

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**BİTÜMLİ ŞİST-PLASTİK KARIŞIMLARI
PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Cevahir BOZOĞLU

Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı

Bölüm Kodu: 615.01.00

Sunum Tarihi: 12.08.2008

Birinci Danışman: Prof.Dr. Jale Yanık

İkinci Danışman: Öğr. Gör. Dr.Tamer Karayıldırım

Bornova - İZMİR

Cevahir BOZOĞLU tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Bitümlü şist plastik karışımları piroliz ürünlerinin değerlendirilmesi” adlı bu çalışma, “Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin 12’inci madde (c) ve (b) bentleri ve Enstitü Yönergesi’nin ilgili hükümleri dikkate alınarak tarafımızdan değerlendirilmiş olup yapılan sözlü savunma sınavında oyile.....bulunmuştur. Bu nedenle Cevahir BOZOĞLU’nun sunduğu metnin yüksek lisans tezi olarak kabulüne oy.....ile karar verilmiştir.

....../....../2008

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Jale YANIK

Raportör Üye:

Üye :

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../.....gün vesayılı kararı ile onaylanmıştır.

Süleyman BORUZANLI
Enstitü Sekreteri

Prof. Dr. Emür HENDEN
Enstitü Müdürü

ÖZET**BITÜMLİ ŞİST-PLASTİK KARIŞIMLARI PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

BOZOĞLU, Cevahir

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Bilimleri Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof.Dr. Jale YANIK

Öğr. Gör. Dr.Tamer KARAYILDIRIM

Ağustos 2008, 96 Sayfa

Çalışmada farklı oranlardaki bitümlü şist-plastik karışımlarının pirolizi yapılmıştır. Karışımlardaki plastik oranının piroliz ürün dağılımı ve ürünlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ele geçen sıvı ve katı piroliz ürününün kullanım alanları araştırılmıştır. Piroliz sonucu oluşan karbonca zengin katı bakiyelerden fiziksel aktivasyon işlemleri ile aktif karbon üretimi ve bu aktif karbonların, atık su arıtımında kullanılabilirliği açısından Cr(VI), fenol ve metilen mavisini adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Sıvı ürünün kromatografik yöntemlerle yapısı aydınlatılarak yakıt ve / veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliği çalışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Piroliz, Bitümlü Şist, Plastik.

ABSTRACT

**UTILIZATION OF PRODUCTS OBTAINED FROM
COPYROLSİS OF OİL SHALE AND PLASTİC**

BOZOĞLU, Cevahir

MSC in Environmental Science

Supervisor: Prof.Dr. Jale YANIK

Dr. Tamer KARAYILDIRIM

August 2008,96 Pages

Copyrolysis of oil shale with different amount of plastic were carried out. The effect of the ratio of polymer in the blend on the distribution and properties of products from pyrolysis were investigated. The utilizations of liquid and solid pyrolysis products were searched. Production of activated carbon from pyrolysis char by physical activation was carried out. The adsorptions of Cr(VI), phenol and methylene blue on the activated carbons obtained were studied. Liquid products was analyzed by chromatographic method to investigate the use ability as fuel or/and feedstock.

Keywords: Pyrolysis, Oil shale, Plastic.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada danışmanım, Profesör Jale Yanık' a, bana yardımlarını esirgemediği, yol gösterdiği, deneyimlerini ve hoşgörüsünü her zaman benimle paylaştığı için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Doktor Tamer Karayıldırım' a teşekkür ederim.

Aileme her türlü yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Cevahir BOZOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	IX
TABLolar DİZİNİ	XIV
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ	1
1.1. Bitümlü Şist	2
1.2. Bitümlü Şistin Dünya’da ve Türkiye’de Rezervleri	4
1.3. Bitümlü Şistlerin Değerlendirilmesi	7
1.3.1. Piroliz Yöntemleri ile Sıvılaştırma	9
1.3.2. Bitümlü Şistlerin Ekstraksiyonu	12
1.4. Plastik	12
1.4.1. Polietilen	13
1.4.2. Plastik Atıkların Değerlendirilmesi	15
1.4.2.1. Atık Plastiklerin Geri Kazanımı	17
1.5. Piroliz	19
1.6. Aktif Karbon	20
1.7. Aktivasyon	23

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

1.8. Adsorpsiyon	25
1.8.1 Adsorpsiyon İzotermi	27
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	31
2.1. Bitümlü Şistlerle Yapılan Çalışmalar	31
2.2. Plastiklerle Yapılan Çalışmalar	35
2.3. Plastik ve Kömür veya Bitümlü Şist Karışımlarıyla İlgili Çalışmalar	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Materyal	41
3.1.1. Hammadde	41
3.1.1.1. Alçak Yoğunluk Polietilen	41
3.1.1.2. Göynük Bitümlü Şist	41
3.1.2. Kimyasallar	42
3.2. Yöntem	43
3.2.1. Piroliz İşlemi	43
3.2.2. CO ₂ ile Fiziksel Aktivasyon	45
3.2.3. Sıvı Ürün Karakterizasyonu	46
3.2.4 Kül Tayini	47
3.2.5 Sabit Karbon ve Uçucu Madde Tayini	49
3.2.6 Nem Tayini	50

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2.7 Boehm Titrasyonu	50
3.2.8 İyot Sayısı Tayini	51
3.2.9 BET Yüzey Alanı Ölçümü	52
3.2.10 Elemental Analiz	52
3.2.11 Karl-Fischer Su Tayini	52
3.2.12 pH Tayini	53
3.2.13 SEM Tayini	53
3.2.14 TGA Tayini	54
3.2.15 FT-IR Analizi	55
3.2.16. Gaz Analizi	55
3.2.17 Adsorpsiyon Ölçümü	57
3.2.17.1 Çözeltilerin Hazırlanması	58
3.2.17.2 Standart Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması.....	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	62
4.1 Termogravimetri Analiz Sonuçları	62
4.2. Piroliz Verimi	62
4.3 Elde Edilen Piroliz Katranının Özellikleri	65
4.4. Elde Edilen Piroliz Gazının Özellikleri	68
4.5. Elde Edilen Piroliz Kokunun Özellikleri	69

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.6. Piroliz Kokunun Fiziksel Aktivasyonu	70
4.7. Ham ve Aktif Karbonun Özellikleri	72
4.8. Adsorpsiyon Kapasiteleri	76
4.8.1. Fenol Adsorpsiyonu	77
4.8.2. Cr(VI) Adsorpsiyonu	80
4.8.3. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	87
5. SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR DİZİNİ	91
ÖZGEÇMİŞ	96

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dünya bitümlü şist rezervleri (10^6 ton)	5
1.2. Türkiye bitümlü şist rezervleri (1000ton)	6
3.1. Göynük bitümlü şistin özellikleri	42
3.2. Gaz ürünlerin analizi için GC'nin çalışma koşulları	56
4.1. Piroliz ürün dağılımları, % ağırlık.....	63
4.2. Piroliz katran kompozisyonu, % ağırlık.....	67
4.3 Piroliz katranının elemental analizi, %ağırlık	67
4.4. Piroliz sıvı ürünlerindeki su miktarları, %	68
4.5. Piroliz gazı bileşimi, %mol	69
4.6. Asitle yıkanmış ham kokun elemental analizi, %ağırlık.....	70
4.7. Piroliz koklarının kül içerikleri, %ağırlık	70
4.8. Ham kok ve aktif karbonların yüzey özellikleri	72
4.9. Ham kokların ve aktif karbonun yapısal özellikleri	73
4.10. Aktif karbon, fenol, Langmuir izoterm değerleri	79
4.11. Cr(VI),Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri.....	87
4.12. Aktif karbon, metilen mavisi, Langmuir izoterm değerleri.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bitümlü şist kerojeninin yapısı	3
1.2. Yer üstünde bitümlü şistin piroliz işlem basamakları	10
1.3. Yer altında bitümlü şistin piroliz işlem basamakları	11
3.1. Piroliz deney düzeneği	44
3.2. Piroliz ve fiziksel aktivasyon işlemi	48
3.3. Kolon kromatografisi	49
3.4. UV- spektrofotometre Cr(VI) ölçümü örneği	60
3.5. UV-spektrofotometre fenol ölçümü örneği	60
3.6. UV-spektrofotometrede metilen mavisi ölçümü örneği	61
3.7. Kalibrasyon grafiği örneği	61
4.1. Alçak yoğunluk polietilenin TG ve DTG eğrileri	64
4.2. Göynük bitümlü şistin TG ve DTG eğrileri	64
4.3. Piroliz koku, aktivasyon süresi-kütle kaybı grafiği	71
4.4. Ham kokun SEM görüntüsü	75
4.5. 12 saat aktive edilmiş karbonun SEM görüntüsü	75
4.6. Aktif karbonun ve ham kokların IR spektrumları	76
4.7. Ham koklar için %fenol giderim-zaman adsorpsiyon grafiği	78
4.8. Aktif karbon için %fenol giderim-zaman adsorpsiyon grafiği	78
4.9. Aktif karbon, fenol-Langmuir izotermi	79
4.10. Yıkanmış ham kok, %Cr(VI)-zaman adsorpsiyon grafiği	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.11. Yıkanmamış ham kok, %Cr(VI)- zaman adsorpsiyon grafiği	82
4.12. Yıkanmış ham kok, % Cr(VI)-pH adsorpsiyon grafiği	82
4.13. Yıkanmamış ham kok, % Cr(VI)-pH adsorpsiyon grafiği	83
4.14. Yıkanmış ham kok, Cr(VI) üzerinde adsorpsiyon izotermi	83
4.15. Yıkanmamış ham kok, Cr(VI) üzerinde adsorpsiyon izotermi	84
4.16. Aktif karbon, Cr(VI) üzerinde adsorpsiyon izotermi	84
4.17. Yıkanmış ham kok, Cr(VI) adsorpsiyonu-Freundlich izotermi	85
4.18. Yıkanmış ham kok, Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi	85
4.19. Yıkanmamış kokun, Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi	86
4.20. Aktif karbonun, Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi	86
4.21. Aktif karbon, metilen mavisi-Langmuir izotermi	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

	<u>Açıklamalar</u>
kg	Kilogram
kCal	Kilokalori
g	Gram
K	Kelvin
mm	Milimetre
d	Yoğunluk
mL	Mililitre
dk	Dakika
M	Molarite
N	Normalite
µm	Mikronmetre
nm	Nanometre
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PETE	Polietilen tereftalat
PA	Polyamid
PVC	Polivinil Klorid
PC	Polikarbonat
ABS	Akrilonitril butadien stiren
PVDC	Poliviniliden klorid

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

	<u>Açıklamalar</u>
AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen
BET	Branuer, Emmett, Teller
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MW	Moleküler Kütle
NaOH	Sodyum Hidroksit
K ₂ Cr ₂ O ₇	Potasyum dikromat
GŞ	Göynük şist
AgNO ₃	Gümüş nitrat
Cl ⁻	Klor iyonu
C	Karbon
H	Hidrojen
N	Azot
S	Kükürt
TG	Termogravimetrik
DTG	Diferansiyel termogravimetrik
FT-IR	Fotoakustik IR Spektroskopisi
GC	Gaz kromatografi
Cr	Krom
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi

1.GİRİŞ

Günümüzün en önemli materyali olan plastiklerin kullanımı sürekli artmaktadır. Bu artışa paralel olarak da plastik atıkların yok edilme problemi ciddi boyutlara ulaşmıştır. Günümüzde gömme ve yakma işlemleriyle yok edilen plastik atıkların, yarattıkları çevresel sorunlardan dolayı gömme ve yakma işlemleri gelecek için kabul edilebilir bir yok etme yöntemi olmayacaktır. Hali hazırda Avrupa Birliği Çevre Yönetmelikleri'ne göre bu yöntemler sınırlandırılmıştır. Plastiklerin yok edilmesi için uygulanabilecek çevre dostu yöntemlerden biri de termokimyasal işlemlerdir. Termokimyasal işlemlerden biri olan piroliz ise uygulanabilirlik açısından en avantajlı yöntemdir. Bu yöntemle plastik atıkların enerji ve kimyasal hammaddelere dönüşümü sağlanır. Piroliz işlemi tüm katı karbonlu maddeler için uygun olduğundan, plastik atıkların fosil yakıtlarla beraber pirolizi yapılabilir. Bitümlü şistler, yüksek molekül ağırlıklı organik polimer kompleksi (kerojen) içeren tortul kayaçlardır. Ülkemizde linyitten sonra ikinci büyük fosil yakıt rezervimizdir. Yakıt değerlerinin düşük olması nedeniyle ancak çıkarıldıkları bölgede tüketilmektedir.

