanım tesislerinde plastik hammaddesi olarak kullanımının yanı sıra yüksek kalorifik değerlerinden dolayı çimento fabrikalarında da yakıt olarak bertaraf edilebilmektedirler.

Dünyada 2006 yılında üretilen ham kauçuk (doğal ve sentetik) miktarı toplam 21.4 milyon ton olmuştur ve bu hammadde kullanılarak 43 milyon ton kauçuk ürün üretilmiştir. Üretim sırasında bu miktarın % 10’u imalatla fire olarak, geriye kalan kısım da birkaç yıl içerisinde kullanım ömrünü tamamlayarak atık haline gelmektedir. Bu atık kauçuklar içinde en büyük kısmı taşıt lastikleri teşkil etmektedir. 2008 yılı verilerine göre dünyada yaklaşık 14 milyon ton lastik faydalı ömrünü tamamlamış ve atık haline gelmiştir (Tıprıdamaz, 2016).

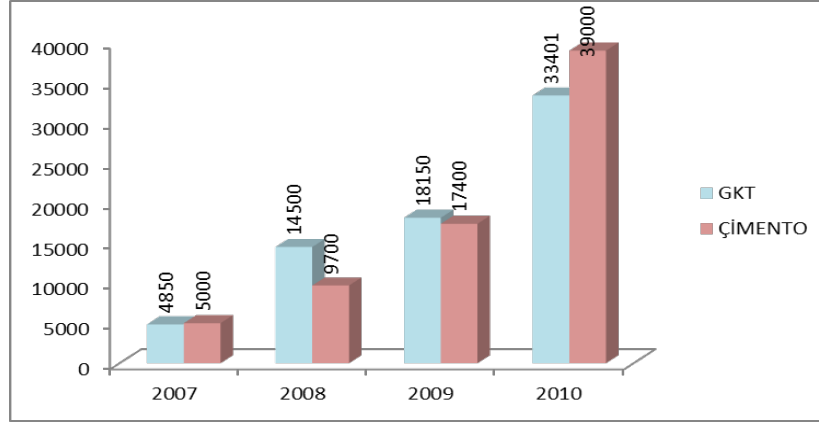
Ülkemizde 2009 ve 2011 yılları arasında 6 adet piroliz ile ÖTL geri dönüşümü yapan işletme açılmıştır. Fakat ürün kalitesinin yakalanamaması nedeni ile Çevre Bakanlığı tarafından bütün hepsinin lisansı 2011 yılının sonunda iptal edilmiştir.

Çimento fabrikalarında sadece kalorifik değerinden yararlanmak için yakılarak yok edilen ÖTL’ler piroliz tesislerinde işlenebilirse ticari değeri daha fazla olan ürünler elde etmek mümkün olmaktadır. Çizelge 1.9 da ÖTL’ pirolizi sonucu açığa çıkan ürünler ve miktarları verilmektedir.

Çizelge 1.9. ÖTL Pirolizi Sonucu Açığa Çıkan Ürünler

ÜRÜN	% ORAN
Pirolitik Yağ	%35–50
Karbon Siyahı	%33–45
Gaz (LPG)	%6–15
Çelik Tel	%10–20

Kaynak: Abdallah ve ark., 2020.



Şekil 1.2. Yıllara göre ÖTL miktarı

Atık ÖTL'lerin dünyadaki değerlendirme yöntemleri çizelge 1.10'da verilmektedir. Çizelge 1. 10'da görüldüğü üzere ÖTL ler doğrudan değerlendirme, hammadde olarak değerlendirme, termik enerji kaynağı olarak değerlendirme, malzeme olarak değerlendirme gibi yöntemler kullanılarak tekrar kullanılabilir. Ülkemizde bu yöntemlerden en fazla doğrudan değerlendirme ve termik enerji kaynağı olarak değerlendirme yöntemleri tercih edilmektedir.

Çizelge 1.10. Atık Lastiklerin Değerlendirilme Yöntemleri

Yöntem	Açıklama
Doğrudan Değerlendirme	Mevcut durumda yeniden kullanma Kaplama yapılarak yeniden kullanma Parçalayarak granül yapma Granülleri ısıtma işlemi ile yeniden şekillendirme
Hammadde Olarak Değerlendirme	Piroliz
Termik Değerlendirme	Çimento Fabrikalarında enerji kaynağı olarak direk yakma
Malzeme Olarak Değerlendirme	Devulkanizasyon

Kaynak: Tıprıdamaz, 2016.

Türkiye İstatistik Kurumunun açıkladığı 2021 verilerine göre, ülkemizde bulunan motorlu taşıtların cinsi ve adetleri çizelge 1.11'de verilmektedir. Motorlu kara taşıt sayısı 2010–2021 döneminde %61 oranında artmıştır. 2021 yılı sonunda 25.249.119 araç trafiktir.

Çizelge 1.11. 2021 Yılı Başı Türkiye’deki Araç Sayısı

Araç Cinsi	Araç Adedi
Otomobil	13.706.065
Minibüs	484.806
Otobüs	208.882
Kamyonet	4.115.205
Kamyon	886.303
Motosiklet	3.744.370
Özel amaçlı taşıt	78.482
Traktör	2.025.006

Kaynak: TUIK, 2020

LASDER ve Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı verilerine göre ülkemizde 2015 yılında satılan lastik miktarı 315,000 tondur. Satılmış olan bu lastik miktarına göre 2015 yılında açığa çıkan ÖTL miktarı en az 315,000 ton olarak öngörülebilir. LASDER bu miktarın sadece %32’sını yani sadece 100.000 tonunu toplamış, geri kazanım ve bertarafa göndermiştir. Geriye kalan %68’nün ise ne olduğu bilinmemektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Helleur ve ark. (2001) yılında yaptıkları çalışmada, atık lastik pirolizinde katı ürünlerin kullanım alanları ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Denemeler 550°C piroliz sıcaklığında ve azot altında gerçekleştirilmiş olup pirolitik ürünlerin ticari uygulamaları ve içeriği incelenmiştir. Çalışmada piroliz sonucu katı ürünlere farklı sıcaklıklarda karbonlaştırma işlemi uygulanmıştır. Aktif karbon koku ve renk giderimi konusunda etkili olduğundan, elde edilmesi için karbonlaştırma işlemi 600 °C sıcaklıkta yapılması gerekmektedir. İyi bir yüzey alanı olan aktif karbon buhar ile 900 °C sıcaklıkta ve 3 saat kalma süresi ile yapılan karbonlaştırma işlemi neticesinde elde edilmiştir.

Lopez ve ark. (2010) yılında, konik yataklı bir reaktörde atık lastiklerin sürekli pirolizini denemiş ve elde edilen ürünlerin verimlerinin sıcaklıkla değişimini incelemişlerdir. Bu çalışmada sürekli pirolizin sıvı ürün verimini artırdığı sonucuna varmışlardır.

Murugan ark. (2007) yılında yaptıkları çalışmada atık lastiklerden Piroliz yöntemi ile elde ettikleri pirolitik yağın, ilk önce kükürtünün giderilmesi daha sonra ise damıtma işlemi yaparak içten yanmalı dizel motorlarda alternatif bir yakıt olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Piroliz yağının egzoz emisyonu, yanma ve performans, karakteristiklerini tek silindirli, dört zamanlı, dizel motorlar üzerinde yakıt olarak denemlere tabii tutmuşlardır.

Doğan ve ark. (2009) yılında, yaptıkları çalışmada, taşıtların atık tekerlek lastiklerinden elde edilen Atık Lastik Yağı (ALY), Standart Dizel Yakıtı (SDY) ile %50 hacimsel oranında karıştırılmış ve 4 zamanlı-tek silindirli direkt püskürtmeli dizel bir motorda test edilmiştir. Motor deneyleri, standart dizel yakıtına %50 hacimsel oranında ALY ilave edilerek, motor tam yükte çalışır durumda iken değişik motor hızlarında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar standart dizel yakıtlı motor çalışması ile karşılaştırılmıştır. Motorun yakıt sistemi ile ilgili değişiklik yapılmaksızın gerçekleştirilen deneyler, dizel motorun %50 ALY+ %50 SDY karışım oranlarına kadar çalışabildiğini, ALY+DY karışımlı dizel motor çalışması ile %100 dizel yakıtlı motor çalışmasının performans ve emisyonlar açısından bir birine yakın olduğunu göstermiştir.

Kar ve ark. (2008) yılında, Sabit yataklı sıcaklık kontrollü piroliz reaktöründe tarımsal atık olarak açığa çıkan mısır atıklarından biyoyakıt elde etmiş ve bu yakıtın dizel yakıt ile karşılaştırmasını yapmıştır.

İlkılıç ve ark. (2011) yılında yaptıkları çalışmada, katalizör olarak kalsiyum hidroksit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katalizörlüğünde atık araç lastiklerini piroliz etmişlerdir. Elde edilen pirolitik yağdan, kükürt içeriğinin uzaklaştırılması için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanarak elde ettikleri pirolitik yağı ağırlıkça %5, %10, %15, %25 ve %35 oranlarında dizel yakıtı karıştırarak dizel motorlarda denemeler yapmışlardır. Yapılan denemeye ilişkin motor gücü, motor torku, fren yakıt tüketimi ve egzoz sıcaklığı ile N_2 ve CO emisyon değerlerini, değerlendirmişlerdir. Motorda herhangi bir değişim yapılmaksızın, standard bir motorda elde edilen pirolitik yağın dizel yakıt ile karıştırılarak kullanılabileceğini saptamışlardır.

Ayanoğlu ve ark., (2016) yılında, atık lastiği bir döner fırın reaktöründe piroliz edilerek %20 oranında gaz ürün, %12 oranında hafif sıvı yakıt, %25 oranında ağır sıvı yakıt, %8 oranında waks ürünleri ve %35 oranında karbon siyahı elde etmişlerdir. Yakıtları %2, %6 ve %10 gibi farklı kütle oranlarında doğal zeolit (NZ) ve kireç (CaO) gibi katkı maddeleri ile reaksiyona sokmuşlar ve ağır ve hafif yağ karışım numunelerini, benzin ve motorine benzer yakıtı benzer optimum grafiklerini gözlemlemek için damıtmışlardır. Sonuç olarak benzin ve dizel yakıtlara göre en iyi sonuçlar ağırlıkça %10 CaO numunesinden elde edilmiştir. Atık lastik, hafif yağ, ağır yağ, numunelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri TG (termogravimetrik), dTG (türev termogravimetrik), ile analiz etmişlerdir. Yakıtları kükürt, yoğunluk, viskozite, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS), parlama noktası, nem ve damıtma testlerine tabi tutmuşlardır. Test sonuçlarında elde ettikleri yakıtların standart petrol yakıtlarına çok yakın olduğu ortaya çıkmıştır.

Stefano ve ark., (2014) yılında, Dizel motorlarda hurda lastikler gibi atık sentetik polimerik matrislerden elde edilen bir sıvı yakıtın kullanılma olasılığı değerlendirmişlerdir. Orta sıcaklıklarda (300–500 °C), hurda lastiklerden bir kombine termo-mekanik kraking işlemiyle sıvı yakıt elde edilmiştir. Pirolitik yağın yakıt özellikleri, ticari bir otomotiv Dizel yakıtına (DF) benzer yoğunluk, viskozite, kalorifik değer ve parlama noktası gösteren, ancak önemli ölçüde daha yüksek kükürt içeriği ve daha düşük setan sayısı gösteren standart yöntemlerle analiz edilmiştir. Ayrıca diğer piroliz ürünleri (gaz ve katı) potansiyel yeniden kullanımlarını bireyselleştirmek için verim ve bileşim açısından analiz edilmiştir.

Göksal, (2022) yılında, hurda lastik geri dönüşümü, ilgili çevresel tehlikeler nedeniyle yerel ve ulusal hükümetler için bir endişe kaynağı olduğunu söylemektedir. Geri dönüşüm sorununu çözmek için yeni ve gelişmekte olan teknolojiler

tanıtılmaktadır. Malzemelerin yüksek sıcaklıklarda ayrışmasını içeren piroliz ile hurda lastikleri gaz ve sıvı yakıtlara dönüştürmek ve bu ürünleri kimya, enerji ve ulaşım endüstrileri gibi diğer endüstriler tarafından kullanmak mümkündür. Göksal bu çalışmada, gelişen pazar koşullarına dayalı olarak piroliz endüstrisinin ekonomik potansiyelini değerlendirmiş ve önümüzdeki 20 yıl içinde pazara girmesi beklenen hurda lastik hacmine dayalı olarak potansiyel pazar büyüklüğünü tahmin etmektedir. Türkiye için bu tür politikaları benimsemenin potansiyel ekonomik değeri de dahil olmak üzere hurda lastik pirolizi kullanmanın ekonomik faydalarını tartışmıştır.

Xu ve ark. (2022) yılında yaptıkları çalışmada, hızlı piroliz yönteminin biyokütleyi yüksek kaliteli biyo-yağa dönüştürmek önemli bir yöntem olduğundan bahsetmişlerdir. Biokütlenin pirolizi konusunda son gelişmelerin MgO ve CaO gibi bazik ortam katalizörleri ile piroliz edildiklerinden söz etmektedirler. Alternatif olarak zeolit gibi katalizörlerinde kullanıldığını ve bu sayede piroliz ürünlerinin veriminin artırıldığını söylemektedirler.

Zabaniotou ve ark. (2003) yılında atık lastik pirolizi sonucu oluşan katı ürünlerin kullanım alanlarını araştırmışlardır. Katı ürün birleşimini artırmak için piroliz sıcaklığının etkisi ve piroliz sonucu oluşan katı ürünün yakıt olarak kullanımını, yüksek katma değerli aktif karbon elde etme ve üretmek amacıyla alternatif kullanımlarını incelemişlerdir. Deneyde 500 mm çapında granüle edilmiş atık lastik tozundan yaklaşık 200 mg miktarında numune kullanılmış ve 390 °C ve 890 °C sıcaklık arasında, helyum basıncı altında (70-90 °C s-1 ısıtma hızıyla) gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda katı ürün veriminin, sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür. Piroliz sonucu oluşan katı ürünün karbonlaştırılması sonucunda oluşan aktif karbon ile ticari olarak elde edilen aktif karbonun yüzey alanı incelemelerinde benzerlikler görülmüştür.

Sagar ve ark. (2018) yılında yaptıkları çalışmada, Ömrünü tamamlamış lastiklerin çevre için tehlike arz ettiklerini dile getirmişlerdir. Bu tür atıklar için pirolizin en etkili ve kabul edilebilir bir geri dönüşüm sistemi olduğunu söylemektedirler. Bu amaçla atık lastiklerin pirolizi sonucu elde ettikleri karbon siyahı üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Ürettikleri karbon siyahını elektron taramalı mikroskop (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve kimyasal yöntemler ile incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar neticesinde atık lastikten ürettikleri karbon siyahının N550 Karbon siyahına olan benzerliklerini açığa kavuşturmuşlardır.

Katarzyna ve ark. (2020) yılında atık lastik pirolizinden limonen üretimi teknolojileri üzerinde bir derleme çalışma yapmışlardır. Atık lastiklerin direkt

yakılmasında ise piroliz ile geri dönüştürülmesinden elde edilecek enerjinin ve üretilecek olan limonen bileşiklerinin ekonomik açıdan daha faydalı olabileceğini söylemektedirler. Pirolizi etkileyen ana koşulların ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, taşıyıcı gaz akışı oranı, piroliz süresi, uçucu moleküllerin askıda kalma süresi gibi etkenlerin limonen eldesi üzerindeki verimi üzerine bir dizi çalışma yapmışlardır.

Karagöz ve ark. (2020) yılında, atık araç lastiğinden piroliz yönemi ile sıvı yakıt elde etmişlerdir. Elde ettikleri sıvı yakıtı saf dizel yakıtına farklı oranlarda (%0, %10, %30 ve %50 hacimce) karıştırmışlardır. Karıştırdıkları dizel piroliz yağı karışımlarını dört farklı motor yükünde (3, 6, 9 ve 12 Nm) tek silindirli bir dizel motor üzerinde 2000 dev/dak sabit motor devrinde test etmişlerdir. Yaptıkları denemelerde, testler sonucunda performans, yanma, emisyon (CO, NO_x ve HC), titreşim ve gürültü özellikleri gözlemlenmişler ve sonuçlarını paylaşmışlardır. Yaptıkları denemeler sonucunda, piroliz yağının dizel yakıt karışımının miktarının artmasıyla piroliz yağının ısı değeri düşük olmasından dolayı yakıt sarfiyatının ve motor sıcaklığının arttığını, motor gücünün düştüğünü gözlemlenmişlerdir. Piroliz yağının dizel yakıt karışımının miktarının artmasıyla tutuşma kabiliyetinin düştüğünü ispatlamışlardır. Piroliz yağının, karbon ve oksijen içeriğinin saf dizel yakıtına eşit, ancak hidrojen içeriği daha düşüktür. Bu nedenle, test yakıtları arasında CO'da önemli bir değişiklik gözlenmediğini söylemektedirler. Sonuç olarak, piroliz yağın alternatif olarak dizel yakıtı %50'ye oranında karıştırılabileceğini vurgulamaktadırlar.

Sathiskumar ve ark. (2019) yılında, atık lastiklerin çevre için bir sorun olduğunu, bunun için geri dönüştürülerek ekonomiye kazandırılması gerektiğini söylemişlerdir. Geri dönüşüm yöntemlerinden biri olan pirolizin umut verici olduğundan bahsetmişlerdir. Atık lastiğin pirolizi sonucunda açığa çıkan pirogazın doğrudan endüstriyel yakıt olarak kullanılabileceğini, pyro char ın gözenekli karbonlara dönüştürülerek süper kapasitör ve pil gibi adsorpsiyon ve enerji depolama malzemesi olarak kullanılabileceğini söylemektedirler. Karbon oranının fazla ve gözenekli yapısından dolayı gelişmekte enerji depolama sistemlerinde değerlendirilebilecek bir metaryal olduğunu söylemektedirler. Ayrıca sıvı piroliz yağının alternatif yakıt olarak kullanılabileceği gibi benzen, ksilen, toluen, limonen gibi bileşiklerin sentezlenebileceğini söylemektedirler.

Dwivedi ve ark. (2020) yılında yaptıkları çalışmada, atık lastiklerin çevre için önemli bir sorun olduğundan, polimerik yapıların çapraz bağlanmaları neticesinde üretildiklerinden dolayı geri dönüşümlerinin zor olduğundan bahsetmişlerdir. Isıl işlem

ile yeniden şekillendirme yöntemi ile dönüşümünün yapıdaki çapraz bağlardan dolayı çok zor olduğunu açıklamaktadırlar. Atık lastiklerin bertarafı için çeşitli yöntemlerin bulunduğunu, piroliz yönteminin bu yöntemlerden biri olduğunu söylemişlerdir. Atık lastiklerin piroliz yöntemi ile katı, sıvı ve gaz ürünlerine ayrılabilceğinden, katı faz üzerinde yapılacak olan iyileştirme çalışmalarından sonra elde edilecek karbon siyahının, kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve X-Ray analizlerinden sonra ticari karbon siyahı olan N330 yerine kullanılabileceğini öngörmektedirler.

Xu ve ark. (2021) yılında yaptıkları araştırmada, atık lastiklerden ticari ölçekte elde edilen karbon siyahının özelliklerini incelemişlerdir. Laboratuvar çalışmaları doğrultusunda pilot üretim tesisi üzerinde denemeler yapmışlardır. Atık lastikleri döner fırınlı piroliz reaktöründe atık lastik kütle akış hızı 50–60 t d-1 besleme ile 420 ± 20 °C de piroliz yapmışlardır. Elde ettikleri pirolitik karbon dahil, piroliz yağı ve piroliz gazının iyi özellikler gösterdiklerini söylemektedirler. Piroliz esnasında açığa çıkan piroliz gazını piroliz fırınlarında ve kurutucularda anında kullanmışlardır. Pirolitik yağın ısıtma değerinin 37-40 MJ/kg olduğunu tahmin etmektedirler. Piroliz yağının daha fazla arıtma işlemlerine tabi tutulduktan sonra dizel yakıtı karıştırılabileceğini söylemektedirler. Karbon siyahına yaptıkları elementel analiz, XPS, FTIR, XRD sonuçlarına bakılarak ticari ölçekli üretimde belirgin bir etki göremediklerini söylemektedirler. Analiz sonuçlarında tespit ettikleri karbon siyahının içerisinde hidrokarbon moleküllerine bağlanmış olan Si elementi ve Piroliz esnasında oluşan külden ayrılması için daha fazla çalışma yapılması gerektiğini söylemektedirler.

Quek ve ark. (2019) yılında, yaptıkları değerlendirmede pirolizde sıcaklık ve ısıtma hızları gibi koşullara ek olarak katalizör tipi, katalizörün hazırlanması başlıklarının piroliz yağına etki edebileceğini düşünmektedirler. Isıtma hızının artışının piroliz yağı içerisindeki sülfür içeriğinin azalacağı üzerine yorum yapmışlardır. Ayrıca yaptıkları değerlendirmede, piroliz yağından aromatik benzen, limonen gibi faydalı kimyasalların piroliz yöntemi ile eldesinin mümkün olduğunu söylemektedirler.

Ruwona ve ark. (2019) yılında yaptıkları incelemede, binek bir araç lastiğinin ortalama 30000kJ/kg ile 35000kJ/kg arasında potansiyel enerjiye sahip olduğunu söylemektedirler. Atık lastiğin, aynı kütleye sahip daha düşük kül içeriğine sahip kömür ve biokütleye çok daha yüksek bir enerji potansiyeline sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Atık lastiklerin potansiyel olarak üç farklı yakıt türüne dönüşmesinin (yağ, karbon siyahı ve sentez gazı) mümkün olduğunu savunmaktadırlar. Atık lastiğin

pirolizinden elde edilen ve yoğunlaştırılmayan gazlar, ürünlerin ağırlıkça %10-30 unu oluştururlar. Pilot bir tesisi çalıştırabilecek seviyede yaklaşık 30-40MJ N/m³'lük bir kalorifik değere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu gazın içeriğinde en fazla 4 karbonlu bileşiklerin olduğunu belirtmektedirler. Bunun yanı sıra, karbon oksitler (CO_x), hidrojen sülfid (H₂S), yüksek metan ve etan konsantrasyonları, heksene (C₆H₁₂), alken gazları ve alkanları da içerdiklerini söylemektedirler. Bu içeriklerinden dolayı yakıt olarak kullanılma potansiyellerinin olduğunu belirtirler. Proses esnasında gazın yaklaşık %10-15'nin prosese kullanılabileceğini geri kalanının ise sıkıştırılarak depolanabileceğini söylemektedirler. Pirolitik yağın ise 37 - 44MJ/kg arasında olduğu bilinen yüksek bir kalorifik değerinin olduğunu belirtirler. İçeriğinde alkillenmiş benzenler, naftalenler, fenantrenler, n-alkanlardan oluşan kompleks hidrokarbon karışımı olduğunu, C₁₁'den C₂₄'e ve C₈'den C₁₅'e kadar alkenler, kükürt ve oksijenli bileşiklerden oluştuğunu belirtmektedirler. Kalın, siyah katran benzeri bir sıvı olduğu için en düşük yakıt sınıfı olan 6 numaralı yağa benzetmektedirler. Kimyasal olarak karmaşık olduğu için rafine edildikten sonra endüstriyel kazanlarda, fırınlarda ve enerji santrallerinde sıvı yakıt olarak kullanılabileceğini söylemektedirler. Piyasada bulunan petrol dizeliyle karşılaştırıldığında, kalorifik değerlerinin dizele benzer olduğu ve yaklaşık 46MJ/kg olduğu bildirilmektedirler.

Pirolitik kömürün kullanımının kimyasal bileşim, pigment, adsorpsiyon aktivitesi ve diğer koloidal özellikler bir dizi faktöre bağlı olduğunu söylemektedirler. Aktif karbona benzerliğinden dolayı, yakıt hücreleri ve hava ve su saflaştırması için kullanılabileceğinden bahsetmektedirler.

Diez ve ark. (2004) yılında yaptıkları çalışmada atık lastik pirolizi sonucu oluşan ürünlerin yakıt olarak kullanılabilme potansiyelini değerlendirmişlerdir. TGA analizi ile katı ve sıvı ürünlerin yakıt değerlerinin tespiti için 350°C, 450°C ve 550°C denemeler yapmışlardır. Yakıt olarak kullanımına sorun teşkil edebilecek olduğunu düşündükleri kükürt içeriğinin düşürülmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. CO, CO₂, H₂ ve hidrokarbon içeriği gibi gaz fraksiyonunda bulunan ürünleri belirlemek için gaz kromatografisi ile analiz yapmış ve gaz ürünlerin içerik aydınlatması üzerine çalışmışlardır.

Makhan Mia ve ark. (2017) yılında yaptıkları çalışmada, atık lastiklerden elde edilen piroliz yağında, damıtma işlemi, kükürt giderme ve renk giderimi çalışmalarını yapmışlardır. Elde ettikleri fraksiyonlara, FTIR analizi ile içerik aydınlatması

yapmışlardır. Piroliz yağının dizel motorlar için alternatif bir yakıt olarak uygunluğu incelemiştir.

Juan ve ark. (2020) yılında atık lastik pirolizi ile ilgilenerek, atık lastiklerin bertarafı problemini çözmek ve enerji geri kazanımı konusunda alternatif yakıtlar bulmak üzere çalışmalar yapmışlardır. Piroliz ile karbon siyahının ayrılması ve piroliz sonucunda oluşan sıvı ve gaz ürünlerin geri kazanım potansiyeline sahip olduğu belirtmişlerdir. Bu süreçte temel koşulların (ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, taşıyıcı gaz, akış hızı ve tipi, uçucuların kalma süresi ve piroliz süresi) etkilerini belirlemek için incelemeler yapmışlardır. Elde edilen ürünlerin fiziko kimyasal özellikleri ve dağılımları da incelenmiştir. Pirolitik ürünlerin, ateşlemeli motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabileceği konusu önemle vurgulanmıştır.

Abdallah ve ark. (2020) yılında yaptıkları çalışmada Filistin’de atık lastiklerin piroliz yöntemi ile geri dönüşümü için kurulan tesisin incelmesini yapmışlardır. Lastik atıklarının piroliz ile geri dönüşümü sonucunda %45 piroliz yağı, %35 karbon siyahı, %10 pirolitik gaz, %10 çelik tel elde edildiğini tespit etmişlerdir. 42-43 (MJ/kg) aralığında ısıtma değerine sahip piroliz yağının geleneksel sıvı yakıtlar yerine kullanılabileceğini söylemektedirler. Kullanım esnasındaki dezavantajlarını, keskin kokusu ve düşük parlama noktası olarak belirtmektedirler. Piroliz ile üretilen karbon siyahının yaklaşık 29(MJ/kg) ısıtma değerine sahip olduğunu, bu ürünün katı yakıt olarak kullanılabilesinin yanında aktif karbona da dönüştürülebileceğini ve yazıcı mürekkebi vb. ürünlerin elde edilebileceğini belirtmektedirler. Atık lastiklerden elde edilen piroliz gazının (pirolitik gaz) hacim olarak %30 ila %40 aralığında H₂ konsantrasyonuna sahip olduğunu, ısıl değerinin (yaklaşık 31 MJ/m³) olduğundan ve proseste enerji kaynağı olarak kullanıldığını belirtmektedirler.

Dina ve ark. (2020) yılında atık lastik pirolizi, Piroliz ürünlerinin çevreye etkisini incelemişlerdir. Atık lastik pirolizini üç farklı sıcaklıkta (400, 500 ve 600°C) denemişler, optimum şartın 500-550°C olduğunu tespit etmişlerdir. Piroliz ürünlerinin çevre açısından etkileri incelemiş olup özellikle sülfür ve ağır metaller üzerinde analizler yapmışlardır. Sıvı ürünün organik içeriği aydınlatmaya çalışmışlardır. Pirolitik yağda ağır metal içeriğinin çok düşük olduğunu, atık lastik piroliziyle elde edilen yağların ağır metaller içermediği sonucuna varmışlardır. Piroliz yağlarındaki ağır metal içeriğinin ve miktarının çok düşük olduğunu bulunmuş ve çevre ve insan sağlığı için güvenli olduğu tespit etmişlerdir.

Campuzano ve ark. (2020) yılında yaptıkları çalışmada, lastik piroliz yağının geniş bir kaynama aralığında olan karmaşık bir hidrokarbon karışımının olduğunu gözlemlemişlerdir. Yakıt olarak kullanımında yanma zorluklarını göz önünde bulundurarak, damıtma yoluyla farklı fraksiyonlarına (hafif, düşük-orta, yüksek-orta ve ağır) ayırmışlardır. Her fraksiyonun yapısal özelliklerini araştırmışlardır. GC-MS, APPI FT-ICR MS ve NMR gibi gelişmiş tekniklerle geniş bir kaynama noktası aralığındaki (70-550°C) fraksiyonlarının yapılarını belirlemişlerdir. Pirolitik yağı damıtmanın amacı, benzin (kaynama noktası aralığı: 35-200 °C), dizel (kaynama noktası aralığı: 150-338°C) , ağır fuel oil (kaynama noktası aralığı: 350-650°C) gibi kaynama noktası aralığında olan petrolden üretilen geleneksel yakıtlar ile örtüşen fraksiyonlar oluşturmaktır. Bu sayede elde edilen fraksiyonların özellikleri, geleneksel yakıtların özellikleri ile karşılaştırılarak, yakıt olarak kullanılabilme olasılıklarının belirlenmesini kolaylaştırmaktadır. Piroliz yağı fraksiyonlara ayırmak için damıtmanın kullanılması, sülfür içeren bileşiklerin ve aromatik yapıların en ağır fraksiyonda kalmasına neden olacak ve hafif fraksiyonların özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Atık Araç Lastiklerinin Piroliz Yöntemi İle Alternatif Yakıt Olarak Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, plastik atıkların alternatif yakıt kaynağı olma özellikleri araştırılmıştır.

Türkiye İstatistik Kurumunun açıkladığı 2021 verilerine göre, ülkemizde bulunan motorlu taşıtların sayısı 2010–2021 döneminde % 61 oranında artmıştır. 2021 yılı sonunda 25 249 119 adet kayıtlı aracın trafikte olduğu bilinmektedir.

LASDER ve Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı verilerine göre ülkemizde 2015 yılında satılan lastik miktarı 315 000 tondur. Satılmış olan bu lastik miktarına göre 2015 yılında açığa çıkan ÖTL miktarı en az 315 000 ton olarak öngörülebilir. LASDER bu miktarın sadece % 32'sini yani sadece 100.000 tonunu toplamış, geri kazanım ve bertarafa göndermiştir. Geriye kalan % 68'nün ise ne olduğu bilinmemektedir. Her geçen yıl artan bir ivme ile açığa çıkan atık araç lastiklerinin endüstriye tekrar kazandırılması ve çevreye verdiği zararın önüne geçilebilmesi adına bir an önce önlem alınması gerekmektedir.

Plastik atık olarak çok ve bedelsiz olması ve çevreye verdiği zarar düşünülerek ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL) kullanılmıştır.

3.1.1. Materyal

Çalışmanın bu kısmında, yapılan deneysel çalışmalarda materyal olarak atık araç lastikleri kullanılmıştır. Kauçuk oranı bakımından daha zengin ve atık miktarı olarak daha fazla olan kamyon ve iş makinası lastikleri tercih edilmiştir. Atık lastikler atık lastik geri depolama ve geri dönüşümü lisansı olan işletmelerden parçalattırılarak temin edilmiştir.

3.1.2. Numunelerin temini ve hazırlanması

Çalışmada kullanılmak üzere plastik atık olarak ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL) temin edilmiştir. Çelik tellerinden ve sırt kısmında bulunan ipliklerinden

ayrılarak parçalanmıştır. Kırıcı yardımıyla 1-2 cm³ aralığında ebatlanarak parçalara ayrılan atık lastikler temizlenerek ve kurutularak hammadde haline getirildi.

3.2. Atık Araç Lastiklerinin Pirolizi

Ham madde haline getirilen atık araç lastiklerinin, ilk denemeleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde piroliz laboratuvarında ki 350 ml kapasiteli, sabit yataklı, sıcaklık artış hızı kontrollü piroliz reaktöründe gerçekleştirildi. Yapılan denemelerde reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve geri soğutucu uç sıcaklıkları yapılarak optimum şartların eldesi sağlandı.



Şekil 3.1. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü piroliz deneylerinin gerçekleştirildiği sabit yataklı piroliz sistemi.

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki Piroliz reaktöründe yapılan optimum şartların belirlenmesi denemelerinden sonra, daha fazla ürün elde edebilmek için kapasite bakımından daha büyük olan Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümündeki 12 Lt kapasiteli reaktörde atık lastikden Piroliz yağı eldesi deneylerine devam edildi.



Şekil 3.2. Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendisliği piroliz deneylerinin gerçekleştirildiği sabit yataklı piroliz sistemi.

3.2.1. Deney Yöntemi

Hammadde deney reaktörüne yerleştirildikten sonra sızdırmazlığının sağlanabilmesi için gerekli yanmaz conta elemanları kullanılarak reaktörün ağzı kapatılır. Reaktör elektrik enerjisi ile ısıtması sağlanan yanma odasına yerleştirilir. Yanma odasının izolasyonlu kapağı yerine yerleştirilir ve sabitlenir. Reaktörün çıkış ağzı geri soğutucunun giriş ağzına sabitlenir. Geri soğutucunun soğuk su girişi bağlantısı yapılır. Geri soğutucunun sıcak su çıkışı su soğutucusuna bağlanır. Su soğutucu çalıştırılarak geri soğutucu soğutma sıvısının istenilen dereceye gelmesi beklenilir. Reaktörün güç kaynağı açılır. Kontrol kalemi ile gövde de elektrik kaçağı kontrol edilir. Reaktörün topraklama bağlantısı kontrol edilir. Elektrik kaçağı olmadığından emin olunduktan sonra ısıtma işlemine başlanılır. Reaktör içerisinde inert ortam oluşturmak için N_2 (Azot) gazı tüpü reaktör girişine bağlanır. Akış hızı kontrollü bir şekilde tüp üzerindeki vanadan ayarlanır. Isıtma hızı istenilen seviyede ayarlanarak deney başlatılır. Reaktörün içinde ısınan hammaddeyi yapısında bulunan uçucu hidrokarbon bileşikleri ısının etkisi ile hammaddeyi ayrılarak gaz-buhar fazına geçer. Reaktörün ağzından çıkarak geri soğutucuya gelir. Geri soğutucuda soğuk ortam ile karşılaşınca, geri soğutucunun sıcaklığında sıvı hale gelebilen hidrokarbonlu yapılar tekrar sıvı hale gelerek toplama kabında toplanır. Geri soğutucunun içerisinde sıvı hale getirilemeyenler toplama kabının çıkışından gaz ürün olarak çıkar. Piroliz reaksiyonu istenilen sıcaklıkta ve

sürede devam eder. Deney bitişinde reaktörün enerjisi kesilir ve soğumaya bırakılır. Bu süre zarfında geri soğutucunun soğutucu su sirkülasyonu devam etmektedir. Reaktör istenilen soğukluğa geldikten sonra geri soğutucunun su sirkülasyonu kapatılır. Toplama kabında toplanan piroliz sıvısı ölçülerek kütlece % verim hesabı yapılır. Reaktörün içinde kalan karbon siyahı (katı kısım) reaktörün içerisinden alınır ve tartım yapılarak kütlece % verim hesabı yapılır. Elde edilen katı ürün ve sıvı ürün miktarlarından hesaplama yolu ile gaz ürün miktarı hesabı yapılır.

3.2.2. Deneyin Yapılışı

Hammadde haline getirilen atık lastikler üzerinde, piroliz üst sıcaklığının piroliz ürünlerinin verimine etkisini tespit edebilmek için N₂ (Azot) gazı ortamında, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C ve 800°C de her bir sıcaklığa üç kez piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Bu sıcaklıklarda reaktör sıcaklığı dakikada 10°C artış olacak şekilde ve dakikada 20°C artış olacak şekilde denemeler yapıldı.