Çalışmada yakıt değeri düşük bir fosil yakıt ile yok edilme probleminden dolayı büyük çevre kirliliğine neden plastiklerin beraber işlenerek enerji ve hammadde kaynaklarına dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Tezde kullanılan bitümlü şist, (Göynük-Himmetoğlu bölgesinden temin edilen) 2,5 milyar tonluk bir rezerve sahip olup, ülkemizin en büyük bitümlü şist rezervidir. Öte yandan plastik malzeme

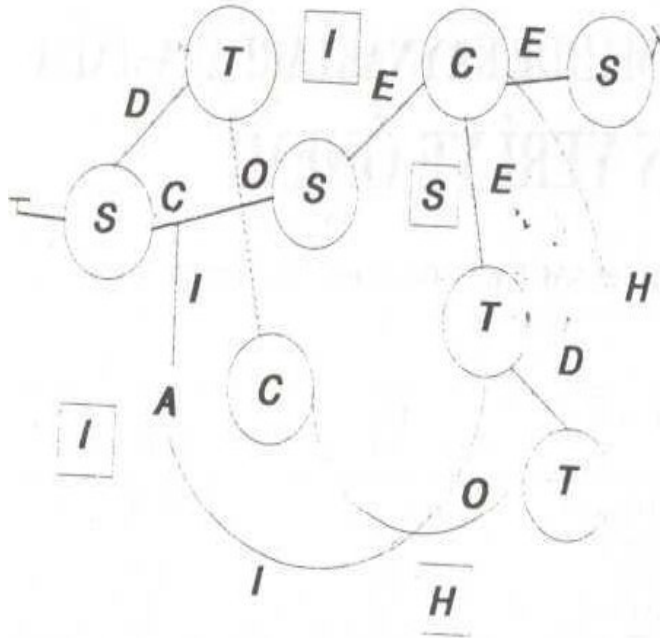
olarak denenen polietilen en yaygın kullanılan ve çok kısa sürede atığa karışan polimer tipleridir. Bunların beraber piroliziyle elde edilecek olan sıvı ürün, petrol rafinasyon işlemlerinde uygulanan dönüşüm prosesleriyle (hidrojenasyon gibi) motorin veya ısıtma yakıtlarına dönüştürülebileceği gibi, buhar parçalama işlemleriyle petrokimyasal hammaddelere dönüştürülebilir.

Sonuç olarak, çevresel bir sorun çözümlenirken bir katma değerde sağlanacaktır.

1.1. Bitümlü Şist

Bitümlü şistler tortul inorganik kalıntılardan oluşur. Bu inorganik maddeler kerojen adı verilen organik maddeleri içerirler(*Ballice et al., 1995*). Kerojenler üç boyutlu, çapraz bağ yapısına sahip ve büyük molekülü maddelerdir. Bitki ve hayvan kalıntılarının kara, deniz ve göllerde birikimi, bu kalıntıların farklı jeolojik periyotlar ve kimyasal süreçler geçirmesi sonucu oluşan bu maddelerin çok az bir kısmı organik çözgenlerde çözünebilmektedir. Şist petrolü ise bu kayalardan ancak termal ve kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedir. Bitümlü şist oluşumunu sağlayacak başlangıç maddelerinin türü ve bu maddelerin geçirdiği evreler, meydana gelecek şistin renk, şist petrolü verimi gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Organik yapıda büyük oranda liptinit maseralleri bulunmakta, bu durum ise bitümlü şist oluşumunu sağlayan karasal, bitkiler, deniz ve göllerde yaşayan organizmaların lipit bakımından zengin olmalarından kaynaklanmaktadır. Kömürün yapısında

bulunan vitrinit ve inertinit türü maseraller ise yapıda bitümlü şistlerin tipine bağlı olarak farklı oranlarda bulunabilmektedir. Bitümlü şist kerojeninin yapısının aydınlatılması yönünde çok farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda organik yapıyı oluşturan kerojenin, izoprenoid, steroid, terpenoid ve karotenoid gibi bazı temel grupların disülfid, eter, ester, alkadien ve heterosiklik köprülerle bağlanması sonucu oluştuğu belirlenmiştir.



Daireler: Kerojenin temel yapıları

Kareler: Kerojen yapısı içinde bulunan moleküller

I: İzoprenoid, **S:** Steroid, **T:** Terpenoid, **C:** Karatenoid

Köprüler: Disülfid, Eter, Ester, Heterosiklik, Alkadien

D: Disülfid, **O:** Eter, **E:** Ester, **H:** Heterosiklik, **A:** Alkadien

Seki I.1. Bitümlü şist kerojeninin yapısı (Ballice et al., 1995)

Bitümlü şistlerin petrografik sınıflandırılması, yapıdaki liptinit yoğunluğu ve tipine bağlı olarak yapılmaktadır. Liptinit yoğunluğuna bağlı olarak iki grup bitümlü şistin varlığından söz edilir. Birinci grup bitümlü şistlerde büyük oranda liptinit maserali bulunmaktadır. Türkiye'de bulunan ve oldukça büyük rezerve sahip olan Göynük, Beypazarı bitümlü şistleri bu gruptandır. Liptinit tipine bağlı olarak sınıflandırmaya Channel kömürü ve lamosite örnek olarak verilebilir. Channel kömürü kahverengiden siyaha değişen renktedir. Yapısında resinit, cutinite, sporinit ve suberinit türü liptinit esaslı maseraller içermektedir. Karasal kalın damarlı bitkiler bu şist tipinin temel yapısını oluşturmaktadır. Lamosite ise açık kahverengiden koyu kahverengiye değişen renklerde olup lamalginit türü liptinit maserali içerirler. Deniz ve göl yosunları, planktonlar bu tipin temel kaynağı olarak belirtilmektedir.

1.2. Bitümlü Şistin Dünya’da ve Türkiye’de Rezervleri

Bitümlü şistler, yeryüzünün çeşitli bölgelerinde yaygın olarak bulunmaktadır. Amerika'nın doğusundaki Devonian-Mississippian'de bulunan bitümlü şistler, 647.000 km²'lik bir alana yayılmış olup mevcut rezervler içinde en büyük paya sahiptir. Bitümlü şistlerin ülkelere göre rezerv durumları Tablo1.1'de verilmiştir(*Ballice., 1995*).

Tablo 1.1. Dünya bitümlü şist rezervleri (10⁶ ton)

Ülkeler	Mevcut	Çıkarılabilir	Petrol oranı(kg/ton)
Brezilya	965	352	70
İsrail	11000	700	63
Ürdün	44000	4000	100
Tayland	18000	807	45
Türkiye	842	227	40–50
A.B.D.	217000	-	547
Uruguay	825	40	50

Türkiye'de ise mevcut bitümlü şistin toplam rezervleri, linyit rezervlerinden sonra ikinci sırayı almaktadır. Bu yatakların rezerv durumuna göre dağılımında Göynük ve Seyitömer bitümlü şistleri en büyük paya sahiptir. Tablo 1.2'de Türkiye bitümlü şist yataklarının bölgelere göre dağılımı verilmektedir(*Gener, 2003*).

Tablo 1.2. Türkiye bitümlü şist rezervleri (1000ton)

SAHA ADI	GÖRÜNÜR	MUHTEMEL	İŞLETİLEBİLİR	TOPLAM
Ankara Beypazarı	327684	-	205970	327684
Balıkesir Burhaniye	-	15600	-	15600
Bolu Himmetoğlu	65968	-	-	65968
Bolu Mengen	-	50000	-	50000
Bolu Hatıldağ	78372	281587	-	359959
Kocaeli Bahçeçik	-	42000	-	42000
Kütahya Seyitömer	83320	38850	63292	122170
Niğde Ulukışla	-	130000	-	130000
Eskişehir Sarıcakaya	-	300000	-	300000
Çorum Dogurga	-	138000	-	138000
Amasya Çeltek	-	90000	-	90000
TOPLAM	555344	1086037	269262	1641381

1.3. Bitümlü Şistlerin Değerlendirilmesi

Bitümlü şist yatakları dünyanın her yerinde yaygın olarak bulunduklarından birçok ülkede bitümlü şistler değerli bir sıvı hidrokarbon ve enerji kaynağı olarak petrole bir alternatif kaynak olarak gösterilmektedir.

Bitümlü şistleri kömür gibi, termik santrallerde katı yakıt olarak kullanmak ya da, fırınlarda damıtma yoluyla bitümlü şistlerden petrol veya doğal gaz üretmek mümkündür. Bitümlü şist kaynakları kömürde olduğu gibi yakılarak değerlendirilememektedir. Çünkü şistin yakılması sırasında 450 °C'ye kadar ulaşan sıcaklıklarda organik yapısında hızlı bozunma ürünleri meydana gelmekte ve bu bozunma ürünleri yanmaya fırsat bulamadan yanma gazları ile birlikte çıkmaktadırlar. Yanma gazları içersinde bozunmaya uğramamış hidrokarbonlar vardır. Bu nedenle çevre kirliliğine sebep olabilecek bir kirlilik kaynağı olması açısından bitümlü şisti yakma ile değerlendirme uygun görülmemektedir.

Bitümlü şistlerin değerlendirilmesi için yapılan çalışmaların çoğunluğu ham petrol elde etme üzerinedir. Bitümlü şist içindeki petrol benzeri organik madde basit bir çözücü ekstraksiyonu ile çıkartılamaz. Ama kolaylıkla ısısal ayrıştırılabilir. Ayrışma sonucunda ürün olarak uçucu madde ve kok oluşur. Maksimum bozunma sıcaklığı, ürün karakterizasyonu, bozunma reaksiyon mekanizmasının tayini ve kerojen tipinin ürünler üzerine etkisini incelemek için çeşitli bitümlü şistlerin pirolizi yaygın olarak çalışılmıştır. Günümüzde, Çin, Rusya ve Estonya'

da bitümlü şistlerden elektrik enerjisi üretimi yanı sıra pirolizle petrol eşdeğeri yağ elde edilmektedir.

Bitümlü şistlerden petrol üretiminde genel prensip madencilik işlemleri ile şistin çıkarılması, kırılması ve yakılarak damıtılmasına dayanmaktadır. Elde edilen ürün içindeki azot, kükürt gibi safsızlıklar ilave rafineri işlemleri ile uzaklaştırılır. Bunların yanı sıra yerinde kazanım veya yeraltında damıtma adı verilen daha zor olan prosesler üzerinde de çalışmalar devam etmektedir.