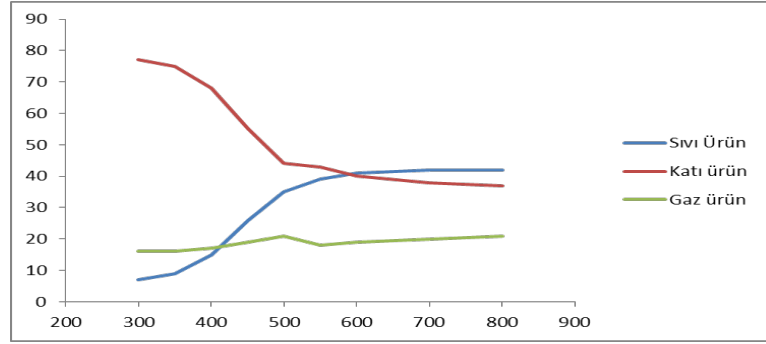
Geri soğutucu sıcaklığı 5-8°C olacak şekilde besleme yapıldı. Reaksiyon üst sıcaklığında geri soğutucu çıkış sıcaklığı max. 20-30°C şeklinde olduğu gözlemlendi. Toplam reaksiyon süresi ortalama 4-5 saat arası gerçekleşti.

Reaktör sıcaklığı dakikada 10°C artış olacak şekilde yapılan denemelere ait veriler çizelge 3.1 ve şekil 3.3 de verilmektedir.

Reaktör sıcaklığı dakikada 20°C artış olacak şekilde yapılan denemelere ait veriler çizelge 3.2 ve şekil 3.4 de verilmektedir.

Çizelge 3.1. (10°C/Dak) Isıtma Hızında Ve Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Piroliz Deney Sonuçları

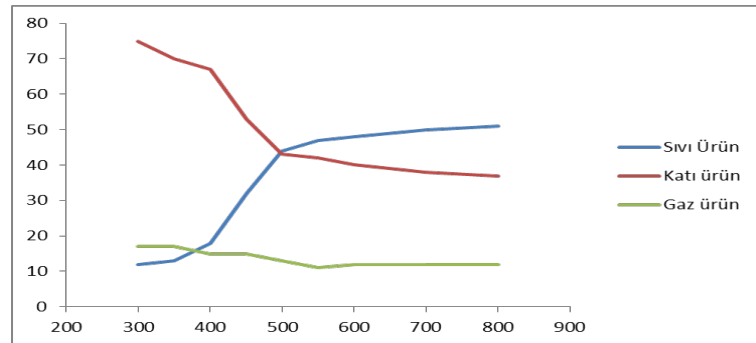
Piroliz sıcaklığı (°C)	Verim (Kütlece %)		
	Katı	Sıvı	Gaz (Hesaplanan)
300	77	7	16
350	75	9	16
400	68	15	17
450	55	26	19
500	44	35	21
550	43	39	18
600	40	41	19
700	38	42	20
800	37	42	21



Şekil 3.3. (10°C/dak) Isıtma Hızında Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Piroliz Ürünleri Diyagramı

Çizelge 3.2. (20°C/dak) Isıtma Hızında Ve Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Piroliz Deney Sonuçları

Piroliz sıcaklığı (°C)	Verim (Kütleye %)		
	Katı	Sıvı	Gaz (Hesaplanan)
300	75	12	17
350	70	13	17
400	67	18	15
450	53	32	15
500	43	44	13
550	42	47	11
600	40	48	12
700	38	50	12
800	37	51	12



Şekil 3.4. (20°C/dak) Isıtma Hızında Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Piroliz Ürünleri Diyagramı

Reaktöre şarj edilen hammaddenin maksimum reaktör sıcaklığı 300°C ila 800°C arasında yapılan denemeler sonucunda optimum şartın 500°C-600°C arasında olduğu belirlendi. Hammaddenin yapısına bağlı olarak 700°C de hammaddeden piroliz yağının tümünün alındığı geriye sadece katı ürün kaldığı gözlemlendi. 650°C üzerine çıkıldığı

sıcaklıklarda piroliz yağının yapısında bozulmalar olduğu tespit edildi. Piroliz yağının renginin daha koyu ve akışkanlığının daha az olduğu gözlemlendi.

Geri soğutucu uç sıcaklığı ile ilgili yapılan denemelerde, geri soğutucu uç sıcaklığı düştükçe gaz fazında azalma sıvı fazında artış olduğu gözlemlendi. Geri soğutucu uç sıcaklığının 5°C olması hali ile 20°C olması halinde elde edilen sıvı fazda yaklaşık olarak %2-3 oranında bir değişkenlik olduğu tespit edildi.

Yapılan denemeler neticesinde hammaddenin 550°C de, reaktör sıcaklık artış hızının dakikada 20°C, geri soğutucu uç sıcaklığının 15-25°C sıcaklıkta olacak şekilde deneylere devam edilmesinin hammaddeden sıvı ürünün daha fazla alınabileceği öngörülerek bundan sonraki denemeler için optimum şartın bu olması gerektiği kanatine varıldı.

Optimum şartların tespitinden sonra yapılan denemelerde atık lastik piroliz veriminin ortalamasının çizelge 3.3 de verilen oranlarda olduğu tespit edildi.

Soğutucudan geçen gaz-buhar karışımından yoğunlaştırılabilen ürünler sıvı halde toplanmıştır. Soğutucu sıcaklığında yoğunlaştırılamayan ve sistemden çıkan ürünler gaz ürün olarak tanımlanmıştır. Deney sonucunda reaktör içerisinde kalan kısım katı ürün olarak adlandırılmıştır. Yoğunlaştırılan sıvı ürünün ve reaktörde kalan katı ürünün ağırlıkları tespit edilmiş ve deneyde kullanılan atık lastik ağırlığına oranlanarak kütlece % verimleri hesap edilmiştir. Katı ve sıvı ürünün toplam miktarı hammadde miktarından çıkartılarak gaz ürün miktarı hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Atık Lastik Piroliz Verim Oranları

Ürün	Fiziksel hal	% Kütlece
Pirolitik Yağ	Sıvı	%40-48
Karbon Siyahı	Katı	%40-43
Gaz ürün (Hesaplanan)	Gaz	%12-17

3.2.3. Piroliz Ürünlerinin Kimyasal Bileşiminin Analizi

Yapılan denemeler sonucunda elde edilen katı ve sıvı fazdaki ürünler, içerik aydınlatması ve kimsayal bileşen tespiti için Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına gönderilerek ASTM D5291 metoduna göre elemental analiz ve GS-MSanalizleri yaptırılmıştır.

Karbon siyahı ve piroliz yağına yaptırılan elemental analiz sonuçları çizelge 3.4 ve çizelge 3.5 de verilmektedir.

Sonuçların değerlendirilmesi neticesinde katı ve sıvı ürünler için yaptırılan deneylerin sonuçlarında, katı ve sıvı ürünün literatür taramalarındaki çalışmaların sonuçlarına benzer olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.4. Katı Ürün (Karbon Siyahı) Elemental Analiz Sonuçları

Parametre	% Kütlece
% Azot (N)	% 0,00
% Karbon (C)	% 90,43
% Hidrojen (H)	% 2,81
% Kükürt (S)	% 6,05
Metod: ASTM D 5291	

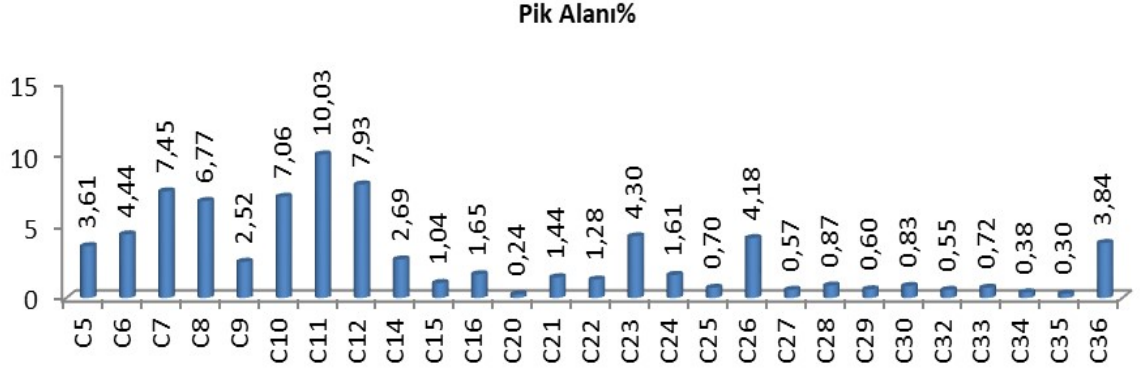
Çizelge 3.5. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ) Elemental Analiz Sonuçları

Parametre	% Kütlece
% Azot (N)	% 0,97
% Karbon (C)	% 79,73
% Hidrojen (H)	% 7,28
% Kükürt (S)	% 4,85
Metod: ASTM D 5291	

Piroliz yağına yaptırılan GS-MSanalizi sonuçları Çizelge 3.6 ve Şekil 3.5 de verilmektedir.

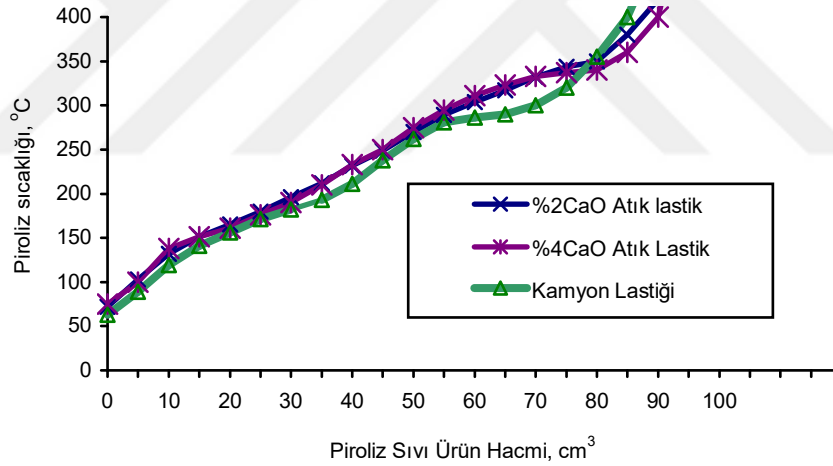
Çizelge 3.6. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ) GS-MSAnaliz Sonuçları

Karbon Sayısı	% Pik Alanı	Karbon Sayısı	% Pik Alanı
C5	3,61	C22	1,28
C6	4,44	C23	4,30
C7	7,45	C24	1,61
C8	6,77	C25	0,70
C9	2,52	C26	4,18
C10	7,06	C27	0,57
C11	10,03	C28	0,87
C12	7,93	C29	0,60
C14	2,69	C30	0,83
C15	1,04	C32	0,55
C16	1,65	C33	0,72
C17	0,25	C34	0,38
C18	0,25	C35	0,30
C19	0,21	C36	3,84
C20	0,24	C40	0,55
C21	1,44		



Şekil 3.5. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ) GS-MS Analiz Sonuçları Diyagramı

Denemelerin bir bölümünde CaO katalizör kullanılarak kullanılmıştır. Kütlece %2 ve %4 oranlarında katalizör kullanımındaki amaç, piroliz sıcaklığının düşürülmesi ve sıvı ürün miktarındaki değişimin gözlenmesidir. Yapılan katalizörlü denemelerde sıvı ürün eldesinde ve piroliz sıcaklık verim değişiminde kayda değer bir değişim gözlenememiştir. Şekil 3.6 de elde edilen veriler görülmektedir.



Şekil 3.6. Atık Lastiğin CaO Katalizörlüğünde Pirolizi Diyagramı

Çizelge 3.6 ve Şekil 3.5 deki analiz sonuçlarında da görüldüğü üzere piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün içeriğinde ağırlıklı olarak C₅-C₄₀ karbolu yapılar mevcuttur. Dizel yakıt olarak bilinen yakıtın analiz sonuçları ile mukayese edildiğinde piroliz ile elde edilen sıvı ürünün ayrıştırılması gerektiği kanaatine varılmıştır. Kaynama noktası farkı kullanılarak fazlarına ayrıştırılırsa sıvı üründen, üç farklı ürün elde edilebilir. Bu düşünce doğrultusunda elde edilen sıvı ürünü destilasyon yöntemi ile birbirinden ayırmak üzere denemeler yapılmıştır.

3.2.4. Piroliz Yağının Modifikasyonu

Yapılan denemeler neticesinde elde edilen piroliz yağı destilasyon yöntemi ile kaynama noktası farkından yararlanılarak fraksiyonlarına ayrıldı. İlk denemelerde hangi sıcaklıklar aralığında ürün toplanabileceğinin tespiti için denemeler gerçekleştirildi. Yapılan mükerrer denemeler sonucunda vakum altında suyu giderlimiş olan piroliz yağından atmosfer şartlarında ilk ürün gelmeye başladığı sıcaklık 40-50°C olarak tespit edildi. Yapılan değerlendirme neticesinde bu sıcaklığın ham petrol rafinasyonundaki benzinin ilk alınmaya başladığı sıcaklık ile örtüştüğü görülünce, petrol rafinasyonu esnasında kullanılan sıcaklık aralıklarının kullanılmasına karar verildi. Bu karardan sonra destilasyon işlemi ile piroliz yağından üç ayrı sıcaklık aralığında üç ayrı sıvı ürün eldesi üzerine yoğunlaşıldı.

Ham petrolün rafinasyonu incelendiğinde, benzinin ortalama 30-220°C aralığında, dizel yakıtın, ortalama 150-350°C aralığında elde edildiği görülmektedir.

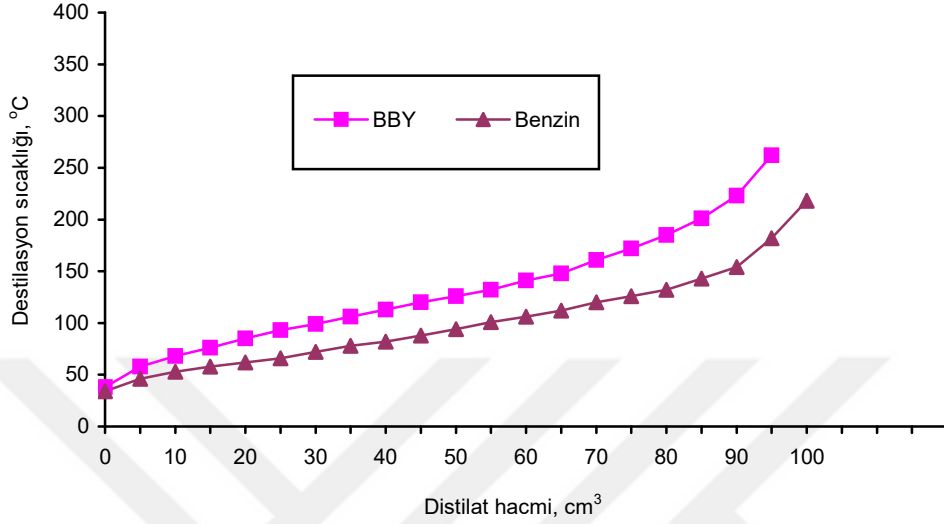
Piroliz yağının yakıt olarak kullanımında yanma zorluklarını göz önünde bulundurarak, damıtma yoluyla farklı fraksiyonlarına (hafif, düşük-orta, yüksek-orta ve ağır) ayırması gerekmektedir. GC-MS, APPI FT-ICR MS ve NMR gibi gelişmiş tekniklerle geniş bir kaynama noktası aralığındaki (70-550°C) fraksiyonlarının yapılarını belirlenmektedir. Pirolitik yağın damıtılmasındaki amaç, benzin (kaynama noktası aralığı: 35-200°C), dizel (kaynama noktası aralığı: 150-338°C), ağır fuel oil (kaynama noktası aralığı: 350-650°C) gibi kaynama noktası aralığında olan petrolden üretilen geleneksel yakıtlar ile örtüşen fraksiyonlar oluşturmaktır. Bu sayede elde edilen fraksiyonların özellikleri, geleneksel yakıtların özellikleri ile karşılaştırılarak, yakıt olarak kullanılabilme olasılıklarının belirlenmesini kolaylaştırmaktadır. (Campuzano ve ark., 2020).

3.2.4.1. Piroliz Yağının İlk Fraksiyonu (BBY)

Yaptığımız çalışmada bu aralıklar üzerinden hareket ederek, ham haldeki piroliz yağından ilk önce ilk fraksiyonu 50-200°C aralığında destile ettik. Yaptığımız fiziki ve görsel analizler sonucunda çıkan ürünün gerek renk ve gerekse de akışkanlık açısından petrolden üretilen benzine göre çok farklılık gösterdiğini gözlemledik. Bunun üzerine ağırlıkça %2, %4, %6 CaO katalizörlüğünde aynı denemeleri tekrarladık. Farklı

oranlarda katalizör eşliğinde yapılan denemelerde en iyi sonucun %2 katalizörlü ortam olduğuna karar verdik ve çalışmalarımıza bu doğrultuda devam ettik.

Elde edilen benzin benzeri yakıtın (BBY), ham petrolden üretilen benzin ile desitasyon sıcaklığı-destilasyon hacmi grafiği Şekil 3.7 de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.7. BBY'nin CaO Katalizörlüğünde Destilasyon Diyagramı

Şekil 3.7 de de görüldüğü üzere piroliz yağından ilk fraksiyonu (BBY) ayırmak için yapılan destilasyon deneyinde, ham petrolden benzin üretimi esnasındaki veriler yüksek derecede örtüşmektedir.

Elde edilen BBY ürününün içerik aydınlatması için Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına gönderilerek yakıt değerinin saptanması için kullanılan uluslararası yöntem olan ASTM D5291 standardına göre elementel analiz yaptırılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.7 de verilmektedir.