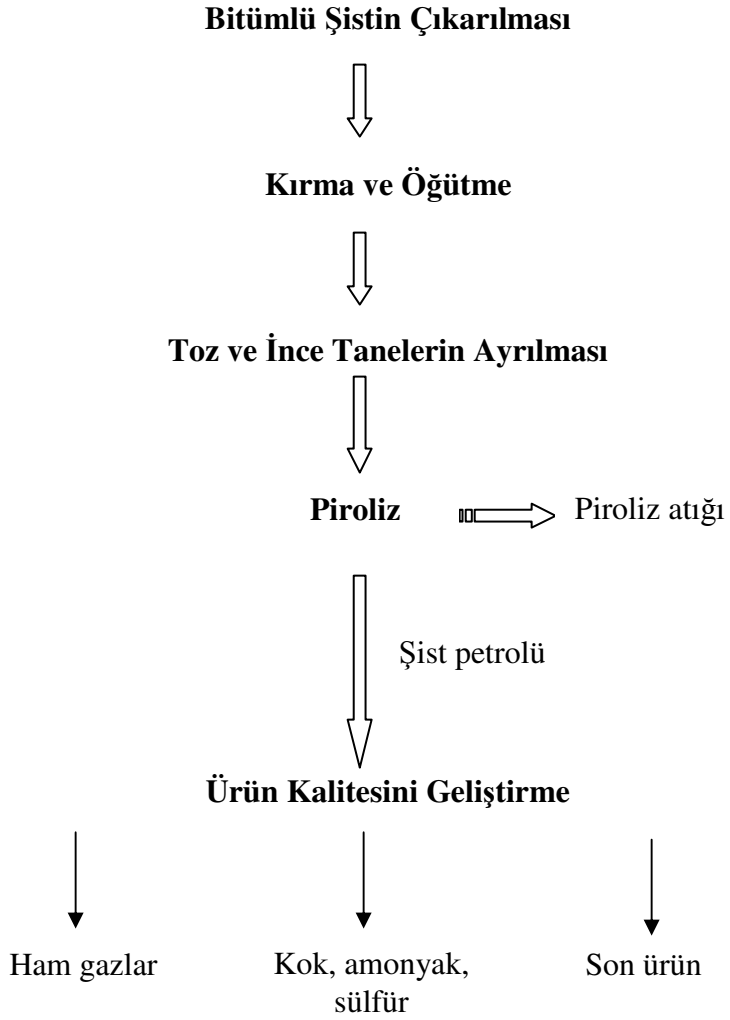
Türkiye'deki bitümlü şist rezervlerinin miktarları dikkate alındığında Türkiye ekonomisi için önemli bir değere sahip olduğu söylenebilir. Bitümlü şistteki kerojenin bozunmasının mekanizması ve hızı Türkiye'de, Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsü'nde sayısız araştırmanın konusu olmuştur. Ancak, Türkiye'deki bitümlü şistlerin kalorifik değerleri 1000 kCal/kg'a yakın veya daha düşüktür. Ayrıca kül oranları yüksektir. Bitümlü şist rezervlerin büyük bir bölümü yerin altında derinde olduğu için kapalı ocak işletme uygun görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı üretimleri durmuştur. Buna karşılık, petrol ve doğal gaz kaynaklarının fiyatları artmaya devam ettikçe, bitümlü şistlerden petrol ve doğal gaz üretimi kaçınılmaz olarak ekonomik hale getirilecektir.

1.3.1. Piroliz yöntemleri ile sıvılaştırma

Piroliz, karbonca zengin maddenin inert ortamda ısıtılma tabi tutularak sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Bitümlü şistlerin pirolizlenmesi hem yeraltında hem de yerüstünde gerçekleştirilebilir.

Yerüstünde yapılan piroliz işleminin temel basamakları Şekil 1.2. deki gibidir.

Isıtma işlemi direkt veya endirekt yöntemlerle yapılabilir. Direkt ısıtma yönteminde gerekli ısı, bir yakıtın yakılması sonucu sağlanır. Endirekt ısıtma yönteminde ise elde edilen ısı öncelikle bitümlü şistin bulunduğu reaktörün içindeki ısıtma malzemesini ısıtmak için kullanılır. Direkt veya endirekt ısıtmalı piroliz işlemi gazdan katıya veya katıdan katıya ısı aktarımı olacak şekilde yürütülebilmektedir. Gazdan katıya direkt ısı aktarımlı piroliz işleminde retorta besleme bitümlü şistle birlikte yakıtla yapılır. Piroliz sonucunda şist petrolü ve düşük kalorili gaz elde edilirken, retort bünyesinde katı tortu kalmaktadır. Gazdan katıya direkt olmayan ısı aktarımlı piroliz işleminde besleme ısının aktarıldığı sıcak gazlarla yapılır. Bu ısıtma gazları piroliz sonucunda oluşan orta kalorili gaz ürünlerden ayrılıp tekrar kullanılabilirler. Katıdan katıya endirekt ısı aktarımlı piroliz işleminde, besleme ısının aktarıldığı sıcak katı maddelerle yapılır. Bu işlem sonucunda da ürün olarak orta kalorili gaz elde edilmektedir.



Şekil 1.2. Yer üstünde bitümlü şistin piroliz işlem basamakları

Yer altında yapılan piroliz işlemi ile yer üstünde yapılan piroliz işlemi karşılaştırıldığında, yer üstü pirolizi sonucu oluşan ve çevre sorunu yaratan katı bakiyenin yer altı pirolizinde olmamasıdır. Bu yöntemin böyle bir avantajına karşılık bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bitümlü şist az geçirgen, gözeneksiz bir yapıya sahip olduğundan önce parçalanarak gözenekli hale getirilir. Bu da bu yöntemin işletme maliyetini yükseltmektedir. Diğer bir dezavantajı ise gaz akışının kontrol edilme güçlüğüdür. Bu güçlük, ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Yer altında yapılan piroliz işleminin temel basamakları Şekil 1.3. deki gibidir.



Şekil 1.3. Yer altında bitümlü şistin piroliz işlem basamakları

1.3. 2. Bitümlü şistlerin ekstraksiyonu

Bitümlü şistlerdeki organik yapı değişik çözücülerle kritik altı ve kritik üstü koşullarda bozundurularak, işlemin koşullarına bağlı farklı özellik ve farklı verimlerde şist petrolü üretilebilir. Ekstraksiyon öncesi bitümlü şistin yapısındaki inorganik kısım uzaklaştırılarak, organik yapının çözünme verimi artırılabilir. Ancak bu yöntemle bitümlü şistlerden sıvı hidrokarbonların üretimi temel araştırmalardan öteye gitmemiştir.

1.4. Plastik

Polimer malzemeler yüksek molekül ağırlıklı, uzun, zincirimsi bir yapı gösteren polimer moleküllerinden oluşur. Polimerleri malzeme olarak kullanabilmek için işlemek gereklidir ve polimerler genellikle tek başlarına (saf olarak) işlenemezler. Polimerler, içlerine çeşitli katkı ve dolgu maddeleri karıştırılarak (örneğin, boyar maddeler-güneş ışığına karşı korumak için bazı özel katkılar-kaydırıcılar-işleme kolaylığı sağlayan diğer katkılar) bir ön karışım hazırlanır. Bu karışıma; plastik işleme karışımı denir. Bu karışımlardan uygun yöntemlerle (eritme-kalıplama gibi) son şekli ile ürün malzeme elde edilir. Elde edilen şekillendirilmiş ürün, plastik olarak tanımlanır.

Plastikler, üretiminde kullanılan polimer tipine bağlı olarak çeşitli şekillerde adlandırılırlar. Yaygın olarak kullanılan bazı plastik türleri: Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polistiren (PS), Polietilen tereftalat (PETE), Polyamid (PA), Polyester, Polivinil Klorid (PVC), Polikarbonat (PC), Akrilonitril butadien stiren (ABS), Poliviniliden klorid (PVDC), Poliüretan.

1.4.1. Polietilen

1930’lu yıllarda İngiltere’de ICI Laboratuvarında çok yüksek basınç altında etilenin çok az oksijen yardımı ile polimerleştirilebilmesi başarılmıştır. İlk üretilen polietilen şimdi alçak yoğunluklu olarak adlandırılan tiptir. 2. Dünya Savaşında alçak yoğunluk polietilenin üretimi ticari olarak hızlanmış ve elektronik, elektrik nakli, paketleme, kalıplama ve film malzemesi olarak çok aranan bir hammadde olmuştur.

1950’ li yıllarda Ziegler-Natta adıyla anılan yeni bir katalizörün bulunması ile etilenin daha düşük basınçta polimerleştirilmesi ve yapısının daha düzenli olması sağlanmıştır. Bu gelişim sayesinde yüksek yoğunluk polietilen ve düz zincirli alçak yoğunluk polietilen üretimi mümkün olmuştur.

Günümüzde, Metalosen adı verilen katalizörlerin bulunmasıyla polietilen zincir boyu kontrolü çok kolaylaşmış ve hemen hemen eşit

uzunlukta zincirlerden oluşan polietilen elde edilmiştir. Bu durum özellikle ısıtılarak birleştirilen gıda ambalajlanmasında kullanılan filmlerin yapıştırma sürelerini kısaltmaktadır. Gelişmiş ülkelerde ticari olarak Metalosen ile polimer üretimi yeni başlamıştır.

Polietilenler, yoğunluklarına göre alçak yoğunluk polietilen (AYPE), yüksek yoğunluk polietilen (YYPE) olarak sınıflandırılırlar. Yüksek yoğunluk polietilen'in yoğunluğu $0,950-0,970 \text{ g.cm}^{-3}$ ve alçak yoğunluk polietilenin yoğunluğu $0,915-0,925 \text{ g.cm}^{-3}$ arasında farklılık gösterir.

Alçak yoğunluk polietilenin kullanım yerleri şunlardır;

- Film ekstrüzyonu (ağır hizmet torbaları, inşaat ve endüstriyel tatbikatlar için filmler, genel maksat ve teşhir paketlemeleri için filmler, sanayi tipi poşet).
- Boru ekstrüzyonu (muhtelif borular).
- Tel ve kablo kaplama (telefon, güç, yüksek sinyal ve frekans kabloları).
- Şişirme ile kalıplama (deterjan şişeleri, büyük hacimli ve korozyif kimyasal maddeleri taşıma kapları, bidonlar, sıkılabilir tüpler).
- Enjeksiyon kalıplama (şişe ve kavanoz kapakları, küçük parçalar, oyuncaklar, mutfak eşyaları, kenetleme kapakları).

Yüksek yoğunluk polietilenin kullanım yerleri şunlardır;

- Enjeksiyon ile kalıplama (şişe ve meyve kasaları imalatında).
- Şişirme ile kalıplama (kimyasal maddeler için büyük hacimli kaplar, gaz yağı bidonları, büyük boy oyuncaklar, deterjan

şişeleri, küçük hacimli kaplar, taşımacılıkta büyük hacimli kaplar, su ve kimyasal maddeler için depolar).

- Ekstrüzyon ile boru imalatı (su dağıtımı, kanalizasyon, sulama dağıtım şebekelerine ait borular).
- Film ekstrüzyon (market torbaları, çöp torbaları, ağır hizmet torbaları, ince dayanıklı film).

1.4.2. Plastik atıkların değerlendirilmesi

Plastikleri günlük yaşantımızın bir parçası olarak her alanda kullanmaktayız. Ucuz olmaları, çok amaçlı kullanılabilmeleri, uzun ömürlü olmaları, çeşitli kimyasallara ve suya karşı dayanıklı olmaları, hafif olmaları, katı veya esnek bir yapıya sahip olabilmeleri, seri ve kolay üretilbilir olmaları, elektrik iletkenliklerinin hiç olmaması, ısı iletkenliklerinin çok düşük seviyede olması, nem tutmamaları, kolay şekillendirilebilir ve renklendirilebilir olmaları gibi birçok özelliğe sahip olmalarından dolayı gün geçtikçe plastik tüketiminin sürekli artışı söz konusudur.

Kullanım alanlarıyla birlikte tüketim miktarları da aynı hızla artan plastikler beraberlerinde atık plastik problemini getirmişlerdir. Çünkü ihtiyaçlarımızı karşılamak için kullandığımız plastiklerin çoğu çok kısa sürede atığa karışmaktadır. Plastiklerin doğadaki bozunmaları çok uzun zaman almaktadır. Plastiğin bozunma sıcaklığının yüksek olması ayrıca ultra-viole ışınlarına ve tabiattaki bazı biyolojik olaylara karşı oldukça dayanıklı olmaları onların yıllar boyunca değişmeden kalmalarını sağlar.

Bununla beraber kullanılan plastiklerin yeniden kullanım oranları çok düşüktür. Bütün bu özellikler plastik atıkları önemli bir çevre kirleticisi yapmaktadır. Kullanım süresini dolduran plastikler, açık alanlarda biriktirildiklerinde 35–40 yıl gibi uzun süreli çevre kirliliklerini oluştururlar.

Plastik atıklar genel olarak proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak sınıflandırılırlar. Fabrikalarda, plastik ve plastik malzemelerinin üretimi esnasında veya sonrasında ortaya çıkan atıklar proses atıklarıdır. Genellikle bu atıklar temizdirler. Evsel atıklar, ambalaj atıklar, zirai atıklar, otomotiv atıklar, inşaat atıklar, elektrik ve elektronik atıklar içerisindeki plastik atıklarda kullanım sonrası atıkları teşkil eder.

Plastiklerin kullanımları sonrasında atık olarak yarattığı çevresel etkinin yanı sıra, üretimleri sırasında da hammadde ve enerji kaynağı olarak fosil yakıtları kullanmaları doğal kaynak tüketimi açısından da önemlidir. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında fosil yakıtlardan petrolün yıllık % 4'ü plastikler üretiminde hammadde kaynağı olarak, % 3-4'ü de plastiklerin üretimi için gerekli olan enerjiyi sağlamakta kullanılmaktadır(Öztürk, 2005).

Dünyada plastik atıkların % 35' i araziye gömülmekte, kalan kısmı ise yakılmaktadır(Öztürk, 2005). Bertaraf edilme şekilleri plastik atıkların çevresel etkilerini tartışılır hale getirmiş ve böylece bunların geri kazanım gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Atık plastiklerin geri kazanımları sayesinde üretimlerinde hammadde ve enerji kaynağı olarak kullanılan yenilemez fosil yakıtların tüketiminde, toprağa gömülen katı atık miktarında ve CO₂, NO_x ve SO₂ emisyonlarının salınımındaki azalma ile avantaj sağlanacaktır.

1.4.2.1. Atık plastiklerin geri kazanımı

Atık plastiklerin geri kazanımı başlıca üç başlıkta toplanabilir. Bunlar:

- a) Mekaniksel geri kazanım
- b) Enerji olarak geri kazanım
- c) Hammaddesel geri kazanım

a) Mekaniksel geri kazanım

Bu yöntemde atık plastiklerden elde edilen ürünlerin orijinal plastiklerden üretilen benzer ürünler olması amaçlanır. Elde edilen plastik malzeme atık malzemedен farklı kullanım alanı olan bir malzemedir (örneğin atık plastik şişeden plastik poşet üretimi gibi) ve saf polimerden üretilene göre daha düşük kalitededir. Genellikle olduğunca temiz ve aynı cins plastik atık olması gerekir. Mekaniksel geri kazanım, atıkları temizleme, mekanik işlemlerle boyutlarını ufaltma, katkı maddesi ilavesi (ve bazı formülasyonlar için orijinal plastiklerle karıştırma) ile yeniden işleme basamaklarını içerir. Mekanik kazanımda, kirli ve karışık atıkların işlenememesi önemli bir dezavantajdır.

b) Enerji olarak geri kazanım

Atık geri kazanımında en yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Plastik atıklar, diğer katı atıklarla beraber bir yanma tesisinde yakılarak enerji üretimi sağlanır. Bu yöntemin en önemli avantajı sınıflandırma ve temizleme işlemi gerektirmemesidir. Ancak atıkların yakılması sonucu zehirli gazlar çevreye salınmaktadır. İnsan sağlığına zararlı olduğu düşüncesiyle çevre konusuyla ilgili olan sivil toplum kuruluşlarının baskısı ve yeni kanunlardaki yerine getirilmesi istenilen yükümlülükler, plastik atık maddelerinin yakılarak geri kazanımı zorlaştırmakta ve tercih edilen bir yöntem olmaktan uzaklaşmaktadır.

c) Hammaddesel geri kazanım

Bu yöntemde, karışık plastikler termal ve/veya kimyasal işleminden geçirilerek yakıt veya çeşitli kimyasal hammaddelere dönüştürülür. Genel olarak gazlaştırma, hidrojenasyon, piroliz ve yüksek fırında indirgeme reaksiyonlarından herhangi biriyle geri kazanım gerçekleştirilir. Geri kazanımla katı, sıvı veya gaz ürünler elde edilmektedir. Diğer geri kazanım yöntemlerine göre minimum çevresel etkiye sahip olduğundan üzerinde en fazla çalışılan yöntemdir.

1.5. Piroliz

Piroliz, inert atmosferde ısı ile organik maddelerde kimyasal bozundurma işlemidir. Piroliz, tehlikeli organik maddeleri gaz ve sıvı ürünler ile sabit karbon ve kül içeren katı bakiyeye (kok) dönüştürür. Organik maddelerin pirolizi karbon monoksit, hidrojen, metan ve diğer hidrokarbonlar içeren yanabilir gazlar üretir. Sıvı ürünler yağ/katran ve su bakiyesinden oluşur. Piroliz genellikle atmosferik basınç altında ve 430 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşir. (<http://www.frtr.gov>).

Piroliz ürünlerinin miktarı ve kalitesi, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve süresine ve hammaddenin fiziksel haline yapısına bağlıdır.

Piroliz işleminde kullanılan hammadde türüne bağlı olarak farklı fraksiyonlara sahip sıvı ürün elde edilebilir. Sıvı ürün su ve katran fazından oluşmuştur. Su fazı suda çözünür alifatik ve aromatik bileşiklerin kompleks karışımları halinde bulunur. Katran fazı ise reçineler, orta molekül ağırlığındaki hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, aromatik bileşikler, aldehitler ve bu bileşiklerin kondensasyon ürünleri olan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşur. Elde edilen sıvı ürünler, yoğunluk, su içeriği, kül ve kükürt içeriği, karbon bakiye içeriği, viskozite, parlama noktası, kalorifik değeri, toplam asit değeri gibi özellikleri tespit edilerek değerlendirilir (Özçimen ve Karaosmanoğlu, 2004).

Piroliz işlemi sırasında H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2-C_4 parafin ve olefinler gibi gaz ürünlerde oluşur. Bu gaz ürünlerin veriminin artması için yüksek sıcaklıkta (700-900 °C) ve düşük ısıtma hızlı piroliz sistemleri uygulanabilir (*Yılmaz, O ., 2005*).

Piroliz ve gazlaştırma geleneksel yakma işlemine göre daha çok avantajları olan işlemlerdir. Bunlar (<http://www.foe.co.uk>):

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

1.6. Aktif Karbon

Aktifleştirilmiş karbon ve kısaca aktif karbon, ilk kez 1. Dünya savaşında gaz maskelerinde adsorplayıcı madde olarak kullanılması ile tanınmıştır. Fakat odunun bozundurulmasıyla elde edilen kömürün, çözellilerden farklı maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılması, on

beşinci yüzyıla kadar geriye gider. Bu özelliğin ilk ticari uygulaması ise, bir İngiliz şeker rafinerisinde odun kömürü filtrelerinin kullanılmaya başlandığı 1794 yılına kadar, mümkün olmamıştır. Kemik kömürü ise Figuer tarafından yaklaşık 1812 yılında keşfedilmiştir (*Shreve, 1975*).

Aktif karbonlar, geniş yüzey alanları, mikro gözenek yapıları, geniş adsorpsiyon etkileri ve kapasiteleri ve yüksek dereceli yüzey reaktiviteleri gibi özelliklerinden dolayı seçkin ve değerli adsorbantlardır. Bu maddeler, gıda endüstrisinde ve kimya sanayinde yaygın olarak saflaştırma, renk giderme, koku giderme, klor giderme, içme sularındaki toksinliği giderme, solvent kazanımı, hava saflaştırma, birçok gaz tutma ve temizleme uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca artan bir oranda hidro metalürjide altın, gümüş ve diğer inorganiklerin kazanımı ile evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında kullanılmaktadır. Tıpta belirli bakteriyel hastalıklarındaki kullanımı ise zaten bilinen bir konudur. Bu yüzden aktif karbonlar birçok ekonomik sektörün dikkatini çekmekle birlikte gıda üretimi, kimya, petrol, maden, nükleer, otomotiv vb. birçok sanayiye ilgilendiren bir kullanım alanına sahiptir (*Jankowska et al.,1991*).

Aktif karbon odun, kömür, turba, hindistan cevizi kabuğu, fındikkabuğu, kemik ve meyve çekirdekleri gibi karbonca zengin çok çeşitli materyallerden üretilebilirler. Şu anda da birçok yeni materyal aktif karbon üretiminde kullanılmak üzere araştırılmaktadır.

Teorik olarak yüksek karbon oranına sahip her türlü organik madde tutucu özellikleri artırılarak aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Pratikte ise, uzun depolama ömürlü, kullanım koşullarında özelliklerini muhafaza edecek kadar dayanıklı, düşük maliyetli olabilen ve yüksek kaliteli aktif ürün verebilme yeteneğindeki aktif karbon örnekleri düşük organik madde içerikli olabilmektedir. Aktif karbonun üretiminde kullanılan hammadde genel olarak elde edilen karbonun yüzey alanı ve gözenek dağılımı üzerinde geniş bir etkiye sahiptir. Bunun sonucu olarak değişik hammaddelerden üretilen aktif kömürlerin adsorplama kaliteleri de değişiklik gösterebilmektedir.

Aktif karbonlarda üç tip gözenek yapısı mevcuttur;

- a) **Mikro gözenek:** Aktif karbonun yüzey alanının en geniş kısmını oluşturan çapı 2nm' den küçük olan kanal ve gözeneklerdir.
- b) **Mezo gözenek:** Çapları 2–50 nm arasında değişen kanal ve gözeneklerdir.
- c) **Makro gözenek:** Çapları 50 nm'den büyük olan kanal ve gözeneklerdir.

Aktif karbonları kendi aralarında kıyaslarken toplam yüzey alanı, karbon yoğunluğu, tanecik boyut dağılımı ve adsorpsiyon kapasitesi gibi temel değerlere bakılır.

Aktif karbonun adsorbant etkinliği karbonun geniş yzey alanı, adsorpsiyon özelliği, gözenek boyutu ve yzey aktivitesi gibi özelliklerine bağlıdır.