Çizelge 3.7. BBY'nin Elemental Analiz Sonuçları

Parametre	% Kütlece
% Azot (N)	% 0,06
% Karbon (C)	% 73,24
% Hidrojen (H)	% 13,63
% Kükürt (S)	% 2,60
Metod: ASTM D 5291	

Çizelge 3.7 de görüldüğü üzere BBY'nin karbon ve hidrojen oranları benzinin oranları ile örtüşmekte iken, kükürt oranı kabul edilebilir değer olarak bilinen 1000 ppm den büyüktür. Bu ürünün benzine alternatif olarak kullanılabilmesi için kükürt değerinin düşürülmesi gerekmektedir.

Bu veriler ışığında BBY ın kükürt giderimi için desülfürizasyon deneylerine başlanmıştır. Bu işlem için asidik ortamda H_2O_2 (Hidrojen Peroksit) ile desülfürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Alınan 50 mL numunenin, HCl ile pH=2 ye ayarlandıktan sonra, 50°C, 60°C ve 70°C lerde 1mL H_2O_2 , 3mL H_2O_2 ve 5mL H_2O_2 dozajlı bir şekilde kullanılarak dokuz ayrı deney yöntemi kullanılmış ve ürünler elde edilmiştir. Her bir deneme çekerocak altında yaklaşık 30 dakika sürmektedir. Elde edilen numuneler yağ ağartma ve deodarizasyon işleminde kullanılan ağartma toprakları (kil) kullanılarak 70°C de renk açma işlemine tabi tutulmuştur.

Denemeler sonucunda elde edilen numunelerin parlama noktası tayini ve yoğunluğu ölçülmüştür. Eldeki imkanlar doğrultusunda yapılan denemelerde BBY ın parlama noktasının -5°C den küçük ve yoğunluğunun 0,780 - 0,805 g/mL olduğu tespit edilmiştir.

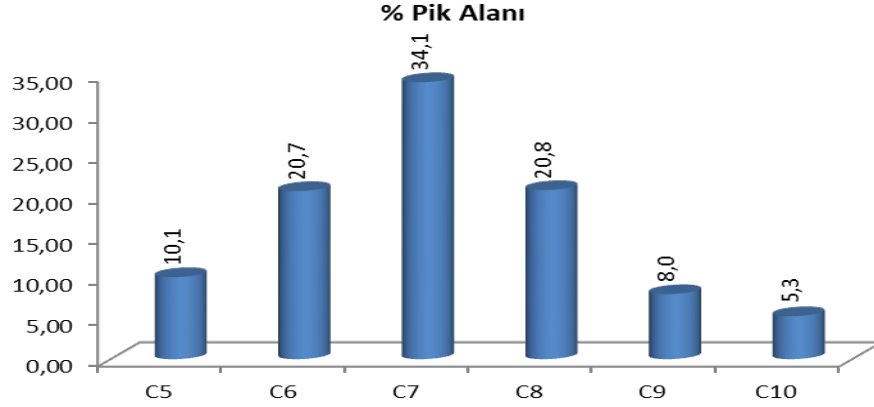
BBY kükürt giderme ve renk açma işlemlerinden sonra tekrar elementel analiz ve GS-MS analiz yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Elementel analiz sonuçları çizelge 3.8 de, GS-MS analiz sonuçları Çizelge 3.9 ve Şekil 3.8 da verilmektedir.

Çizelge 3.8. BBY ın Elemental Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)

Parametre	% Küttele
% Azot (N)	% 0,02
% Karbon (C)	% 75,13
% Hidrojen (H)	% 15,63
% Kükürt (S)	% 0,89
Metod: ASTM D 5291	

Çizelge 3.9. BBY ın GS-MS Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)

Karbon Sayısı	% Pik Alanı	Karbon Sayısı	% Pik Alanı
C5	10,11	C8	20,83
C6	20,7	C9	7,98
C7	34,11	C10	5,29

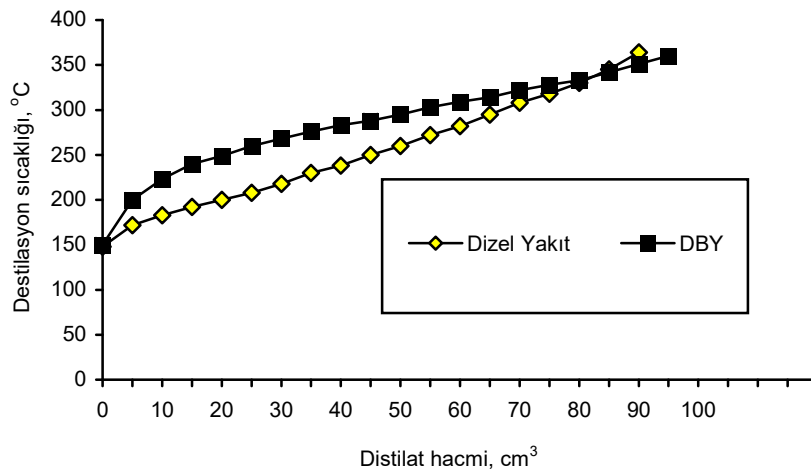


Şekil 3.8. BBY ın GS-MS Analiz Sonuçları Diyagramı (Desülfürizasyon sonrası)

3.2.2.2. Piroliz Yağının İkinci Fraksiyonu (DBY)

Yaptığımız ikinci çalışmada, ham halde ki piroliz yağından ikinci fraksiyon olarak Dizel Benzeri Yakıt diye adlandırdığımız (DBY) ürünü 150-300°C aralığında ayırdık. Fiziki ve görsel analizler sonucunda çıkan ürünün gerek renk ve gerekse de akışkanlık açısından petrolden üretilen dizele göre çok farklılık gösterdiğini gözlemledik. Bunun üzerine ağırlıkça %2, %4, %6 CaO katalizörlüğünde aynı denemeleri tekrarladık. Farklı oranlarda katalizör eşliğinde yapılan denemelerde en iyi sonucun %2 katalizörlü ortam olduğuna karar verdik ve çalışmalarımıza bu doğrultuda devam ettik.

Elde edilen dizel benzeri yakıtın (DBY), ham petrolden üretilen dizel yakıt ile desitasyon sıcaklığı-destilasyon hacmi grafiği Şekil 3.7 de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.9. DBY ın CaO Katalizörlüğünde Destilasyon Diyagramı

Şekil 3.9 de görüldüğü üzere %2 lik CaO katalizörü eşliğinde piroliz yağından 150-300°C arasında ayrılan (DBY) eldesi için yapılan destilasyon deneyinde, ham petrolden dizel yakıt üretimi esnasındaki veriler yüksek derecede örtüşmektedir.

Elde edilen DBY ürününün içerik aydınlatması için Şeyh Edebalı Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına gönderilerek ASTM D5291 sırtandardına göre elementel analiz yaptırılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.10 da verilmektedir.

Çizelge 3.10. DBY ın Elemental Analiz Sonuçları

Parametre	% Kütlece
% Azot (N)	% 0,26
% Karbon (C)	% 79,73
% Hidrojen (H)	% 9,32
% Kükürt (S)	% 4,90
Metod: ASTM D 5291	

Yakıt değerlerin tespiti, dizel yakıt ile kıyaslanmasının yapılabilmesi için DBY İnönü Üniversitesi Petrol Araştırma Laboratuvarına gönderilmiş ve uluslararası yakıt değerlerinin tespitinde kullanılan TS3082-EN 590 standardına göre yakıt analizi yaptırılmıştır. Analiz sonucu veriler Çizelge 3.11 de verilmektedir.

Görüldüğü üzere sülfür değeri hariç diğer değerler dizel yakıtın değerlerine benzerlik göstermektedir.

Çizelge 3.11. DBY ın ve Dizel Yakıtın Yakıt Değerleri Analiz Sonuçları

Parametre	Dizel Yakıt	DBY
Yoğunluk 15°C, kg/m ³	820-845	825
Viskozite 40°C, mm ² /s	2-4,5	3,09
Parlama Noktası, °C	>55	33
Sülfür, ppm	50	5000
Su, mg/kg	<200	130
Alt ısı değeri, kJ/kg	42700	43214
Metod: TS3082-EN590		

Bu veriler doğrultusunda DBY ın kükürt giderimi için desülfürizasyon deneylerine başlanmıştır. Bu işlem için asidik ortamda H₂O₂ (Hidrojen Peroksit) ile desülfürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Alınan 100 mL numunenin, HCl asit ile pH 2 ye ayarlandıktan sonra, sırası ile 70°C, 80°C ve 90°C lerde 10mL H₂O₂, 20mL H₂O₂ ve 30mL H₂O₂ dozajlı bir şekilde kullanılarak dokuz ayrı deney yöntemi kullanılmış ve ürünler elde edilmiştir. Her bir deneme çekerocek altında yaklaşık 30 dakika sürmektedir. Elde edilen nünuneler yağ

ağartma ve deodorizasyon işleminde kullanılan ağartma toprakları (kil) kullanılarak 115°C de renk açma işlemine tabi tutulmuştur.

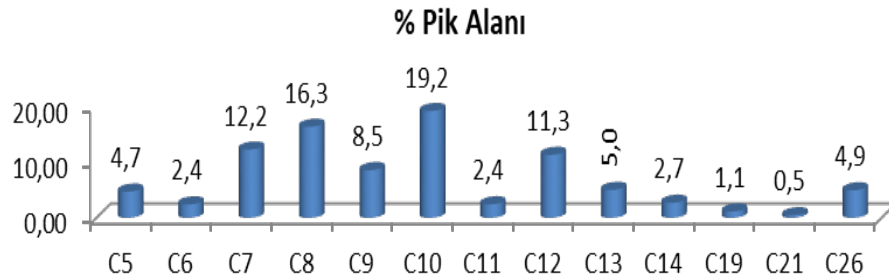
DBY kükürt giderme ve renk açma işlemlerinden sonra tekrar elementel analiz ve GS-MSanaliz yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Elementel analiz sonuçları Çizelge 3.13 de, GS-MSanaliz sonuçları Çizelge 3.13 ve Şekil 3.10 da verilmektedir.

Çizelge 3.12. DBY ın Elemental Analiz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)

Parametre	% Kütlece
% Azot (N)	% 0,00
% Karbon (C)	% 86,54
% Hidrojen (H)	% 11,25
% Kükürt (S)	% 1,68
Metod: ASTM D 5291	

Çizelge 3.13. DBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)

Karbon Sayısı	% Pik Alanı	Karbon Sayısı	% Pik Alanı
C5	4,70	C12	11,30
C6	2,41	C13	5,00
C7	12,25	C14	2,70
C8	16,33	C19	1,13
C9	8,54	C21	0,47
C10	19,17	C26	4,93
C11	2,43		



Şekil 3.10. DBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları Diyagramı (Desülfürizasyon sonrası)

Numunelerin analiz sonuçlarının değerlendirilmesinden sonra, DBY ın kükürt giderim işlemi için yapılan desülfürizasyon işleminin istediğimiz seviyede olmadığı görülmüş ve desülfürizasyon işlemi sıcaklık ve H₂O₂ miktarı artırılarak tekrarlanmıştır. 100 mL numune ile yapılan denemelerde deney sıcaklığı bu kez 105°C ve 30 mL H₂O₂ dozajlı kullanılarak tekrarlanmıştır. Elde edilen numuneler, bir gün laboratuvar ortamında bekletildikten sonra seyreltik asetik asit ile yıkanmış ve vakum altında 65°C

de kurutulmuştur. Daha sonra kil ile 120°C de 40dakika ağartma ve deodarizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numune tekrar içerik aydınlatması için elementel analize gönderilmiştir. DBY ın elementel analiz sonuçları Çizelge 3.14 de verilmektedir.

Çizelge 3.14. DBY ın Elemental Analiz Sonuçları
(Desülfürizasyon ve yıkama sonrası)

Parametre	% Kütlece
% Azot (N)	% 0,00
% Karbon (C)	% 85,43
% Hidrojen (H)	% 12,37
% Kükürt (S)	% 1,098

Metod: ASTM D 5291

Ürünün GS-MSanaliz sonuçları Çizelge 3.15 de verilmektedir.

Çizelge 3.15. DBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları
(Desülfürizasyon ve yıkama sonrası)

Kaba Formül	% Kütlece
C ₆ H ₁₂ O	% 3,49
C ₇ H ₁₂	% 9,27
C ₇ H ₈	% 1,15
C ₈ H ₁₄	% 1,55
C ₈ H ₁₀	% 2,59
C ₆ H ₇ Cl ₂ F - C ₈ H ₁₂	% 13,35
C ₈ H ₈	% 2,85
C ₉ H ₁₂	% 4,44
C ₉ H ₁₂ O - C ₁₀ H ₁₆	% 1,61
C ₁₀ H ₁₆	% 7,81
C ₉ H ₁₀	% 3,63
C ₁₀ H ₁₄	% 5,88
C ₉ H ₁₂ - C ₁₇ H ₂₀ O ₂	% 1,38
C ₁₀ H ₁₆	% 4,38
C ₁₀ H ₁₂	% 2,38
C ₁₂ H ₂₃	% 12,85
C ₁₃ H ₂₀	% 5,08
C ₂₆ H ₃₄ O	% 1,08

DBY ın yapılan denemeler sonucunda kükürt değerinin istenilen sonuçlara yaklaştığı görülmektedir. Desülfürizasyon yıkama ve ağartma işlemlerinden geçirilerek elde edilen ürün yakıt değerinin tespiti için tekrar İnönü Üniversitesi Petrol Araştırma Laboratuvarına gönderilmiş ve TS3082-EN 590 standardına göre yakıt analizi yaptırılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.16 de verilmektedir.

Çizelge 3.16. DBY ın ve Dizel Yakıtın Yakıt Değerleri Analiz Sonuçları
(Desülfürizasyon ve yıkama sonrası)

Parametre	Dizel Yakıt	DBY
Yoğunluk 15°C, kg/m ³	820-845	832
Viskozite 40°C, mm ² /s	2-4,5	3,13
Parlama Noktası, °C	>55	33,8
Sülfür, ppm	50	1210
Su, mg/kg	<200	110
Alt ısı değeri, kJ/kg	42700	42320

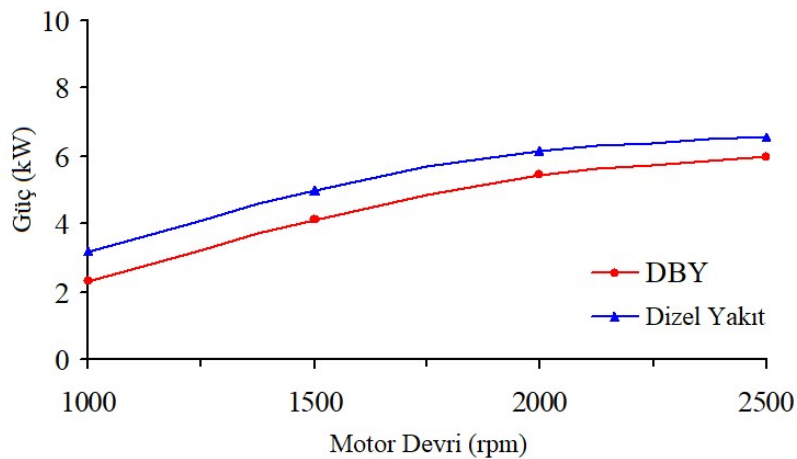
Metod: TS3082-EN590

3.2.2.3. Dizel Benzeri Yakıtın (DBY) Dizel Motor Test Sonuçları

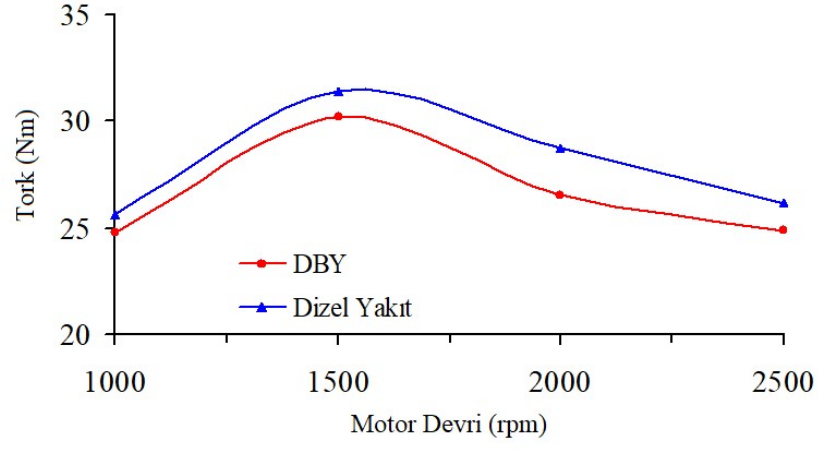
Denemeler sonunda elde edilen dizel benzeri yakıt (DBY) ın dizel yakıt yerine kullanılabilirliğinin ölçülmesi ve çıkan sonuçların yorumlanması için, dizel motor performans testlerine tabi tutuldu. Bu araştırma için laboratuvar çalışmaları için modifiye edilmiş, dizel motor kullanılmıştır.

1000 ila 2500 dak/devir arasında yapılan Güç/Devir, Tork/Devir, Egzos gazının sıcaklığının motor hızına göre değişimi, SO₂ emisyonunun motor hızına göre değişimi, CO emisyonunun motor hızına göre değişimi, NO_x emisyonunun motor hızına göre değişimi, konu başlıkları altında motor testleri dizel yakıt ve pirolitik yağdan üretilen dizel benzeri yakıt (DBY) a ayrı ayrı yapılmıştır.