Klasik aktif karbonların üretiminde iki ana basamak vardır: Hammaddenin 800°C'nin altında bir sıcaklıkta ve oksijensiz bir ortamda karbonizasyonu (piroliz) ve bu karbonize ürünün aktifleştirilmesi.

1.7. Aktivasyon

Aktivasyon işlemi organize olmamış karbonu uzaklaştırmak ve aktivasyon maddelerinin aromatik tabakalara etkinliğini sağlayarak piroliz sırasında meydana gelen gözeneklerin çapını genişletmek, miktarını artırmak ve yeni gözenekler oluşturmak gibi mikro gözenek yapıyı düzenleme için yapılır (*Jankowska et al., 1991*).

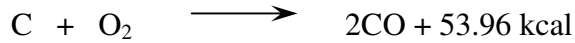
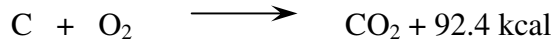
Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntemle yapılabilir.

Fiziksel aktivasyon;

Fiziksel aktivasyondan geçmiş bir karbonlu ürün (kok), moleküler boyutlarında daha gözenekli bir yapı ve daha geniş yzey alanına sahip olur. Kok genellikle 800 ve 1100 °C sıcaklık aralığında ve uygun oksitleme gazı örneğinin oksijen, buhar, karbon dioksit, hava veya bu gazların karışımı varlığında aktive edilir. Oksitleme ajanı karbonlu

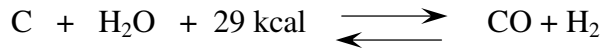
ürünün daha reaktif kısımlarını ayrıcalıklı bir şekilde yakar. Gazlaşmanın miktarı aktivasyon sıcaklığına ve oksitleme ajanının tipine bağlıdır (*Bansal, 1988*). Eğer karbonize edilmiş madde oksijen ile aktive edilirse aşağıdaki ekzotermik reaksiyonlar benzer şekilde gerçekleşir:

:

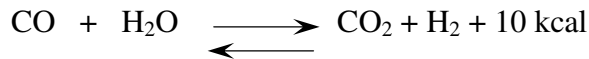


Ekzotermik reaksiyonların doğası gereği, şiddetli yanmış karbonlu ürün meydana gelir ve reaksiyonu kontrol etmek oldukça zordur. Reaksiyon oldukça agresif olduğundan yanma sadece gözenekler ile sınırlı kalmaz ayrıca taneciklerin yüzeyinde de olur ve büyük miktarda kütle kaybına neden olur. Bu yüzden oksijen fiziksel aktivasyonda nadiren kullanılır(*Bansal, 1998*).

Karbon dioksit veya buharın kullanıldığı aktivasyonlarda aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir:



Karbonla birlikte buharın reaksiyonu karbon yüzeyi tarafından katalizlenmiş ve aşağıda gösterilmiş su-gaz reaksiyonu ile aynı anda gerçekleşir. Bu olayın üzerinde mutlaka durulmalıdır.



Karbon dioksitle karbonun ve buharla karbonun endotermik reaksiyonlarının doğası gereği aktivasyon koşulları fırında daha kesin ve kolayca kontrol edilebilirdir. Buharla reaksiyon hızı H_2 ürünü tarafından yavaşlatılır. Karbon yüzeyinin aktif merkezinde kuvvetli bir şekilde adsorbe edildiğinden aktivasyon hızını düşürür. Karbon dioksitle aktivasyonda buharla karşılaştırıldığında daha az enerjik bir reaksiyon meydana gelir. Bu yüzden daha yüksek bir sıcaklık gereklidir. Endüstriyel uygulamalarda, flue gazı genellikle aktivasyon ajanı olarak tercih edilmektedir. Buharın belli miktarlarına ilave edilebilmektedir. Bu yüzden karbon dioksit ve buharın bir kombine aktivasyon olma zorunluluğu vardır (*Bansal, 1998*).

1.8. Adsorpsiyon

Sabit basınç altında veya sabit hacimde gaz veya buhar aktif katı ile reaksiyona girdiğinde gaz veya buhar molekülleri aktif katının yüzeyinde tutularak gaz hacmi küçülür veya gaz basıncı düşer. Böylece adsorpsiyon olayı gerçekleşmiş olur (*Tetik, Ş., 2001*).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesinden kaynaklanır. Katı ve sıvı molekülleri arasında etkileşim gerçekleşir. Bu etkileşim neticesinde katı yüzeyi sıvı molekülleri ile kaplanır (*Berkem, A.R., 1980*). Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayan ya da adsorban; adsorbe edilene de adsorplanan denilir (*Pekin, B., 1985*).

Adsorpsiyon kapasitesini aktif karbonun yüzey alanı, karbonun gözenek büyüklüğü, sıvı çözeltideki maddenin çözünürlüğü, pH ve sıcaklık gibi faktörler etkiler.

Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki metot uygulanabilir:

a) Fiziksel adsorpsiyon

Tutunan ve tutan arasında Van Der Waals adı verilen uzaktan zayıf etkileşimler vardır. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında yoğunlaşma entalpisiyle aynı olan bir enerji salınır. Bu enerji örgü titreşimleri halinde adsorplanarak ısı hareket halinde dağıtılır. Yüzey boyunca bir molekül çarpıp zıplama ile giderek enerjisini kaybeder ve sonunda bir yüzeye tutunma ile bağlanır.

b) Kimyasal adsorpsiyon

Molekül veya atom bir kovalent bağın oluşumuyla yüzeye yapışır ve adsorbanın yüzeyinde koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yer bulmaya çalışır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler ve sıcaklık arttıkça artar.

1.8.1 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta, denge derişimi veya denge basıncı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon gözenekliliği ve yüzey alanı adsorpsiyon izotermi ile oluşturulmasıyla anlaşılır. Adsorplanan maddenin izotermi genellikle bir eğridir. Bir adsorpsiyon süreci sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiği olan izotermi ile ifade edilebilir. Bilinen en yaygın adsorpsiyon izotermi; Freundlich, Langmuir ve BET (Branuer, Emmett, Teller) 'tir (*Atkins, P.W., 2001*).

a) Freundlich adsorpsiyon izotermi

Belli miktardaki adsorban tarafından adsorplanan gazın miktarı basınçla hızla artar, sonra katı yüzeyin gaz moleküllerle dolmasıyla daha yavaş artar. Bu değişim Freundlich izotermi olarak Freundlich tarafından önerilmiştir.

$$(q_e) = k_f (P)^{1/n} \quad (1.1)$$

$$(q_e) = k_f (C)^{1/n} \quad (1.2)$$

q_e : Adsorplanan gaz ve çözelti miktarı.

P: Adsorplanan gazın kısmi basıncı.

C: Adsorplanan çözeltinin derişimi.

k_f, n : Freundlich sabitleri.

Yukarıdaki her iki eşitliğin logaritması alınarak k_f ve n sabitleri bulunur.

$$\log(q_e) = \log k_f + 1/n \log (P) \quad (1.3)$$

$$\log(q_e) = \log k_f + 1/n \log (C) \quad (1.4)$$

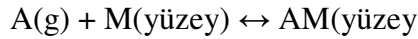
$\log(P)$ veya $\log(C)$ ‘ ye karşılık $\log(q_e)$ ’ nin grafiği çizildiğinde eğim n sabitini, kesim noktası da $\log k_f$ değerini verir.

b) Langmuir adsorpsiyon izotermi

Genellikle kimyasal adsorpsiyonda limit değerde bir doymuşluğa ulaşılır. Bu limit değer katı yüzeyin tamamını kaplayan adsorplanmış gaz veya çözeltinin bir mono moleküler tabaka oluşturmaya karşılık gelir. Irving Langmuir tarafından bu durum Langmuir izotermi ile ifade edilmiştir.

Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğu durumlarda geçerlidir. Adsorpsiyon yüksek basınç ve derişimde maksimuma ulaşır.

Dinamik denge aşağıdaki gibidir;



Langmuir İzotermi;

$$q_e = (q_{\max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (1.5)$$

Bu eşitlik doğrusal olarak;

$$1/q = 1/(K_L q_{\max}) (1/C_e) + 1/q_{\max} \quad (1.6)$$

q_e : Adsorplanan çözelti miktarı.

$q_{\max}$: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

C_e : Adsorbanla dengede olan sıvı faz derişimi (mg/L).

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti.

$1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerinin grafiğı çizildiğinde doğrunun eğimi $1/(K_L q_{\max})$ ve düşey kesim noktası $1/q_{\max}$ değerini verir (Finqueneisel G., 1998).

c) BET adsorpsiyon izotermi

Başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyonda yeni bir yüzey olarak davrandığında izoterm yüksek basınçlarda sonsuza gidecek şekilde büyüyebilir. S. Bruauer, P. Emmett ve E.Teller tarafından geliştirilen BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanılır.

BET İzotermi;

$$\begin{aligned} V/V_{mon} &= c z / (1-z) [1- (1-c) z] \\ Z &= P / P^* \end{aligned} \quad (1.7)$$

P^* : Saf bir sıvıya benzeyen ve bir molekülden daha kalın bir tabaka oluşturacak şekilde adsorban yüzeyine tutunmuş adsorbantın üzerindeki buhar basıncı.

V_{mon} : Tek tabakalı kaplamaya karşılık gelen adsorbant hacmi.

c : Sabit (*Atkins, P.W., 2001*).

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. Bitümlü Şistlerle Yapılan Çalışmalar

Williams ve arkadaşı, Pakistan'ın iki bölgesinden iki ayrı jeolojik yaştaki bitümlü şist örneklerinin ısıl bozunmalarını, TGA cihazında ve sabit yataklı bir reaktörde incelemiştir. 5–40 °C.dk⁻¹'lık farklı ısıtma hızlarında yapılan TG analizler ısıtma hızındaki artışın bitümlü şistlerin bozunma reaksiyonunu yüksek sıcaklıklara kaydırıldığını göstermiştir. Sabit yataklı reaktörde 400–650 °C sıcaklık aralığında yapılan piroliz çalışmalarında en yüksek yağ verimi (% 12- 16,5) 500 °C sıcaklıkta ve 20–21 °C.dk⁻¹'lık ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz veriminin piroliz sıcaklığı ile arttığı ve gaz ürünün başlıca hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan içerdiği saptanmıştır (*Williams et al., 1999*).

Williams diğer bir çalışmasında iki adımlı piroliz sistemi kullanarak, sabit yataklı reaktörde gerçekleşen piroliz sırasında oluşan uçucu piroliz ürünlerini ZSM–5 katalizörü varlığında ikincil bir ısıtma işlemi tabi tutmuştur. Katalitik işlem, elde edilen yağ oranını azaltırken, yağın azot ve kükürt içeriği de büyük oranda azalmıştır. Ayrıca piroliz yağındaki uzun zincirli alkan ve alkenlerin tamamı katalitik işlemle düşük molekül ağırlıklı bileşiklere (kısa zincirli, alkil yan gruplu, iso formunda) dönüşmüştür. Ayrıca, ZSM–5 katalizörünün aromatikleştirme etkisinden dolayı, yağlardaki polisiklik aromatik hidrokarbon oranı artmıştır(*Williams et al., 2000*).

Ekstrom ve arkadaşları, organik kökenleri farklı (saf lamosite kökenli ve linyit+lamosite karışımı olan) iki bitümlü şistin pirolizini çalışmışlardır. Saf lamosite kökenli bitümlü şistten elde edilen piroliz yağının alifatik karakterli olduğu, diğer bitümlü şist piroliz yağını kömür piroliz yağı ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır (*Ekstrom et al., 1987*).