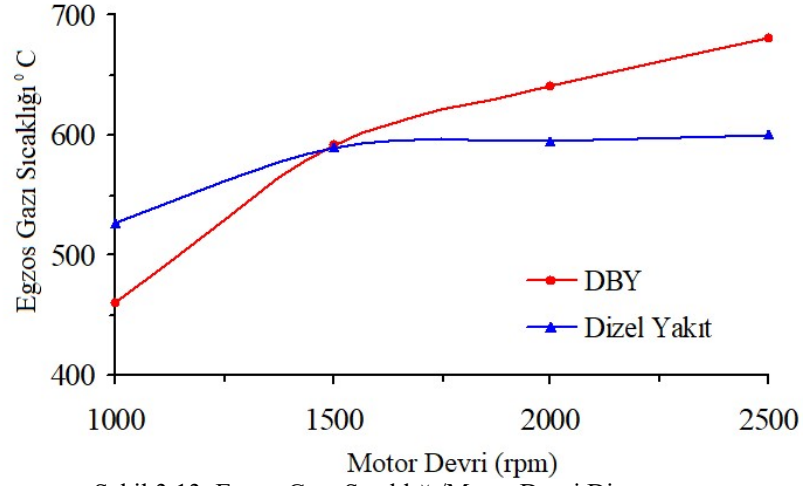
Yapılan deneylerin sonuçları aşağıda diyagramlar halinde verilmektedir.



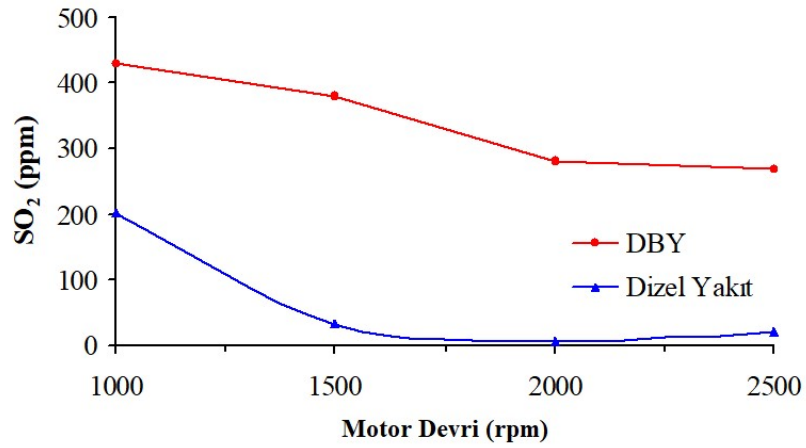
Şekil 3.11. Motor gücü/devir diyagramı

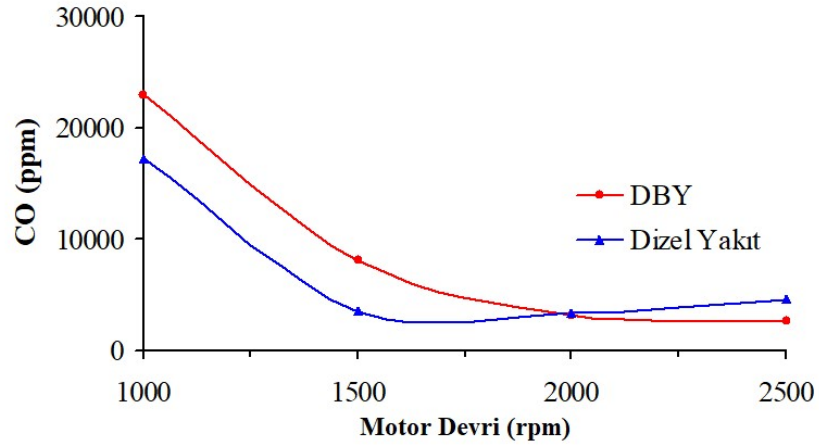


Şekil 3.12. Tork/Motor Devri Diyagramı

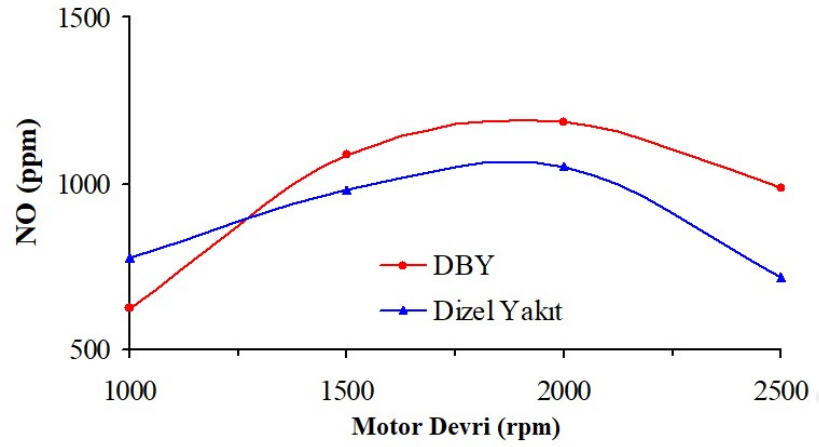


Şekil 3.13. Egzos Gazı Sıcaklığı/Motor Devri Diyagramı

Şekil 3.14. SO₂ Emisyonu/Motor Devri Diyagramı



Şekil 3.15. CO Emisyonu/Motor Devri Diyagramı



Şekil 3.16. NO_x Emisyonu/Motor Devri Diyagramı

3.2.2.4. Piroliz Yağının Üçüncü Fraksiyonu (Bitüm)

Piroliz yağının en alt dip ürünü diye tanımladığımız büyük moleküllü organik yapıların olduğunu bildiğimiz 350°C üzerinde kaynama nokasına sahip olan üçüncü fraksiyon ürün, Selçuk Üniversitesi Mühendislik fakültesi İnşaat Mühendisliği bölümünde yapılan 112M116 numaralı, “Piroliz Yöntemi Kullanılarak Sıvılaştırılmış Atıklar İle Modifiye Edilen Bitümlü Karışımların Mühendislik Özellikleri” isimli TÜBİTAK destekli çalışmada hammadde olarak kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu Çalışma, doğada ne kadar sürede yok olacağı henüz bilinemeyen, çevre kirliliğine sebep olan ve çevresel döngünün düzenini bozan, her yıl milyarlarca ton atık olarak piyasaya çıkan atık araç lastiklerinden enerji elde edilebilirliğinin üzerine yapılan bir çalışmadır. Çalışmada ömrünü tamamlamış lastiklerin geri dönüştürülmesi için piroliz yöntemi kullanılmıştır.

Dünyada, ömrünü tamamlamış lastiklerin geri dönüşüm yöntemleri incelendiğinde;

Doğrudan değerlendirme (Kaplama, Parçalayarak granül hale getirme, Isıl işlem ile yeniden şekillendirme), Hammadde olarak değerlendirme (Piroliz yöntemi ile geri dönüşümü), Termik değerlendirme (Enerji kaynağı olarak direk yakma), Malzeme olarak değerlendirme (Devulkanizasyon: kauçuk ana zincirine zarar vermeden seçici olarak S bağlarının koparılması), şeklinde yöntemler karşımıza çıkmaktadır. (Tıprıdamaz, 2016; Çataklı ve ark., 2019).

Sathiskumar ve ark. 2019 yılında, Dwivedi ve ark. 2020 yılında yaptıkları çalışmalarında ömrünü tamamlamış lastiklerin çevre için önemli bir sorun olduğundan ve geri dönüştürülerek ekonomiye kazandırılması gerektiğinden bahsetmişlerdir. Isıl işlem ile yeniden şekillendirme yönteminin kullanılmasının yapıdaki çapraz bağlardan dolayı zorluğunu göz önüne sermiş ve Piroliz yönteminin uygulanabilirliğinin daha verimli olduğundan bahsetmişlerdir.

Piroliz yöntemi elde edilen katı, sıvı ve gaz fazındaki Piroliz ürünlerinin, ömrünü tamamlamış lastiklerin termik değerlendirme (doğrudan yakma) yöntemine göre elde edilecek olan faydasından daha fazla ekonomik değere sahip olduğu göz önüne serilmeye çalışılmıştır. Ömrünü tamamlamış lastiklerden piroliz yöntemi ile elde edilebilen piroliz yağının içerisinde bulunan aromatik benzen, limonen gibi faydalı kimyasalların eldesinin mümkün olduğu bilinmektedir.(Katarzyna ve ark., 2020; Quek ve ark., 2019).

Ayrıca çevresel kirlilik açısından düştüğünde, ömrünü tamamlamış lastiklerden elde edilen piroliz ürünlerinin çevreye etkisi diğer geri dönüşüm yöntemlerine göre daha çevrecidir. Dina ve arkadaşları 2020 yılında, piroliz ürünlerinin çevre açısından etkileri incelemek için özellikle sülfür ve ağır metaller üzerinde yaptıkları analizler sonucunda pirolitik yağda ağır metal içeriğinin çok düşük olduğunu,

minimum limitlerin altında kaldığını bulunmuş, çevre ve insan sağlığı için güvenli olduğu tespit etmişlerdir.

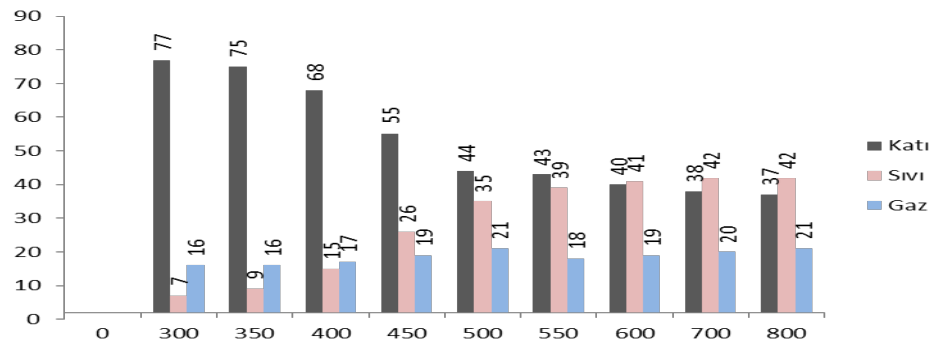
4.1. Piroliz Verimini Etkileyen Şartların İncelenmesi

Piroliz verimini etkileyen şartlar, daha önce yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, alıkonma zamanı, piroliz ortamı, basınç, katalizör kullanımı, reaktör tipi, taşıyıcı gaz akış oranı, yoğunlaştırma sıcaklığı vb. parametreler olduğu görülmektedir. (Kar, 2008; Katarzyna ve ark., 2020; Juan ve ark., 2020).

Piroliz verimini etkileyen şartlardan en önemlisi piroliz sıcaklığı olarak bilinmektedir. (Kar, 2008). Bu bilginin değerlendirilmesi ve atık lastik pirolizinde çalışılacak piroliz sıcaklığının tespiti için 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C ve 800°C de, her bir sıcaklıkta üç kez piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Piroliz verimini etkileyen şartlardan bir diğeri ise ısıtma hızıdır. Isıtma hızının piroliz ürünlerine etkisinin gözlemlenebilmesi için aynı denemeler, 10°C/dak. ve 20°C/dak. ısıtma hızında ayrı ayrı denenmiş ve veriler kayıt altına alınmıştır. Isıtma hızının daha hızlı olduğu denemelerde, aynı piroliz sıcaklığında sıvı ürün miktarının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. (Kar, 2008; Quek ve ark., 2019; Juan, 2020).

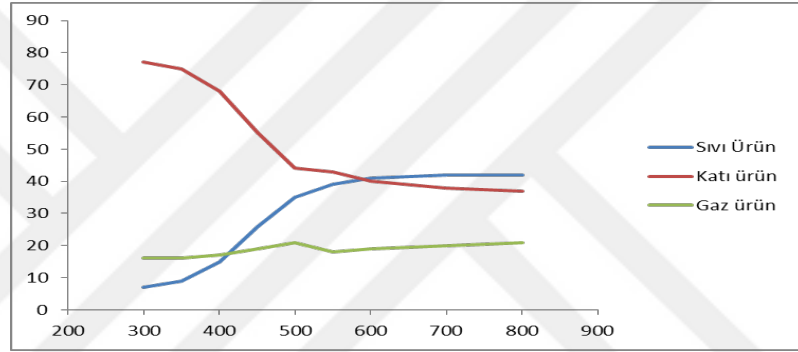
10°C/dak. ısıtma hızında, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C ve 800°C lerde yapılan piroliz denemede piroliz sıcaklığının piroliz ürünlerinin verimi üzerine etkisi Şekil 4.1'de Çizelge 4.1' de verilmektedir.



Şekil 4.1. 10°C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Grafiği

Çizelge 4.1. Piroliz Sıcaklığına Göre Ürün Verimleri (10°C/dak. Isıtma)

Piroliz sıcaklığı (°C)	Verim (Kütlece %)		
	Katı	Sıvı	Gaz (Hesaplanan)
300	77	7	16
350	75	9	16
400	68	15	17
450	55	26	19
500	44	35	21
550	43	39	18
600	40	41	19
700	38	42	20
800	37	42	21



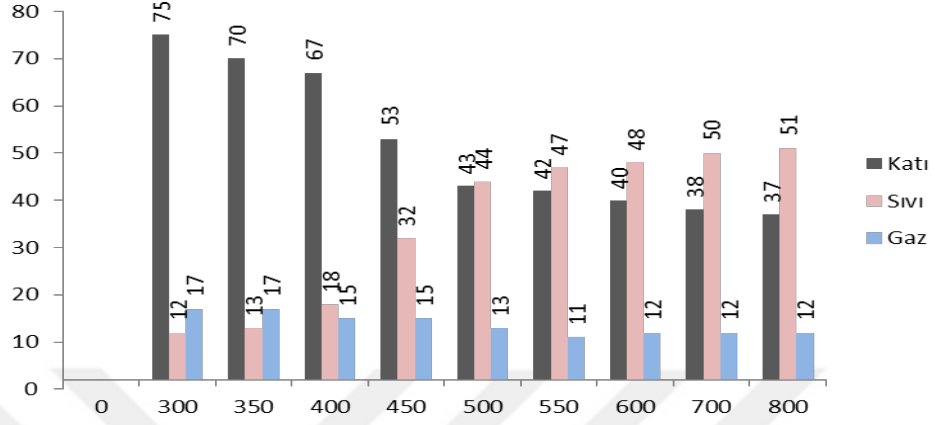
Şekil 4.2. 10°C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Diyagramı

10°C/dak. ısıtma hızında yapılan denemnin verilerde görüldüğü üzere atık lastik pirolizinde gaz ürün verimi hesaplama sonucunda, 300°C ila 800°C arasında %16 ila %21 arasında değişkenlik göstermektedir. Piroliz sıcaklığı arttıkça az da olsa gaz ürün verimi artmaktadır.

Atık lastiğin pirolizinde, asıl elde edilmek istenilen sıvı ürünün (piroliz yağı) verimi ise 500°C üzerinde istenilen orana çıktığı görülmektedir. 500°C de %35 olarak alınan sıvı, 800°C de %42 olarak görülmektedir.

Diyagramda görüldüğü üzere piroliz düşük sıcaklıklarda gerçekleşmemektedir. Düşük sıcaklıklarda katı üründen sıvı ürün ayıramamaktadır. 300°C den 500°C ye kadar olan reaktör sıcaklıklarında katı ürünün çok fazla, sıvı ürünün ise az olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç atık lastikden sıvı ürünün alınabilmesi için piroliz sıcaklığının en az 450°C den fazla olması gerektiğinin sonucunu göstermektedir.

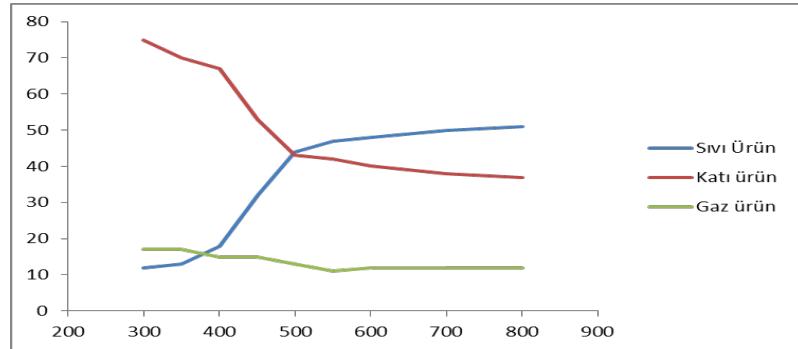
Aynı denemeler 20°C/dak. ısıtma hızında da yapılmış ve ısıtma hızının ürün verimine etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.3’de Çizelge 4.2’ de verilmektedir.



Şekil 4.3. 20°C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Grafiği

Çizelge 4.2. Piroliz Sıcaklığına Göre Ürün Verimleri (20 °C/dak. Isıtma)

Piroliz sıcaklığı (°C)	Verim (Kütlece %)		
	Katı	Sıvı	Gaz (Hesaplanan)
300	75	12	17
350	70	13	17
400	67	18	15
450	53	32	15
500	43	44	13
550	42	47	11
600	40	48	12
700	38	50	12
800	37	51	12



Şekil 4.4. 20°C/dak. Isıtma Hızında, Piroliz Sıcaklığının Ürün Verimine Etkisi Diyagramı

20°C/dak. ısıtma hızında yapılan denemnin verilerde görüldüğü üzere atık lastik pirolizinde gaz ürün verimi hesaplama sonucunda, 300°C ila 800°C arasında %17 ila %12 arasında değişkenlik göstermektedir.

Atık lastiğin pirolizinde, asıl elde edilmek istenilen sıvı ürünün (piroliz yağı) verimi ise 500°C üzerinde istenilen orana çıktığı görülmektedir. 500°C de %44 olarak alınan sıvı, 800°C de %51 olarak görülmektedir.

Diyagramda görüldüğü üzere piroliz düşük sıcaklıklarda gerçekleşmemektedir. Düşük sıcaklıklarda katı üründen sıvı ürün ayırlanamamaktadır. 300°C den 500°C ye kadar olan reaktör sıcaklıklarında katı ürünün çok fazla, sıvı ürünün ise az olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç atık lastikden sıvı ürünün alınabilmesi için piroliz sıcaklığının en az 450°C den fazla olması gerektiğinin sonucunu göstermektedir.