Olukçu ve arkadaşları, Beypazarı bitümlü şistin klasik sabit yatak ve serbest düşmeli reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Çalışmada, maksimum dönüşümün elde edildiği sıcaklık saptanmış ve bu sıcaklıkta elde edilen yağın özellikleri incelenmiştir. Elde edilen yağların özellikleri GC; NMR; IR cihazlarında incelenmiştir. Serbest düşmeli pirolizde, maksimum dönüşüm % 61,9 olarak 873 K 'de elde edilmiştir. Klasik pirolizde ise maksimum dönüşüm % 50,5 olarak 773 K 'de elde edilmiştir. Klasik pirolizde elde edilen n-alkenlerin, serbest düşmeli pirolizinde elde edilen n-alkenlerden daha az olduğu görülmüştür. Reaksiyon süresinin daha uzun olduğu klasik piroliz işleminde polimerizasyon reaksiyonlarının baskın olduğu, buna karşılık, serbest düşüş piroliz işleminde daha fazla kırılma reaksiyonlarının meydana geldiği tespit edilmiştir (*Olukçu et al .,2002*) .

Ballice mineral madde içeriğinin bitümlü şistteki kerojenin uçucu hidrokarbonlara, çok halkalı aromatik hidrokarbonlara ve kok karbonuna dönüşümüne etkisini incelemiştir. Çalışmada Göynük bitümlü şisti HCl, HF ve HNO₃ ile demineralize edilmiştir. HCl ve HNO₃ de çözünür kısımların şistten uzaklaştırılması organik madde dönüşümünü fazla etkilemezken, HF de çözünür bileşiklerin uzaklaştırılması (silikat

bileşiklerinin uzaklaştırılması) uçucu hidrokarbon oluşumunu artırmıştır(*Ballice, 2006*).

El harfi ve arkadaşları Timahdit (Fas) bitümlü şistlerini piroliz ve kritik üstü su ekstraksiyonu işlemlerine tabi tutmuşlardır. Elde edilen yağların verimi ve bileşimi uygulanan yöntemle göre farklılık göstermiştir. Piroliz işlemiyle düşük verimde ve yüksek aromatik içerikli yağ elde edilirken, kritik üstü ekstraksiyon ile daha yüksek verimde ve asfaltan ve polar bileşiklerce zengin yağ elde edilmiştir(*El harfi et al., 1999*).

EL-Lajjun ve Sultani bitümlü şistlerinin 400–500 °C arasında değişen sıcaklıklarda akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilen pirolizinde yağ verimleri artan sıcaklıkla %15,5 den %18,6 ya yükselmiştir. Aynı bitümlü şistlerle yapılan yavaş piroliz denemelerine göre yüksek yağ verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada bitümlü şist tanecik boyutunun piroliz verimine etkisi gözlenmemiştir(*EL-Lajjun et al., 2000*)

Jaber ve arkadaşları, iki farklı bitümlü şist örnekleri ile yapmış oldukları çalışmada, laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir reaktörde, yağ verimi üzerine piroliz sıcaklığının, bitümlü şist cinsi ve tane boyutunun etkilerini araştırmışlardır. Tane boyutunun artışıyla yağ veriminde hafif bir artış gözlemişlerdir. Isıl bozunma sırasında oluşan yağın reaktörü terk etmeden önce katı partiküllerde tutunduğu, parçacık boyutunun azalması katı yüzey alanını artıracığından daha fazla yağın katı yüzeyde tutulacağı ve dolayısıyla piroliz sırasında reaktörde yağın ikincil parçalanmalara

uğradığı ileri sürülmüştür. Ayrıca piroliz sıcaklığının artışıyla yağ verimi azalırken gaz veriminde artış gözlenmiştir. Termal gravimetri analizleri bitümlü şistin 500 °C ye kadar olan sıcaklıklarda sadece kerojenin ısıl bozunmaya uğradığını, 550 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda ise şistteki karbonat bileşiklerinin bozunduğunu göstermiştir (*Jaber et al., 1999*).

Benzer sonuçlar Pakistan bitümlü şistleriyle yapılan deneylerde de elde edilmiştir. Termogravimetrik analiz cihazında yapılan deneylerde gaz ve yağ çıkışına ilişkin ağırlık kaybının 200 ile 620 °C arasında olduğu daha yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kaybının ise karbonatların bozunmasından kaynaklandığı saptanmıştır(*Williams et al., 2000*).

Apak ve arkadaşları, Göynük bitümlü şistini 550 °C de pirolizlemişler ve elde ettikleri piroliz yağındaki katranı karbon lifi elde etmede kullanmışlardır(*Apak et al., 2002*).

Göynük bitümlü şistlerinin yanma ve piroliz kinetiği termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Piroliz ve yanma reaksiyonları için birinci mertebe reaksiyon modeli önerilmiştir. Deneysel çalışmalar, Göynük şistin piroliz ve yanmasında ısıtma hızının toplam dönüşümü etkilemediği ancak maksimum bozunma hızı sıcaklığının ısıtma hızı arttıkça arttığı gözlenmiştir(*Yağmur et al., 2006*).

2.2. Plastiklerle Yapılan Çalışmalar

Polimerlerin ısı ve katalitik bozunması, atık plastiklerin sıvı yakıtlara dönüşümü için artan bir öneme sahiptir. Atık plastiklerin %70 ni polietilen ve polipropilen oluşturur. Bunlardan polietilen 450 °C nin üstündeki sıcaklıklarda pirolizlenerek karbon sayısı 1 ila 30 arasında değişen hidrokarbonlar verir. Yüksek sıcaklıklarda (700–900 °C) pirolizlemeyle ; %30–35 etilen, %6–18 metan, %2–15 propilen, %1–5 etan, %1–6 bütillen, %1–5 pentan, %1–45 benzen, %2–5 tolüen ve %1 propan elde edilebilir (*Kaminsky et al., 1985*) (*Conesa et al., 1997*).

Öte yandan, polietilenin pirolizinde, 600 °C civarında birincil bozunma ürünleri olarak ω , α -olefin, α -olefin ve n-parafinlerin oluştuğu, yüksek sıcaklıklarda (700–800 °C üzerinde) ise birincil ürünlerin bozunmasıyla poliaromatik hidrokarbonların oluştuğu saptanmıştır (*Conesa et al., 2003*).

Gray-King cihazında 600 °C de gerçekleştirilen polietilenin pirolizinde erime noktası 80 °C olan wax ile yüksek oranda olefinik C₂,C₃ ve C₄ hidrokarbon gazlarını içeren gaz ürün elde edilmiştir (*Kiran et al., 2000*).

Polimer pirolizinde uygun katalizörlerin kullanımıyla istenilen özellikte ürün elde etmek olasıdır. Örneğin polietilenin meso gözenekli MCM–41, tungestoposforikasit (H₃PW12O₄₀) HPW, su ve metanol emdirilmiş HPW/ MCM–41 karışımı varlığında pirolizinde katalizör

kullanımı sıvı ürün verimini artırırken kok verimini azaltmıştır. Katalizör etkisi değişiklik göstermiş olup en yüksek sıvı verimi %89,6 olup MCM-41 katalizörü ile elde edilmiştir. En yüksek gaz verimini ise (%13,9) HPW/ MCM-41 katalizörü vermiştir. Ayrıca katalizör kullanımı sıvı ürünlerdeki alken oranını azaltmıştır (*Jalil et al., 2002*).

Asidik bir katalizör olan MCM-41 ile yapılan diğer bir çalışmada farklı tür polietilenlerin (alçak yoğunluk, lineer alçak yoğunluk ve yüksek yoğunluk) bozunma kinetiği incelenmiştir. Katalizörsüz denemelerde polietilen türünün bozunma kinetiğine etkisi gözlenmezken, katalizörlü denemelerde etkisi olmuştur. Polimerlerin bozunma sıcaklığı 60–79 °C düşmüştür (*Marcilla et al., 2002*).

Polietilenin termal ve katalitik piroliziyle ilgili bir başka çalışmada, *Walendziewski* tarafından yapılmıştır. Çalışma 350–440 °C sıcaklık aralığında asidik ve bazik katalizör varlığında yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak % 70–98 arasında dönüşüm elde edilmiştir. Bazik katalizörün her hangi bir etkisi gözlenmezken, asidik katalizör polimer parçalanma sıcaklığını düşürmüş, sıvı ürünlerdeki düşük kaynamalı hidrokarbonların miktarını artırmıştır. Katalizör kullanımı gaz ürün verimini artırırken gaz ürünün kompozisyonuna herhangi bir etkisi olmamıştır (*Walendziewski, 2001*).

2.3. Plastik ve Kömür veya Bitümlü Şist Karışımlarıyla İlgili Çalışmalar

Atık plastiklerin geri kazanımında diğer bir yaklaşımda beraber işlemedir. Plastik atıkların kömür ile karıştırılıp yakıt veya diğer değerli ürünlere dönüştürülmesi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda beraber sıvılaştırma ile sinerjik etkiden dolayı yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Sinerjik etkinin nedeni yüksek içerikli hidrojenleri nedeniyle plastiklerin hidrojen kaynağı olarak rol almaları olmuştur.

Taghiei ve arkadaşları, polietilen, polietilen tereftalat ve polipropilen plastik ambalaj atıklarını kömürün sıvılaştırma çalışmalarında kullanmışlardır. Sıvılaştırma denemeleri, 420–450 °C’de, 800 psig basınç altında ve 60 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Kömür olarak bitümlü kömür, yarı bitümlü kömür ve linyit kömürü katalizör olarak da zeolit katalizör ve demir katalizör kullanılmıştır. Beraber sıvılaştırma denemeleri sonucunda elde edilen yağ veriminin, kömürün ve plastik atıkların tekli pirolizlerinden elde edilen yağ verimlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Plastik ve kömür birlikteliğinin sinerjik etkilerinin yağ veriminde etkili olduğuna karar verilmiştir (*Taghiei et al., 1994*).

Taghiei ve arkadaşlarının gözlemlediği sinerjik etki Yallourn kahverengi kömürlerinin polietilenle birlikte sıvılaştırılmasında da gözlenmiştir. Çalışma, hidrojen basıncı altında 400 ve 425 °C

sıcaklıklarda tetralin ve 1-metilnaftalen çözücülerinin varlığında katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-S}$ kullanılmıştır. Katalizörsüz denemelerde dönüşüm ve yağ verimi teorik olarak hesaplanandan %10–12 oranında daha fazla bulunmuştur. Katalizörlü denemelerde bu oran daha da artmıştır (*Kano et al., 2000*).

Polietilen, polipropilen, polistiren ve atık plastikler linyit kömürü ile birlikte hidrojen atmosferinde ve 410–450 °C sıcaklıklarda sıvılaştırılmışlardır. Elde edilen yağ verimleri (%31–78) linyitin ve plastiklerin tek başlarına sıvılaştırıldıklarında elde edilen yağ veriminden yüksek bulunmuştur(*Wang et al., 2004*).

Palmer ve arkadaşları, alçak yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen ve polipropilen ile Yallourn ve Taiheiyö bölgelerine ait iki tip kömür karışımlarının pirolizi üzerinde çalışmışlardır. Kömür ve poliolefin karışımlarının tüm kombinasyonlarında piroliz katran miktarı artmıştır. Bu artışın sebebi poliolefinden kömüre doğru hidrojen ve hidrojen radikallerinin transferi olarak açıklanmıştır (*Palmer et al., 1994*).

A. Sinağ ve arkadaşları, linyit kömürü ile alçak yoğunluklu polietileni beraber pirolizlemişlerdir. Reaksiyon 400–700 °C’de, bir tubuler reaktörde katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak, potasyum karbonat, kırmızı çamur ve Zeolit-A kullanılmıştır. Piroliz işlemlerinde karışımın içeriğindeki polietilenin miktarı arttıkça katran oluşumunun önemli bir oranda arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca,

kömürün pirolizinden elde edilen katran içerisindeki fenolik yapıların, kömüre polimer ilavesiyle dramatik bir şekilde azaldıkları anlaşılmıştır (*Sinağ et al., 2006*).

Bitümlü şistlerin atık plastiklerle beraber işlenmesi de diğer bir alternatiftir. Kömür-plastik karışımları çok yaygın çalışılmasına rağmen bitümlü şistlerle yapılan çalışmalar daha azdır. Bitümlü şist-polipropilen karışımının (3:1) bozunma kinetiğine ilişkin yapılan çalışmada, polipropilenin bitümlü şistteki organik maddenin bozunmasını hızlandırarak bir katalizör gibi etki ettiği saptanmıştır (*Gersten ., 2000*).

Aboulkas ve arkadaşları da Tarfaya, Fas bitümlü şistleri ile polipropilen karışımlarının termal gravimetrik analizinde aynı etkiyi gözlemişlerdir (*Aboulkas et al., 2007*)

Benzer olarak, polistiren ve bitümlü şist karışımıyla yapılan diğer bir termogravimetrik çalışmada da polistirenin şistteki organik maddenin bozunmasını hızlandırdığı gözlenmiştir. Karışımdaki polistirenin oranı arttıkça toplam dönüşüm oranı artmıştır (*Değirmenci et al., 2005*).

Ballice ve arkadaşları , (*Ballice et al., 2001; Ballice et al., 1998*) ataktik polipropilen (APP) ve alçak yoğunluk polietilenin Türk bitümlü şistleriyle beraber sıcaklık kontrollü pirolizini çalışmışlardır. Karışımdaki APP arttıkça uçucu hidrokarbonlara dönüşüm artarken C₁₆ dan büyük hidrokarbonlar ve kok miktarı azalmıştır. Ancak alçak yoğunluk

polietilenle yapılan çalışmalarda, uçucu hidrokarbonlara dönüşüm düşük, kok miktarı yüksek bulunmuştır.

Diğeri bir piroliz çalışmasında, bitümlü şist ve atık araba lastiklerinin beraber pirolizi yapılmıştır. Karışım pirolizinden elde edilen yağın, bitümlü şistin tek başına pirolizinden elde edilen yağa göre daha az kükürt ve daha fazla hafif hidrokarbon fraksiyonu içerdiiği saptanmıştır (*Gersten et al., 1999*).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Hammadde

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan materyaller; alçak yoğunluk polietilen ve bitümlü şisttir.

3.1.1.1. Alçak yoğunluk polietilen (AYPE)

Alçak yoğunluk polietilen (AYPE) (3,2-mm lik pellet şeklinde, MW: 68500 g mol⁻¹, % kristal: 26,3, d= 0.918–0.922 g cm⁻³) ALPET-İzmir tesisinden sağlanmıştır.

3.1.1.2. Göynük bitümlü Şist (GS)

Bitümlü şist örneği Göynük-Bolu bölgesinden sağlanmıştır. Analiz değerleri Tablo 3.1. de verilmiştir.

Tablo 3.1. Göynük bitümlü şistin özellikleri

Nem,	% ağır.	11,1
Kül,	% ağır.	13,5
Uçucu Madde,	% ağır.	64,91
Fischer piroliz verimi, % ağır.		
Yağ		22,8
Gaz		25,6
Bozunma Suyu		6,0
Bakiye		45,6

3.1.2. Kimyasallar

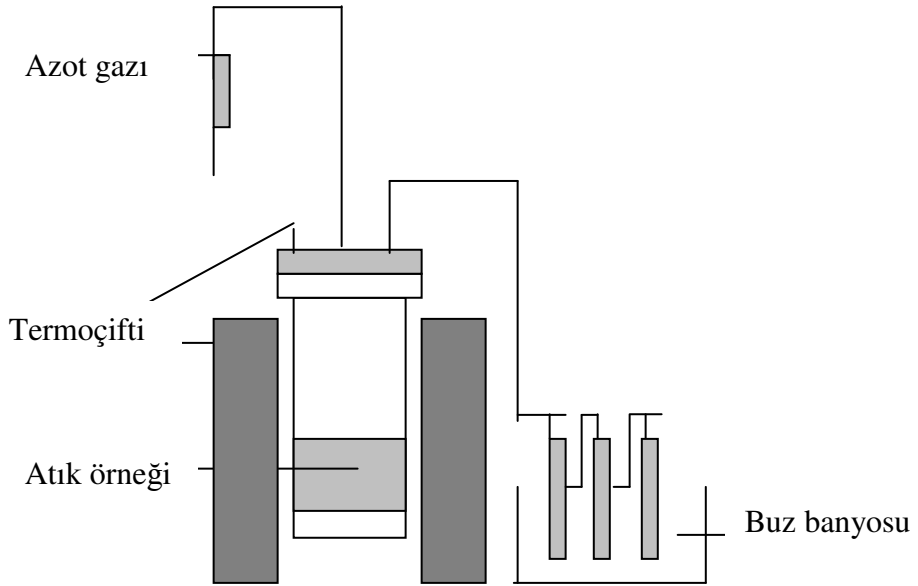
Bu çalışmada kullanılan kimyasallar; % 95’lik H_3PO_4 (ortho-phosphoric asit, Merck), teknik HCl, NaOH (Riedel de Haen), Sodyumtiosülfat (Riedel de Haen), ekstra saflıkta Fenol (Merck), $K_2Cr_2O_7$ (Merck) ve 1,5 difenilkarbazit (Merck)

3.2. Yöntem

3.2.1. Piroliz işlemi

Piroliz işlemi Şekil 3.1’ de görülen sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. İşlemden kullanılan retort, çapı 120 mm ve boyu 210 mm olan, paslanmaz çelikten yapılmış, silindirik şeklinde dikey bir fırın içine yerleştirilmiştir. Sisteme bağlı iki adet ısıtıcı bulunmaktadır. Biri fırın sıcaklığını, diğeri retort içi sıcaklığını göstermektedir.

Her piroliz işlemi için 100 g besleme reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktör içeriği, 5 °C.dk⁻¹’lik ısıtma hızı ile 550 °C sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat tutulmuştur. Piroliz işlemi sırasında oluşan uçucu ürünler, 25ml/dk akış hızındaki azot gazı ile buz banyosu içinde bulunan cam tuzaklara süpürülmüşlerdir. Tuzaklarda yoğunlaşmayan uçucu ürünler (gaz ürün) atmosfere verilmiştir. Sadece 50:50 karışım oranı (AYPE / GŞ) ile gerçekleştirilen pirolizleme işleminde oluşan gaz ürün analizlenmek üzere “tedlar bag” ile toplanmıştır. Reaksiyon sonunda retort, azot gazı altında oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 3.1. Piroliz deney düzeneği

Her bir piroliz denemesi sonucunda tuzaklarda toplanan sıvı ürün santrifüj cihazında yapılan santrifüjleme işlemi sonucunda yağ ve su olarak ayrılmıştır. Oluşan piroliz bakiyesi ile tuzaklardaki yağ ve su fazları tartılmış, gaz miktarı ise toplam besleme miktarından katı bakiye ile yağ ve su fazlarının toplam miktarının çıkarılmasıyla bulunmuştur.

Çalışmada, alçak yoğunluk polietilen ve Göynük bitümlü şist tek başlarına ve karışımları halinde pirolizlenmiştir. Karışım oranları 75:25, 50:50, 25:75 (AYPE / GŞ) olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.2.2. CO₂ ile fiziksel aktivasyon

50:50 AYPE: Şist karışımının pirolizinden elde edilen koklar inorganik maddeleri uzaklaştırmak için % 10' luk HCl çözeltisi ile 2 saat kaynatıldıktan sonra vakum altında süzülerek bol miktarda sıcak saf su ile yıkanmıştır. Sıcak saf su ile yapılan yıkama işlemine, süzüntü suyunda yapılan AgNO₃ ile yapılan klor testi sonucunda Cl⁻ iyonu kalmadığı anlaşıncaya ve pH değerlerinin nötr olduğu görülünceye kadar devam edilmiştir. Yıkanmış koklar 105 °C ' de etüvde kurutulmuş ve aktivasyona tabi tutulmuştur.

Aktivasyon işleminde asitle yıkanmış piroliz koku(m_0), piroliz retordunun içine yerleştirilmiş ve azot gazı altında aktivasyon sıcaklığı olarak seçilen 900 °C ye kadar ısıtılmıştır. Aktivasyon sıcaklığına ulaşınca azot akışı kesilip sistemden 350 ml / dk akış hızında CO₂ gazı geçirilmiştir. İstenilen aktivasyon süresi sonunda, CO₂ gazı kesilmiş ve reaktör içeriği azot gazı akışı altında soğutulmuş ve aktif karbonlar alınarak tartılmıştır (m).

Uygulamalarda CO₂ ile aktivasyonunun süreye bağlı etkilerini incelemek üzere 5 ayrı aktivasyon süresi denenmiştir, sırasıyla aktivasyon periyotları 2, 4, 6, 12 ve 20 saat olmuştur. Uygulanan piroliz ve fiziksel aktivasyon işlemlerinin akım şeması Şekil 3.2.deki gibidir.

Her bir aktivasyon periyodu sonucu meydana kütle kaybı aşağıdaki denklemle belirlenmiştir.

$$\frac{m_o - m}{m_o} \times 100 = \% \text{ kütle kaybı}$$

3.2.3. Sıvı ürün karakterizasyonu

Piroliz işlemleri sonrasında elde edilen sıvı ürünündeki katran su fazından santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra asfalten, alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Asfalten tayini:

Hekzanda çözünmeyen kısım olarak adlandırılan asfalten miktarı tayini için, 4 g piroliz katranı hekzan içersinde geri soğutucu takılmış balonda 1 saat süresince kaynatılmış, çözünmeyen kısımlar filtre kâğıdından süzülerek ayrılmıştır. Çözünmeden kalan madde asfalten olarak tartılmıştır.

Kolon kromatografisi:

Asfalteni ayrılmış katran numunesi kolon kromatografisi ile alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılmıştır.

İşlemede, 700 mm x 25 mm boyutlarında bir cam kolon kullanılmıştır. Kolonun alt kısmına silika-jel 60 (0,063–0,200 mm parça boyutunda), üst kısmına ise 400 °C’de 8 saat aktifleştirilmiş alüminyum oksit (0,1–0,2 mm parça boyutunda) yerleştirilmiştir.

Hekzanda çözülmüş olan sıvı fraksiyon önceden hekzanla ıslatılmış kolona verilmiş ve sırasıyla sistemden 150 ml hekzan, 150 ml toluen ve 100 ml metanol sırayla geçirilerek her bir çözgen fraksiyonu ayrı erlenlere toplanmış ve çözgenleri evaporatörde 40 °C’de ve 20 mmHg basınçında uzaklaştırılmıştır. İşlemler sonucunda hekzanda çözünenler alifatik, toluende çözünenler aromatik, metanolde çözünenler ise polar fraksiyonlar olarak tartılmış ve yüzde dağılımları bulunmuştur. Uygulanan kolon kromatografi Şekil 3.3 deki gibidir.