Isıtma hızının artırılması, yani hızlı ısıtma yapılarak gerçekleştirilen denemelerde görüldüğü üzere, katı maddeden sıvı ürünün alınması için piroliz sıcaklığının en az 450°C ve üzerinde olması gerektirir. Isıtma hızı iki katına çıkarıldığı zaman piroliz ürünlerinden sıvı ürün miktarında 500°C, 550°C, 600°C piroliz sıcaklıklarında ciddi bir artış gözlenmektedir. Katı ürün miktarında ve gaz ürün miktarında ise azalmalar olduğu verisine ulaşılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ömrünü tamamlamış lastiklerin pirolizinde sıvı ürün eldesinin 550-600°C aralığında ve 20°C/dak. ısıtma hızında optimum seviyede olduğu tespit edilmiştir. (Hellur ve ark., 2001; Diez ve ark., 2004; Kar, 2008; Stefano ve ark., 2014, Dina ve ark., 2020).

Bu şartlar altında yapılan deneler sonucunda atık lastiğin pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin verimi Çizelge 4.3 de verilmektedir.

Bu denemelerden sonra optimum şartlar belirlenmiş ve optimum şartlarda yapılan deneyler sonucu elde edilen katı ve sıvı fazdaki ürünler toplanarak içeriğinde bulunan hidrokarbon bileşiklerinin tespitine geçilmiştir.

Çizelge 4.3. Atık Lastik Piroliz Verim Oranları

Ürün	Fiziksel hal	% oran
Pirolitik Yağ	Sıvı	%40-48
Karbon Siyahı	Katı	%40-43
Gaz ürün	Gaz	%12-17

4.2. Piroliz Ürünlerinin İçerik Analizleri

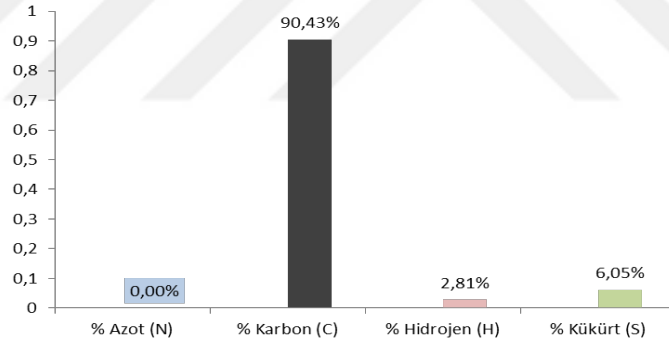
4.2.1. Katı Ürün (Karbon siyahı benzeri)

Ömrünü tamamlamış lastiğin pirolizi sonucunda elde edilen karbon siyahı benzeri ürünün piroliz sıcaklığı artışı ile miktarının azaldığı tespit edilmiştir. (Zabaniotou ve ark., 2003).

Ortalama 550°C piroliz sıcaklığı ve 20°C/dak. ısıtma hızında elde edilen katı haldeki karbon siyahı benzeri ürünün elementel analiz sonuçları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5 de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Katı Ürün (Karbon Siyahı) Elemental Analiz Sonuçları

Parametre	% Kütlece
% Azot (N)	% 0,00
% Karbon (C)	% 90,43
% Hidrojen (H)	% 2,81
% Kükürt (S)	% 6,05
Metod: ASTM D 5291	



Şekil 4.5. Katı Ürün (Karbon Siyahı) Elemental Analiz Sonuçları Diyagramı

Piroliz sonucu katı ürün olarak elde edilen maddenin elementel analiz sonuçlarında yüksek oranda karbon (C) içeriğine sahip (%90) olduğu görülmektedir. Karbon oranı olarak N330 ve N550 olarak bilinen karbon siyahı yapısına benzerlik göstermektedir. (Sagar ve ark., 2018; Dwivedi ve ark., 2020).

İçerik olarak ne tür hidrokarbon bileşiklerinin karışımı olduğu hakkında yorum yapılabilmesi için elde edilen ürüne GS-MS analizi yaptırılmıştır. Analiz sonucunda ürün içerisinde yer alan bazı hidrokarbon bileşiklerinin şekilleri Çizelge 4.6'da verilmektedir.

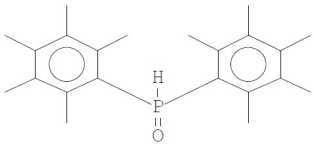
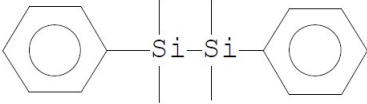
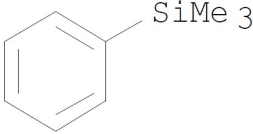
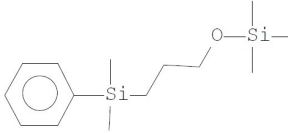
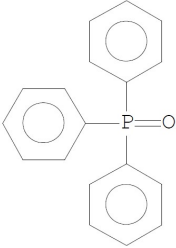
Çizelge 4.5. Karbon Siyahı (Katı Ürün) ve Ticari Karbon Karaları İçerikleri

Karbon siyahı tipi	% C	% H	% O	% S	Kül
N-110	97,55	0,31	1,03	0,64	0,47
N-310	97,96	0,30	0,83	0,59	0,32
N-550	98,41	0,35	0,41	0,67	0,16
N-660	98,64	0,36	0,22	0,55	0,23
N-770	99,18	0,38	0,23	0,00	0,21
N-990	99,42	0,33	0,00	0,01	0,27
Atık Lastik (Ham)	79,79	7,279		4,85	
Katı Ürün	90,47	2,816		6,053	

Kaynak: MEB, 2011; Xu ve ark., 2021.

Analiz sonuçlarında, katı ürün içerisinde bağlı şekilde bulunan Silisyum, Fosfor ve Potasyum elementleri gözlemlenmiştir. Ürünün içerisinde bulunan silisyumun giderilmesi durumunda ürün karbon siyahı yerine kullanılabilecek duruma gelebilir. Bunun için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. (Xu ve ark., 2021).

Çizelge 4.6. Karbon Siyahı (Katı Ürün) İçerisinde Bulunan Bazı Molekül Şekilleri

Molekül Şekli	Molekül formülü
	$C_{22}H_{31}OP$
	$C_{18}H_{22}Si_2$
	$C_9H_{14}Si...$
	$C_{14}H_{28}OSi_2$
	$C_{18}H_{16}NP$

4.2.2. Sıvı Ürün (Pirolitik Yağ)

Sıvı ürün olarak elde edilen piroliz yağı, direkt kalorifik değerinden dolayı direkt yakıt olarak kullanılabilir özelliklere sahiptir. Elektirik üretme amacıyla üretilmiş olan pirolitik oil yakıtlı jeneratörlerde direk olarak kullanılabilir. Fakat bu şekilde kullanımı yakıtın egzoz emisyon değerlerinin kötü olmasından dolayı çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Egzoz gazlarına filitreleme yapılabilir. Bu durumda da filitre maliyetinin yüksek olduğu ve ekonomik açıdan uygun olmadığı bilinmektedir.

Bu çalışmada sıvı ürün olarak elde edilen piroliz yağının, içeriğinin aydınlatılması amacıyla hem elementel analizi hemde GS-MS analizleri yapıldıktan sonra içeriğinin çok farklı yapıda hidrokarbonlar içerdiği görülmüştür. Analiz sonuçlarında ekonomik değeri yüksek kimyasalları da içerdiği tespit edilmiştir. Piroliz yağının ham haline yapılan GS-MS analiz sonuçları Çizelge 3.6 da ve Şekil 3.5. de görülmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde piroliz yağının içerisinde beş karbonlu yapılardan (C_5), kırk karbonlu yapılara kadar (C_{40}) geniş bir aralıkta farklı ve karmaşık hidrokarbon yapılarının olduğu tespit edilmiştir. (Campuzano ve ark., 2020). Piroliz yağının alternatif bir sıvı yakıt olarak kullanılması için, pertol kökenli yakıtlara benzer karakteristik özellikler göstermesi gerekmektedir. Bu haliyele herhangi bir sıvı yakıt yerine direkt kullanılamayacağı sadece özel yapılmış piroliz yağı ile çalışan jeneratörlerde kullanılabileceği bilinmektedir.

Geniş bir kaynama aralığında ve karmaşık bir hidrokarbon yapısında olan piroliz yağının (sıvı ürün) alternatif yakıt olarak kullanımında yanma ve emisyon sorunları ile karşılaşmıştır. (Campuzano ve ark., 2020; Quek ve ark., 2019; Ruwana ve ark., 2019).

Atık araç lastiğinden elde edilen sıvı yakıtın belirli oranlarda dizel yakıtla karıştırılarak alternatif yakıt olarak kullanımı da mümkündür. Fakat yapılan bu tür denemelerde egzoz emisyon değerlerinin yasalarda izin verilen emisyon değerlerinin çok üzerinde çıktığı tespit edilmiştir. (Karagöz ve ark., 2020; Dogan ve ark. 2009).

Yakıt değeri olarak daha değerli hale getirmek için bir dizi iyileştirme işleme tabi tutulmuştur. Moleküllerin kaynama noktası farkından faydalanılarak piroliz yağı üç farklı sıcaklık aralığında birbirlerinden ayrılmıştır. Bu sıcaklıkların tespiti noktasında petrolün rafnasyonu işleminde benzin ve dizel yakıtın hampetrolden ayrılması prosesinde kullanılan sıcaklık değerleri örnek alınmıştır. (Campuzano ve ark., 2020).

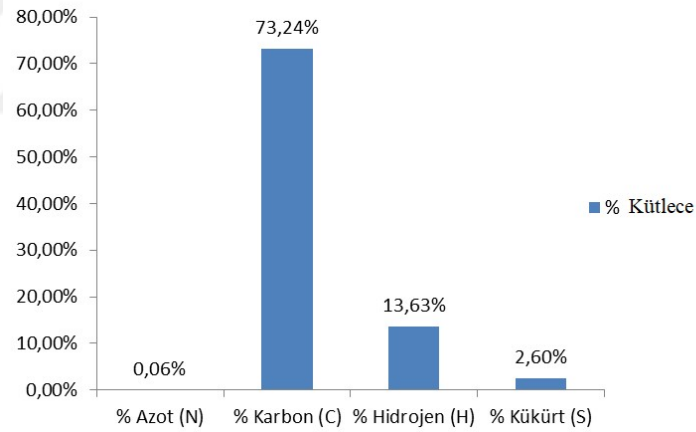
4.2.2.1. Piroliz Yağının İlk Fraksiyonu (BBY)

Pirolitik yağ, petrol kaynaklı yakıtlara alternatif olarak kullanılabilirliğinin ispatı için, önce IBP-200°C arası kaynama noktasına sahip hidrokarbon içerikli organik bileşikler diğer moleküllerden ayrılmıştır. (Ayanoğlu ve ark., 2016; Campuzano ve ark., 2020). İlk faz Benzin benzeri yakıt (BBY) diye adlandırdığımız yakıt renk açma ve kükürt giderim işleminden sonra, petrol ürünü olan benzinin yerine kullanılıp kullanılmayacağının tespiti için, içerik analizleri yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları Çizelge 4.7 de ve Şekil 4.6’da verilmektedir.

Çizelge 4.7. BBY ın Elemental Analiz Sonuçları

Parametre	% Kütlece (İlk Hali)	% Kütlece (Desülfürizasyon sonrası)
% Azot (N)	% 0,06	% 0,02
% Karbon (C)	% 73,24	% 75,13
% Hidrojen (H)	% 13,63	% 15,63
% Kükürt (S)	% 2,60	% 0,89

Metod: ASTM D 5291

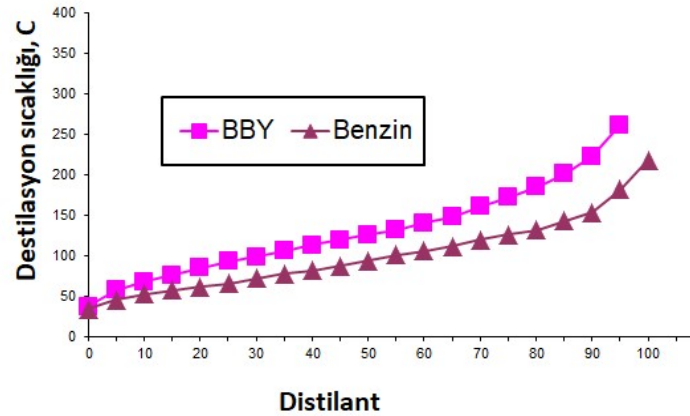


Şekil 4.6. BBY ın Elemental Analiz Sonuçları Diyagramı

Benzin benzeri yakıtın (BBY) ilk halinin analiz sonuçlarında kükürt oranının yakıtlar için yasalarda izin verilen değerin üzerinde bir kükürt (S) oranına sahip olduğu ortaya çıkmıştır. (Diez ve ark., 2004). Bu oranın düşürülebilmesi için sıvı ürün destilasyonu farklı oranlarda CaO katalizörlüğünde tekrarlanmış ve çıkan sonuçlar karşılaştırılmıştır. (Xu ve ark., 2022; Ayanoğlu ve ark., 2016).

Katalizör ortamında (%2 CaO) yapılan destilasyon sonucu alınan ilk fraksiyonun (BBY) sıcaklık distilant miktarı grafiği, petrolden benzin eldesinde ki

ürün grafiği ile önemli ölçüde benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir. (Ayanoğlu ve ark., 2016). Distilat grafiği Şekil 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.7 BBY ve Benzin Destilasyon Grafiği

Benzin benzeri yakıt için yaptırılan GS-MS analiz sonuçları Çizelge 4.8 de verilmektedir.

Çizelge 4.8. BBY ın GS-MSAnaliz Sonuçları (Desülfürizasyon sonrası)

Karbon Sayısı	% Pik Alanı	Karbon Sayısı	% Pik Alanı
C5	10,11	C8	20,83
C6	20,7	C9	7,98
C7	34,11	C10	5,29

Çizelge 4.9. BBY İçeriğinde Bulunan Bazı Molekül Şekilleri

Molekül Şekli	Molekül formülü
	C ₆ H ₁₂ O
	C ₇ H ₅ NS
	C ₈ H ₁₂
	C ₉ H ₁₂ O

Karbon ve hidrojen değeri olarak yeterli seviyeye sahip olan BBY ın ham halinin elementel analiz sonuçlarında kükürt değeri %2,6 olarak tespit edilmiştir. Yakıt olarak kullanılması için bu değerin 1000 ppm altı bir değer olması gerekmektedir. Bu veriler ışığında BBY a kükürt giderimi için desülfürizasyon ve decolorizasyon (renk açma) deneyleri yapılmıştır. (Campuzano ve ark., 2020).

Yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde elde edilen benzin benzeri yakıtın benzin yerine direk kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

4.2.2.2. Piroliz Yağının İkinci Fraksiyonu (DBY)

Dizel yakıt yerine kullanılmak amacıyla piroliz yağından %2-6 CaO katalizörlüğünde 150-300°C arasında destile edilerek diğer hidrokarbon yapılarından ayrılan ikinci faz dizel benzeri yakıt olarak (DBY) adlandırılmıştır. (Campuzano ve ark., 2020). İlk elde edilen DBY ın analiz sonuçları incelendiğinde yüksek oranda dizel yakıta benzerliği dikkat çekmektedir. Karbon, hidrojen ve azot oranlarında yüksek derecede örtüşme sağlanırken, kükürt oranının yüksek olması dikkat çekmektedir. Dizel yakıta alternatif olarak kullanılabilmesi için kükürt oranının izin verilen maksimum değer altına indirilmesi gerekmektedir. Fiziki ve görsel analizler sonucunda DBY ın ilk halinin yoğunluk, renk, koku ve akışkanlık gibi değerlerinin dizel yakıttan farklı olduğu tespit edilmiştir. (Abdallah ve ark., 2020).

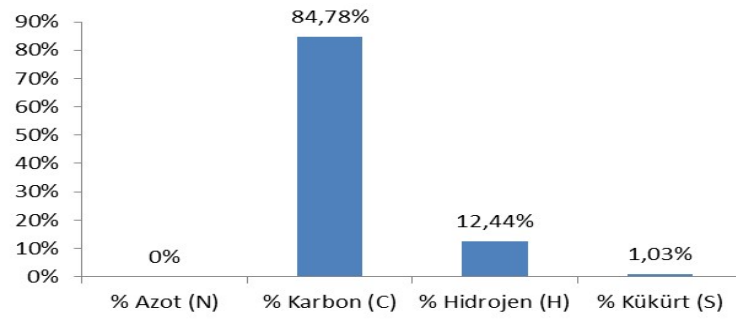
Elde edilen DBY ın dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabilmesi için kükürt giderilme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. (Murugan ve ark, 2007).

Piroliz yağı, kükürt giderimi ve diğer fiziki özelliklerin düzeltilebilmesi amacıyla Kütlece %2, %4, %6 CaO katalizörlüğünde ayrı ayrı destilasyon işlemlerine tabi tutularak tekrar değerlendirilmiştir. Farklı oranlarda katalizör eşliğinde yapılan denemelerde en iyi sonucun %2 katalizörlü ortam tespit edilmiştir. (Xu ve ark., 2022).

Dizel benzeri yakıtın, renk açma ve kükürt giderim işlemlerinden sonra, petrol ürünü olan dizel yakıt yerine kullanılıp kullanılmayacağının tespiti için, içerik analizleri tekrarlanmıştır. Elementel analiz toplu sonuçları Çizelge 4.10 da ve Şekil 4.8’de verilmektedir.

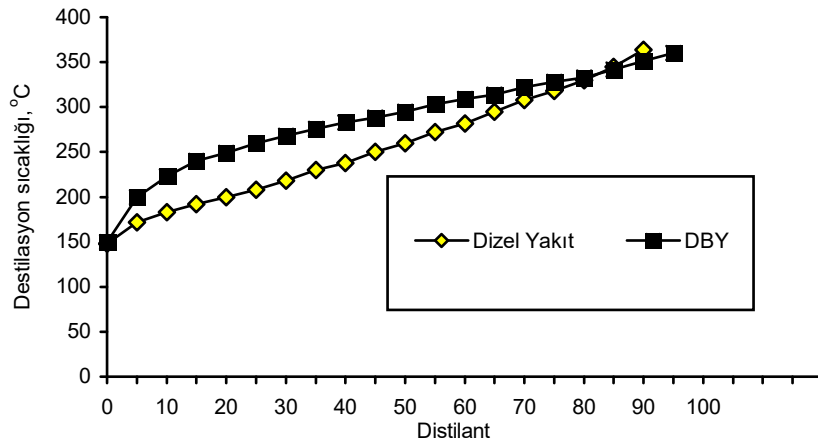
Çizelge 4.10. DBY Elemental Analiz Sonuçları

Deneyi Yapılan Parametreler	Deney Sonuçları		
	Numune Adı		
	Dizel Benzeri (İlk Hali)	Dizel Benzeri (Son Hali)	Dizel Benzeri (Son Hali) Yıkanmış
Azot (%)	0.26843	0	0
Karbon(%)	79.728	86.554	84.782
Hidrojen(%)	9.3131	11.250	12.435
Kükürt (%)	4.8945	1.675	1.026



Şekil 4.8. DBY ın Elemental Analiz Sonuçları Diyagramı(Desülfürizasyon, Decolorizasyon, Yıkama Sonrası)

Elde edilen dizel benzeri yakıtın (DBY), ham petrolden üretilen dizel yakıt ile destilasyon sıcaklığı destilasyon hacmi grafiği Şekil 4.9 de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.9. DBY ın CaO Katalizörlüğünde Destilasyon Diyagramı

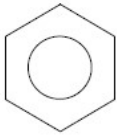
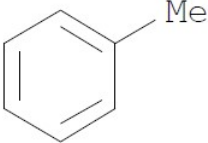
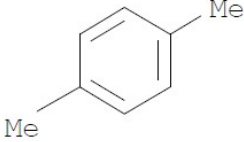
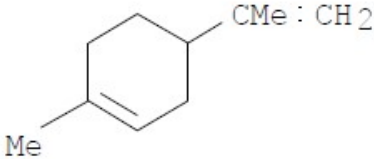
Görüldüğü üzere %2 lik CaO katalizörü eşliğinde piroliz yağından 150-300°C arasında ayrılan (DBY) eldesi için yapılan destilasyon deneyinde, ham petrolden dizel yakıt üretimi esnasındaki veriler yüksek derecede örtüşmektedir.

Piroliz yağının destilasyonunda katalizör ortamında ikinci fraksiyon olarak elde edilen DBY'ye desülfürizasyon, dekolorizasyon (renk açma), deodarizasyon (koku giderme) ve pH ayarı yapıldıktan sonra içeriğinin aydınlatılması için yapılan GS-MS analiz sonucunun yer aldığı Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere DBY önemli olan C₇-C₁₂ karbon sayılı hidrokarbon yapıları sahip bir içerikten oluşmaktadır. (Ruwona ve ark., 2019).

Çizelge 4.11. DBY ın GS-MS Analiz Sonuçları (Son Hali)

Karbon Sayısı	% Pik Alanı	Karbon Sayısı	% Pik Alanı
C5	4,70	C12	11,30
C6	2,41	C13	5,00
C7	12,25	C14	2,70
C8	16,33	C19	1,13
C9	8,54	C21	0,47
C10	19,17	C26	4,93
C11	2,43		

Çizelge 4.12. DBY İçeriğinde Bulunan Bazı Molekül Şekilleri

Molekül Şekli	Molekül formülü
	C ₆ H ₆
	C ₇ H ₈
	C ₈ H ₁₀
	C ₁₀ H ₁₆

DBY' ın GS-MS sonuçları incelendiğinde yakıtın içerisinde ekonomik açıdan katma değeri daha yüksek olan yapıların olduğu tespit edilmiştir. % pik alanına bakılarak yapılan tahmini hesaplamada, DBY içerisinde kütlece %16-18 oranında Benzen ve türevleri, %4-6 oranında Toluen ve türevleri, %3-5 oranında Azulen ve türevleri, %10-14 oranında Limonen ve türevleri gibi değerli organik hidrokarbonların olduğu saptanmıştır.(Quek ve ark., 2019; Katarzyna ve ark., 2020).

DBY ın yapılan denemeler sonucunda kükürt değerinin istenilen sonuçlara yaklaştığı görülmektedir. Desülfürizasyon yıkama ve ağartma işlemlerinden geçirilerek elde edilen ürün yakıt değerinin tespiti Çizelge 4.13 de verilmektedir.

Çizelge 4.13. DBY ın ve Dizel Yakıtın Yakıt Değerleri Analiz Sonuçları
Son Hali

Parametre	Dizel Yakıt	DBY
Yoğunluk 15°C, kg/m ³	820-845	832
Viskozite 40°C, mm ² /s	2-4,5	3,13
Parlama Noktası, °C	>55	33,8
Sülfür, ppm	50	1210
Su, mg/kg	<200	110
Alt ısı değeri, kJ/kg	42700	42320
Metod: TS3082-EN590		

Sonuçların dizel yakıtı olan benzerliği tespit edildikten sonra, dizel motor kullanılarak performans testlerine tabi tutulmuştur. Kullanılan dizel motorda önce dizel yakıt, daha sonra ise aynı dizel motorda atık lastikden üretilmiş olan DBY kullanılarak motor testleri gerçekleştirilmiştir.

İki yakıt arasındaki analiz sonuçları Şekil 3.11'de (motor gücü / motor devri diyagramı), Şekil 3.12'de (tork / motor devri diyagramı), Şekil 3.13'de (egzos sıcaklığı / motor devri diyagramı), Şekil 3.14'de (SO₂ Emisyonu / motor devri diyagramı), Şekil 3.15'de (CO Emisyonu / motor devri diyagramı), Şekil 3.16' da (NO_x Emisyonu / motor devri diyagramı) verilmektedir.

Yapılan denemeler ve incelemeler sonucunda da görüldüğü üzere yakıtın egzoz salınımında SO₂ salınımı dizel yakıtı göre hala fazla çıkmaktadır. Diğer motor performans testi sonuçları dizel yakıt ile örtüşme sağladığı halde SO₂ salınımı açısından dezavantajlı bir konumda olduğu görülmektedir.

Şekil 3.12'de görüldüğü üzere motor devrine göre kazanılan tork DBY da daha fazladır. Bu veri DBY ın daha verimli olduğunu ve de yapsından kaynaklı motorun

yağlanması daha fazla olduğu ve haliyle motor ömrünün daha uzun olacağı sonucunu vermektedir.

Dizel yakıt ve elde edilen dizel benzeri yakıt kullanılarak yapılan deneylerin sonuçlarında da görüldüğü atık lastikten üretilen dizel benzeri yakıt dizel yakıtı alternatif olarak kullanılabilir. Sülfür salınımı üzerinde yapılacak bir dizi iyileştirme işleminden sonra dizel yakıt yerine kullanılabileceği görülmektedir.

4.2.2.3. Piroliz Yağının Üçüncü Fraksiyonu (Bitüm)

Piroliz yağının en alt dip ürünü diye tanımladığımız büyük moleküllü organik yapıların olduğunu bildiğimiz 350°C üzerinde kaynama nokasına sahip olan üçüncü fraksiyon ürün, Selçuk Üniversitesi Mühendislik fakültesi İnşaat Mühendisliği bölümünde yapılan 112M116 numaralı, “Piroliz Yöntemi Kullanılarak Sıvılaştırılmış Atıklar İle Modifiye Edilen Bitümlü Karışımların Mühendislik Özellikleri” isimli TÜBİTAK destekli çalışmada hammadde olarak kullanılmıştır.

Asfaltın ömrünün uzaltılması, asfaltın gençleştirilmesi diye adlandırılan çalışmaların neticesinde büttime %4-5 oranlarında katkı amaçlı katılması halinde soğuk iklim yaşağan bölgelerde asfaltın yaşlanma ömrünün yaklaşık olarak %5-10 oranında geciktirdiği tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünyada ve özellikle ülkemizde gün geçtikçe elde edilmesi zor hale gelmekte olan enerjinin, farklı kaynaklar kullanılarak üretilmesi çok büyük önem arz etmektedir.

Birincil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve enerjiye olan ihtiyacın her geçen gün artması araştırmaları alternatif enerji kaynaklarının tespitine doğru yoğunlaştırmaktadır. Ekonomik açıdan az değerli olan fakat enerjiye dönüştürüldüğü anda değeri artan atıklar enerji üretiminde hammadde olarak değerli hale gelmektedir. Hem çevre kirliliği açısından hem de enerjiye dönüştürülebilirliği açısından atık lastikler bu konuna ön plana çıkan bir hammaddedir.

Günümüzde artan dünya nüfusu ve gelişen teknolojiye bağlı olarak, birincil enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün katlanarak daha da artmaktadır. Bu gün özellikle de gelinmekte olan ve az gelişmiş ülkelerde tüketilen birincil enerjinin büyük bir oranı hala önemli fosil kökenli enerji kaynaklarından (kömür, petrol ve doğalgaz) karşılanmaktadır. Bu durum, özellikle söz konusu kaynaklara sahip olmayan ya da sınırlı rezervlerde sahip olan ülkeler açısından enerjide artan dışa bağımlılık ve ekonomik sürdürülebilirlik noktasında ciddi sorunların oluşumuna neden olabilir. Söz konusu olası durumların muhtemel olumsuz sonuçlarına maruz kalmamak için özellikle enerjide büyük oranda dışa bağımlı olan ülkelerin, öncelikle kendi milli enerji kaynaklarını kullanılabilir düzeye getirmeleri ve ayrıca yeni alternatif enerji kaynaklarının kullanımına yönelmeleri son derece önem arz etmektedir.

Günümüzde alternatif enerji kaynakları olarak ömrünü tamamlamış çeşitli atık lastikler, artan depolama alanı ihtiyacı ve çeşitli çevresel sorunlara yol açma gibi dezavantajlı yönleri sahiptirler. Ancak bu petrol menşeli atık materyaller, yüksek karbon içeriği ve teknik potansiyele sahip olma gibi enerji dönüşümü açısından önemli olan avantajlı yönleri de sahiptirler. Bu durumlar dikkate alındığında, atık lastikler olası çevre kirliliğinin önlenmesi ve katı, sıvı ve gaz formlarda çeşitli alternatif enerji içerikli ürünlerinin üretimi noktasında önemli bir hammadde kaynağı durumundadır. Ömrünü tamamlamış atık lastiklerin (ÖTL) önümüzdeki yirmi yıl içinde enerji pazarına hammadde olarak girme potansiyeli yüksektir. (Göksel, 2022). Bu çerçevede ömrünü tamamlamış atık lastikler (ÖTL), çevre dostu termokimyasal dönüşüm teknolojisi piroliz yöntemiyle, sıvı (pirolitik sıvı), katı (char ya da charcoal) ve gaz (yakıt ya da sentez gazı) başarılı bir biçimde dönüştürülebilmektedir. Bu çalışmada elde edilen ana bulgular; 20°C/dak ısıtma hızı ve 550°C optimal koşullarda sabit-yataklı piroliz

sisteminde gerçekleştirilen işlem neticesinde %47 verimle elde edilen pirolitik sıvı ürün, C_5 - C_{36} arası karbon sayılı çok sayıda önemli organik bileşiğin kompleks bir karışımı olmuştur. Elde edilen ürün ayrıca C_6 - C_8 , C_{10} ve C_{26} karbon sayılı organik bileşiklerce de zengin içeriğe sahiptir. Ayrıca, optimal %2 CaO (kütlece) katalitik piroliz şartlarında elde edilen elde edilen sıvı ürününün 150-350°C kaynama noktası aralıklı dizel benzeri yakıt fraksiyonunun (DBY), desülfürizasyon işlemiyle yaklaşık %66 oranında daha az kükürt içerikli ve ayrıca C_5 - C_{26} karbon sayılı bileşik içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. DBY fraksiyonunun kaynama noktası dağılım eğrisinin, ticari dizel yakıtınıninki ile büyük oranda benzeşim gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca DBY yoğunluk (832 kg/m^3 , 15°C), kinematik viskozite (3,13 cSt, 40°C) ve ısı değeri (42320 kJ/kg) gibi yakıtsal açıdan önemli olan parametreler değerleri açısından da ticari dizel standardı ile büyük oranda uyumluluk içinde olmuştur. Gerek karakterizasyon sonuçları gerekse de motor performans test sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, atık lastik pirolizi sıvı ürün fraksiyonu DBY'nin dizel yakıt katkısı ya da gerekli ileri iyileştirme işlemleri sonucunda doğrudan dizel yakıtı olarak kullanılabilirlik potansiyelinde olmuştur.

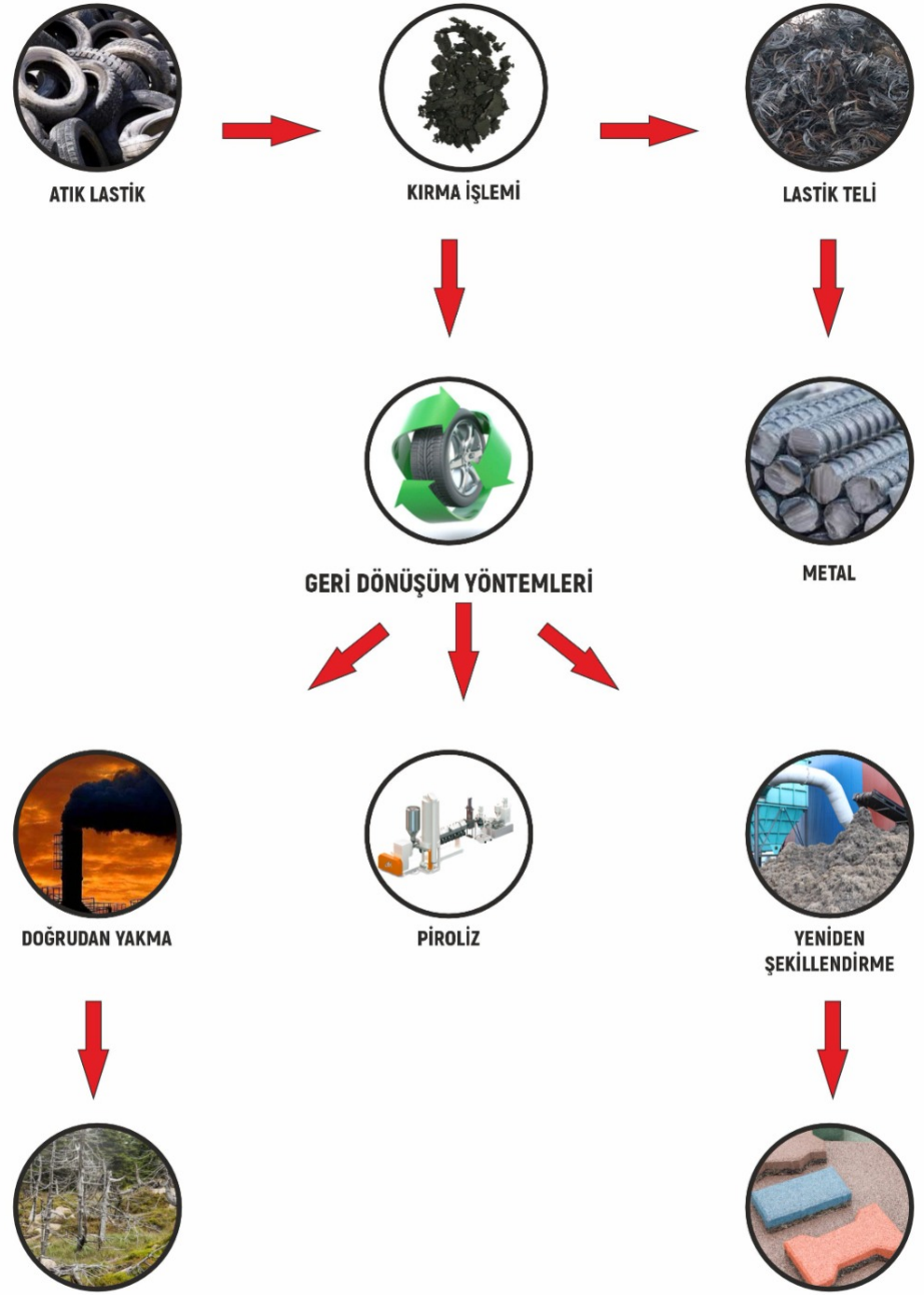
Bu konu ile ilgili sonraki araştırmalarda DBY nin, ticari dizel yakıtının yerine doğrudan kullanılabilirliğini mümkün kılacak daha ileri iyileştirme işlemlerini (katalitik hidrodesülfürizasyon vb.) kapsayan ya da çeşitli değerli petrokimyasalların üretimi için hammadde yüklemesi olabilirlik özelliğinde ürünlerin üretimine yönelik çeşitli çalışmalar yapılabilir.

Ömrünü tamamlamış atık lastiklerin pirolizi ile elde edilen gaz ürün piroliz esnasında enerji kaynağı olarak proses içerisinde kullanılabilecek özelliktedir. Sıvı ürünün birtakım kimyasal proseslerden geçirildikten sonra petrol kökenli sıvı yakıtlara alternatif olarak kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Ayrıca sıvı ürün içerisinde tespit Benzen, Toluen, Limonen ve türevleri gibi değerli organik hidrokarbonların kimyasal yöntemler ile ayrılması sonunda katma değeri yüksek ürün eldesi de mümkündür. Sıvı ürünün destilasyonu esnasında elde edilen ağır fraksiyon (Bitüm benzeri) ürünün asfalt ve zift üretiminde katkı malzemesi olarak kullanımının mümkün olduğu yapılan çalışmalarda gözlenmiştir. Piroliz sonunda elde edilen katı ürünün içeriğinde bulunan silisyum ve kül gibi inorganik yapıların ayrıştırılması halinde gözenekli karbonlara dönüştürülerek, kapasitör, pil, pigment, yazıcı toneri, adsorbsiyon maddesi, hava ve su saflaştırmada filtre, yakıt pilleri vb. çalışmalarda kullanılması muhtemeldir. (Sathiskumar ve ark., 2019; Rowona ve ark., 2019).

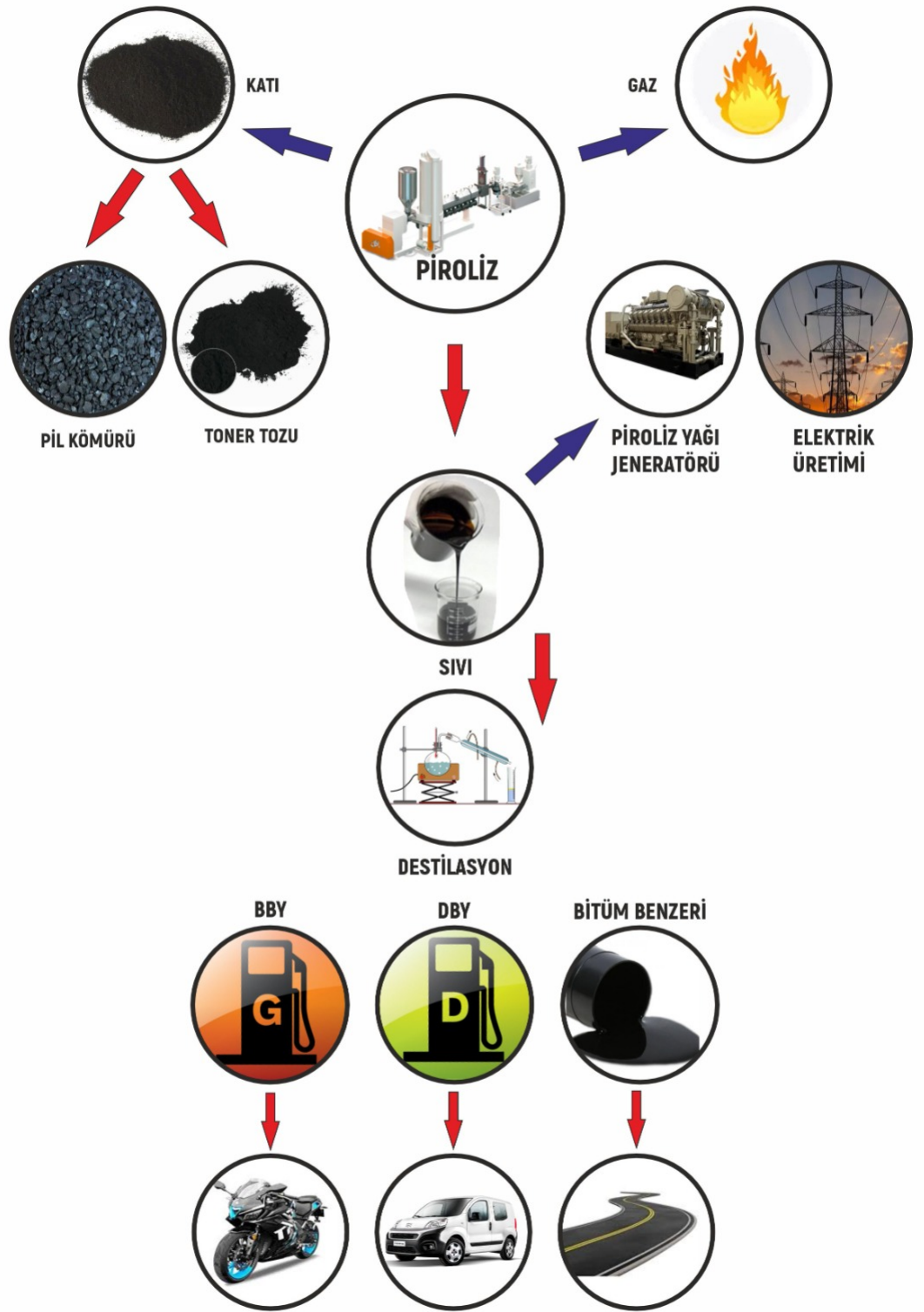
Bu tür proselerin sanayiye uygulabilirliliği noktasında teşvik ve yatırımların yapılması halinde, çevre için tam bir felaket olan atık araç lastiklerinin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi ve ekonomiye kazandırılması çok büyük önem arz etmektedir. LASDER in verilerine göre ülkemizde 2015 yılında 320 000 ton lastik satılmıştır. Geçen yıllarda açığa çıkan atık lastiklerde düşünüldüğünde milyonlarca ton atık lastik değil, milyonlarca ton alternatif enerji kaynağımız çöp olarak beklemektedir.

Düzenli bir geri dönüşüm planı ve devlet politikası ile bu alternatif enerji kaynakları değerlendirilip, enerjide dışa bağımlılığımızın %80 seviyelerini bulduğu bu zamanda bir an önce enerjiye çevrilmesi gerekmektedir.





Şekil 5.1. Atık Lastik Geri Dönüşümü Akış Şeması



Şekil 5.2. Atık Lastik Piroлиз Ürünleri Kullanım Alanları Akış Şeması

KAYNAKLAR

- Abdallah, R., Juaidi, A., Assad, M., Salameh, T., Agugliaro, F. M., 2020, Energy Recovery from Waste Tires Using Pyrolysis, Palestine as Case of Study, *Energies*, 13(7), 1817.
- Altın, V., 2007, 4.Nesil Nükleer Santraller, *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi*, 15-17.
- Arıcı, F., 2013, Yenilenebilir enerji Kaynakları ve Termal enerji Kaynaklarından Yararlanma, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü*, 39-55.
- Ambalaj Bülteni, 2020, Ambalaj Ve Ambalaj Atıkları İstatistikleri (2020) [online], Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı web sitesi, <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/ambalajbulten-2020-20220226105845.pdf> [Ziyaret Tarihi: 31 Mart 2022]
- Andaç, İ., 2022, Atık Lastik Pirolizinden Elde Edilen Pirolitik Yağın Endüstriyel Kullanımı Açısından Kalitesinin Belirlenmesi Ve Arttırılmasına Dair Metotların Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 36-46.
- Angın, D., 1999, Kolza (Rape Seed) Tohumundan Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 78-85.
- Ateş, H., A., 2019, Katı Oksit Yakıt Pillerinde Akım Toplayıcıya Yapılan Ön İşlemlerin Cam Seramik Contaların Ara Yüzey Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya*, 11-21.
- Ayanoglu, A., Yumrutaş, R., 2016, Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels, *Energy Convers. Manag.*, 111, 261–270.
- Baykara, Z.S., 2002, Sudan Hidrojen Üretimi ve Enerji Sektöründe Hidrojen, *I. Ulusal Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz 2002, Ankara*.
- Baykara, Z.S., 2005, Hydrogen as fuel: a critical technology *International Journal Of Hydrogen Energy*, 30, 545-553.
- Beşerbergil, B., 2009, Petrokimya Teknolojisi, *Ege Üniversitesi Basım Evi ,Bornova İzmir*, 35-45.
- Bıyıklıoğlu, A., 2003, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3), 523-542.
- Bridgwater, T., 2006, Biomass for energy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1755-1768.
- Campuzano, F., Jameel, A.G.A., Zhang, W., Emwas, A.H., Agudelo, A.F., Martinez, J.D., Sarathy, S.M., 2021, On the distillation of waste tire pyrolysis oil: A structural characterization of the derived fractions , *Fuel*, 290 ,120041.

- Czajczynska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyzynska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., Jouhara, H., 2017, Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector, *Thermal Science and Enineering Progress*, 3, 171–197
- Çataklı, T., Ergüder, T.,H., 2019, Biyo-devulkanizasyon: Atık Lastik Yönetiminde Çevre Dostu Bir Yaklaşım, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2(1), 20-34.
- Çavuşoğlu, A., 2006, Yakıt Pilleri ve kullanım Alanları, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 18-27.
- Çınar, M.A., Toros, H., 2008, Güneş Enerjisinin Odaklı Kollektör ile Toplanıp Yeraltında Depolama Sistemi, *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008*, İstanbul, 434.
- Dale, S., 2022, bp Statistical Review of World Energy, [online], 71, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf> [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2022]
- Demirbaş, A., 2003, Biodiesel fuels from vegetabl oils via catalytic and nonsupercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* 44(13): 2093-2109.
- Demirbaş, A., 2004, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72: 243-248.
- Demirbaş, A., 2005b, Pyrolysis of Ground beech wood in irregular heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73: 39-43.
- Deviren, H., İlkılıç, C., Aydın, S., 2017, Biyogaz Üretiminde Kullanılabilen Materyaller ve Biyogazın Kullanım Alanları, *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7(2), 2, 81-85.
- Díez, C., Martínez, O., Calvo, L. F., Cara, J., Moran, A., 2004, Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered, *Waste Management*, 24(5), 463-469.
- DOÇEV, Doğa ve Çevre Vakfı web sitesi, [online], Ürünlerin Doğada Yok Oluş Süreleri Afişi, <https://www.docev.org.tr/urunlerin-dogada-yok-olus-sureleri-afisi/> [Ziyaret Tarihi:15 Aralık 2022].
- Dogan, O., Ozdalyan, B., Dortboluk, C., Candan, S., Cancan, E., 2009, Atık taşıt tekerleğinden türetilen yakıtın dizel motor performansına ve emisyonlara etkisi, 5. *Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu-2009*, Karabük.
- Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, 2022, DSİ 2022 Yılı Yıllık Faaliyet Raporu, *DSİ 2022*, 48-49.
- DPT, 1992, Jeotermal Enerji, Alımcı BYKP ÖİK Raporu, Ankara.
- DTP, 1996, Jeotermal Enerji, 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.

DTP, 1996, Kömür, 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.

Dwivedi, C., Manjare, S., Rajan, S.K., 2020, Recycling of waste tire by pyrolysis to recover carbon black: Alternative & environment-friendly reinforcing filler for natural rubber compounds, *Composites Part B* 200, 108346.

Elder, 2022, 2022 Yılı Cumhurbaşkanlığı Yıllık Programı Enerji Sektörü Özet Raporu, *Elder* 2022, 1-3.

Eral, M., 1998, Tübitak TTGV Bilim Teknoloji Sanayi Tartışmaları Platformu, *Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu Ankara*, 87-100.

Gül, E., K., 2006, Hidrojenin İçten Yanmalı Motorlarda Yakıt Olarak Kullanılması ve Performansa Etkileri, Y.Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 55-58.

Gueymard, C. A., 2018, A reevaluation of the solar constant based on a 42-year total solar irradiance time series and a reconciliation of spaceborne observations, *Solar Energy*, 168, 2-9.

Göksal, F.P., 2022, An economic analysis of scrap tire pyrolysis, potential and new opportunities, *Heliyon*, 8(11), 11669.

Hatipoğlu, A., 2004, Güneş Enerjisi İle Hidrojen Üretimi , Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 34-35.

Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanciulescu, M., & Liu, D., 2001, Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 813- 824.

IAEA 2022, International Atomic Energy Agency 2022, <https://pris.iaea.org/PRIS/CountryStatistics/CountryDetails.aspx?current=US>, [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2022].

İsmiç, B., 2015, Gelişmekte Olan Ülkelerde Elektrik Tüketimi, Ekonomik Büyüme ve Nüfus İlişkisi, Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, Cilt 5, Sayı 1, s.259-274.

İlarslan, K., 2021, Gelişmekte Olan Ülkelerde Yenilenebilir Enerji Yatırımlarının Finansal Belirleyicileri Üzerine Ekonometrik Bir Analiz, *Ekonomi, Politika Finans Araştırmaları Dergisi*, 6(Özel Sayı), 79-96.

İlkılıç, C., Aydın, H., 2011, Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Process Technology*, 92(5), 1129–1135.

Kademli, M., 2017, Hidrojen Teknolojisi Potansiyeli ve Geleceği, *Mesleki Bilimler Dergisi, MBD* 2017, 6(2), 106-110.

- Kar, Y., 2008, Çörekotu (*Nigella Sativa* L.) Tohumunun Doğal Antioksidan Ve Alternatif Enerji Kaynağı Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 21-23.
- Kar, Y., Sen, N., 2008, Mısır Bitkisi Tarımsal Atığından Elde Edilen Bio-oilin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *Blacksea International Environmental Symposium Giresun/Turkey-2008*, 201-209.
- Kalra, P., Garg, R., Kumar, A., 2013, Solid Oxide Fuel Cell A Future Source of Power and Heat Generation, *Materials Science Forum*, 757, 217- 241.
- Katarzyna, J., Paweł, K., Wojciech, K., Witold M., L., 2020, Waste Tyres Pyrolysis for Obtaining Limonene, *Materials*, 13, 1359.
- Karagöz, M., Ağbulut, U., Sarıdemir, S., 2020, Waste to energy: Production of waste tire pyrolysis oil and comprehensive analysis of its usability in diesel engines, *Fuel*, 275, 117844.
- Koca, D., Yoldaş, Y., 2022, 200-2020 Yılları Arasında Türkiye’de Uygulanan Kamusal Enerji Arz Güvenliği Politikaları, *Dumlupınar Üniversitesi İİBF Dergisi*, 10, 5-6.
- Koç, E., Kaya, K., 2015, “Enerji Kaynakları Yenilenebilir Enerji Durumu, *Mühendis ve Makina*, 56 (668), 36-47.
- Lorasokkay, M.,A., 2014, Piroliz Yöntemi Kullanılarak Sıvılaştırılmış Atık Lastikle Modifiye Edilen Bitümlü Karışımların Mühendislik Özellikleri, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J. 2010, Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor, *Fuel*, 89, 1946–1952.
- MEB, 2011, Kimya Teknolojisi Karbon Karaları ve Testleri, Milli Eğitim Bakanlığı 524KI0246, 8-10.
- Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., 2008, Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using Distilled Tyre pyrolysis oil-diesel blends. *Fuel Process Technology*, 89, 152-159.
- Mia, M., Islam, A., Rubel, R.I., Islam, M.R., 2017, Fractional Distillation and Characterization of Tire Derived Pyrolysis Oil, *International Journal Of Engineering Technologies-IJET* Makhan Mia et al., 3,1.
- Martinez, J.D., Campuzano, F., Cardona-Uribe, N., Arenas, C.N., MunozLopera, D., 2020, Waste tire valorization by intermediate pyrolysis using a continuous twin-auger reactor: Operational features, *Waste Management*, 113, 404–412.
- Öcal, M., Gökner, G., Gök, M.Ş., 2018, ETİ Maden Terim Sözlüğü, [online], https://www.etimaden.gov.tr/storage/uploads/2018/01/eti_maden_terim_wozlugu.pdf, [Ziyaret Tarihi: 13 Şubat 2023].
- Rifkin, J., 2002, The Hydrogen Economy, The next great economic revolution, *Springer*, 116.

- Ruwona, W., Danha, G., Muzenda, E., 2019, A Review on Material and Energy Recovery from Waste Tyres, *Procedia Manufacturing*, 35, 216–222.
- Sagar, M., Nibedita, K., Manohar, N., Raj Kumar, K., Suchismita, S., Pradnyesh, A., Babul Reddy, A., Rotimi Sadiku, E., Gupta, U.N., Lachit, P., Jayaramudu, J., 2018, A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber, *Waste Management*, 74, 110-122
- Stout, B.A., 1983, Biomass energy profiles, *FAO Agricultural Services, Bulletin*, 54.
- Sathiskumar, C., Karthikeyan, S., 2019, Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products –a review, *Sustainable Materials and Technologies* 22, e00125
- Stefano, F., Maurizia, S., Monica, P., Sandra, V., 2014, Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine, *Fuel*, 116, 399-408
- Silitonga, A.S., Atabani, A.E., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Badruddin, I., Mekhilef, S., 2011, A review on prospect of jatropha curcas for biodiesel in Indonesia, *Renewable and Sustainable Energy*, 15(8) 3733-3756.
- Schuck, S., 2006, Biomass as an energy source, *International Journal of Environmental Studies* 63(6), 823-835.
- Tamzok, N., 2012, Kömürün Geleceği, [online], Maden Mühendisleri Odası, https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ac32466c0066050_ek.pdf?tipi=23&turu=X&sube=0, [Ziyaret Tarihi: 25 Şubat 2023]
- Tıprıdamaz, S., 2016, Atık Taşıt Lastiklerinden Elde edilen Piroлиз Ürünlerinin Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 89-98.
- Toka, B., 2008, Jeotermal Enerji, [online], Maden Mühendisleri Odası, https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/20ad4d76fe97759_ek.pdf, [Ziyaret Tarihi: 13 Aralık 2022].
- Toklu, E., 2013, Overview of potential and utilization of renewable energy sources in Turkey, *Renewable Energy*, 50, 456-463.
- TÜİK, 2020, Atık İstatistikleri 2020, [online], Türkiye İstatistik Kurumu web sayfası, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Atik-Istatistikleri-2020-37198#:~:text=At%C4%B1k%20bertaraf%20ve%20geri%20kazan%C4%B1m%20tesislerinde%20i%C5%9Flenen%20127%2C4%20milyon,m3%20olarak%20tespit%20edildi.>, [Ziyaret Tarihi: 13 Aralık 2022].
- Türkiye Taş Kömürü Kurumu, 2020, 2019 Yılı Taş Kömürü Sektör Raporu, *TTK-Mayıs 2020*, [online], <http://taskomuru.net/tr/whiseezu/2020/05/2019sektorraporu.pdf>, 24-25 [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2022].
- TÜREB 2021, Türkiye Rüzgar Enerjisi İstatistik Raporu, TÜREB Ocak 2021, <https://tureb.com.tr/yayin/turkiye-ruzgar-enerjisi-istatistik-raporu-ocak-2021/139>, [Ziyaret Tarihi: 20 Ocak 2022].

- Uçkun, A., 2015, Arz Güvenliği ve İklim Değişikliği Açısından Nükleer Enerji Bir Zorunluluk Mudur?, *Enerji Ve Diplomasi Dergisi*, 4, 46-71.
- Xu, C., Qingfeng C., Shujuan, L., Zihao, L., Haiping, Y., Yingquan, C., Xianhua, W., Jingai, S., Hanping, C., 2019, Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield, *Fuel Processing Technology*, 196, 106180.
- Xu, J., Yu, J., He, W., Huang, J., Xu, J., Li, G., 2021, Recovery of carbon black from waste tire in continuous commercial rotary kiln pyrolysis reactor, *Science of the Total Environment*, 772 , 145507
- Zabaniotou, A. A., Stavropoulos, G., 2003, Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 70(2), 711-722.