3.2.4 Kül tayini

İçeriğindeki kül miktarı tayin edilecek öğütülmüş örnek yaklaşık 1 g kadar hassas terazide tartılır(M). Önceden sabit tartıma getirilmiş porselen kroze yerleştirilir ve yeniden tartılır(m_1). Kademeli bir ısıtma ile kül fırınında 800 °C’ye ısıtılır. Bu sıcaklıkta 2 saat bekletilir. Kül fırınından çıkarılan porselen kroze desikatörde soğutulur. Oda sıcaklığına getirilen porselen kroze hassas terazide tekrar tartılır(m_2).

Aşağıdaki formülle kül miktarı hesaplanır;

$$\% \text{ K  l} = \frac{m_2 - m_1}{M} * 100$$

Alçak Yoğunluk Polietilen ve Göynük Bitümlü Ş  st (50:50)



Pirolizleme (650   C de 2 saat)



Ham kok



Yıkama (%10'luk HCl + saf su)



Kurutma (105   C)

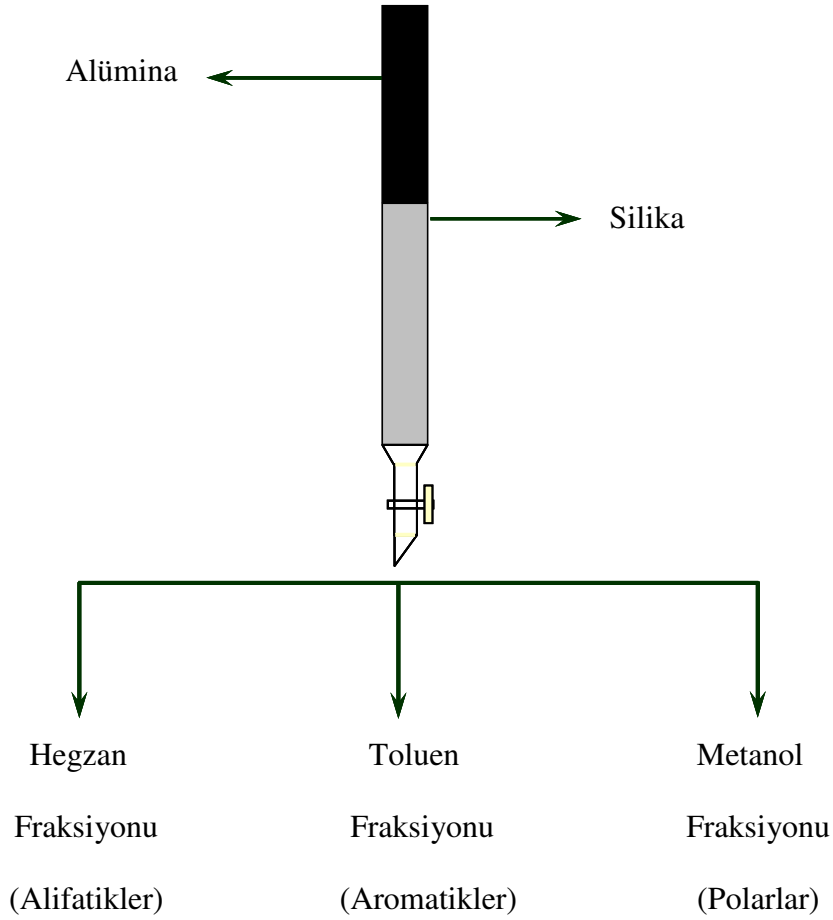


CO₂ ile aktifleştirme (900   C)



Aktif Karbon

Şekil 3.2. Piroliz ve fiziksel aktivasyon işlemi



Şekil 3.3. Kolon kromatografisi

3.2.5 Sabit karbon ve uçucu madde tayini

İçeriğindeki sabit karbon miktarı ve uçucu madde miktarı tayin edilecek örnek yaklaşık 1 g kadar hassas terazide tartılır(M). Önceden sabit tartıma getirilmiş kapaklı kuvars krozeeye yerleştirilir ve yeniden

tartılır(m_1). Önceden 850 °C’ ye ısıtılmış bir kül fırınına yerleştirilerek 3 dakika boyunca bekletilir. Kül fırınından çıkarılan kapaklı kuvars kroze desikatörde soğutulur. Oda sıcaklığına getirilen kroze hassas terazide tekrar tartılır(m_2).

Aşağıdaki formüllerle sabit karbon ve uçucu madde miktarları hesaplanır;

$$\% \text{ Sabit Karbon} = \frac{m_2 - m_1}{M} * 100$$

$$\% \text{ Uçucu Madde} = 100 - (\% \text{ Sabit Karbon})$$

3.2.6. Nem tayini

İçeriğindeki nem miktarı tayin edilecek örnek, infrared ışıyla çalışan Sartorius Terma Kontrol marka nem cihazına yaklaşık 1 g olacak şekilde konur. Örnek içindeki % nem miktarı otomatik olarak ölçülür.

3.2.7 Boehm titrasyonu

Bu method, aktif karbon içerisindeki fonksiyonel yüzey asidik ve bazik grupların tayinini kapsar. Boehm Titrasyon metodu kullanılarak

yapılan analiz sonucunda 1 g aktif karbon içersindeki mmol cinsinden asit / baz grupları tespit edilir.

0.25 g aktif karbon örneğine, 50 ml 0,05 M HCl veya 50 ml 0,05 M NaOH ilave edilir. Ağzı kapalı erlen, dakikada 150 devire ayarlanmış bir karıştırıcı da 24 saat boyunca çalkalandıktan sonra süzülür. Asit veya bazın fazlası bromcresolgreen indikatörü eşliğinde asit sayısı tayini için HCl ve baz sayısı tayini için NaOH ile titre edilirler. Titrasyon sarfiyatından aktif karbonun asidik ve bazik grupları hesaplanır.

3.2.8 İyot sayısı tayini

1 g aktif karbon kullanılarak yapılan deney sonucunda mg cinsinden adsorbe edilmiş iyot miktarına iyot sayısı denir.

1 g aktif karbon üzerine 100 ml 0,1 N iyot çözeltisi ilave edilir. Erlenin ağzı kapatılarak 30 saniye çalkalanır ve hızla filtre kâğıdından süzülür. Pipet önce filtratın 20–30 ml' si ile yıkanır. Sonra 50 ml filtrat erlende 0,1 N sodyum tiosülfat ile titre edilir (soğan rengine kadar). 2 ml nişasta indikatör olarak katılır ve renksiz oluncaya kadar titrasyona devam edilir. Sodyum tiosülfat sarfiyatı kaydedilir.

$$X / M = [A - (DF) (B) (S)] / M$$

X / M : 1 g karbonun adsorpladığı mg iyot (mg/g)

A : (N₂) (12693) N₂ : İyot çözeltisinin normalitesi

DF : Seyreltme faktörü

$B : (N_1) (126,93)$ N_1 : Sodyum tiosülfat çözeltisinin normalitesi

S : Titrasyonda harcanan sodyum tiosülfat miktarı, ml

M : Aktif karbon miktarı, g

3.2.9 BET yüzey alanı ölçümü

Aktif karbonların yüzey alanları Brunauer, Emmett, ve Teller (BET, 1938) azot adsorpsiyon metoduyla tayin edilmiştir.

3.2.10 Elemental analiz

Sıvı piroliz ürünleri ile katı bakiye içerisindeki C, H, N ve S Leco CHNS–932 elemental analiz cihazı kullanılarak saptanmıştır. Oksijen miktarı farktan hesaplanmıştır. Bu analizler Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir Meslek Yüksekokulu kimya laboratuvarında yapılmıştır.

3.2.11 Karl-Fischer su tayini

Piroliz ürünleri içerisindeki su miktarı Mettler Toledo DL31 Karl Fischer Titrator analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.12 pH tayini

pH metre cihazı, tampon standart çözeltilerle kalibre edilir. Kalibrasyon işleminden sonra pH' ı tayin edilecek çözelti içine pH metre cam elektrodu yerleştirilir. Oda sıcaklığında örneğin pH' ı otomatik olarak ölçülür.

3.2.13 SEM tayini

Elektron mikroskobu cihazında bir elektron kaynağı, bir de elektronları toplayıp odaklayan bir kısım, bir de elektron detektörü bulunur.

SEM tekniğiyle taramada, objektif merceği yanında bulunan iki elektromanyetik bobinlerden biri elektron demetini numune üzerinde x ekseni yönüne bükerken, ikincisi y ekseni yönüne bükür. Böylece numune x ve y eksenleri boyunca taranır. Numunenin görüntüsünü detektörden katot ışınları tübünde ihtiva eden bir yazıcıya aktarılır ve numunenin bir haritası alınır. Numune hakkındaki gerekli bilgiler bu haritadan çıkarılır. JSM-6060 JEOL cihazında Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme Mühendisliği laboratuvarında yapılmıştır.

3.2.14 TGA tayini

Bitümlü şist ve alçak yoğunluk polietilen numunelerinin termogravimetrik analizi termogravimetrik analiz cihazında (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) azot atmosferi altında yapılmıştır. Her etap için örnek miktarı (tanecik büyüklüğü < 100 µm)yaklaşık 10 mg kullanılmıştır. Numune 10 °C dk⁻¹lık ısıtma hızında azot gazı (saf N₂, 99.99%, akış hızı 200 mL dk⁻¹) altında 800 °C ye kadar ısıtılmıştır. Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) veriler Göynük bitümlü şist ve alçak yoğunluk polietilen örneklerinin ısı davranışlarını incelemek için kullanılmıştır. Termogravimetrik analizde örneklerin kütle kaybı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Kütle Kaybı, wt. \%} = \frac{(m_i - m_a)}{m_i} \times 100$$

m_i : Örneğin başlangıç kütlesi, g.

m_a : Örneğin gerçek kütlesi, g.

Termogravimetrik analiz metodunda programlı olarak artırılan (bazen de eksiltile) bir sıcaklık işlemiyle örneğin kütleinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak maddenin kütleinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren termogram veya termal bozunma eğrisi adı verilen grafikten örnek hakkındaki bilgiler çıkarılır.

3.2.15 FT-IR analizi

Yıkanmış kok, yıkanmamış kok ve aktive olmuş karbonun aromatik ve polar fraksiyonların infrared spektroskopik analizi 4000 ve 400 cm^{-1} band pozisyonlarında spektrofotometre (Spectrum 100, Perkin Elmer) kullanılarak yapılmıştır.

Yaklaşık 0,001 mg aktif karbon örneği agat bir havanda iyice toz edilir. Bunun üzerine, yaklaşık 600 mg eritilerek suyu alınmış potasyum bromür konur ve yine iyice ezilerek ince, homojen bir karışım yapılır. Bu karışımdan uygun miktarda alınarak preste ince şeffaf disk haline getirilir.

Diskler kurutulduktan sonra bir desikatörde muhafaza edilir. Özel olarak yapılmış metalik bir çerçeveye yerleştirilerek örneğin spektrumu alınır. Spektrumdan, örnek hakkındaki bilgiler çıkarılır.

3.2.16. Gaz analizi

Piroliz sırasında gaz ürünler % 33'lük kurşun nitrat içeren gaz yıkama şişeleri içerisinden geçirilerek içindeki H_2S 'nin PbS şeklinde tutulması gerçekleştirilmiş ve daha sonra bu gaz örnekler gaz kromatografi (GC) cihazında analizlenmek için Tedlar Bagte toplanmıştır. Biri diğerine seri bağlı iki packed column gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Isı iletken detektörü (TCD) kullanılmıştır. Cihazın

Çalışma koşulları Tablo 3.2. de verilmiştir.CO₂, C₁, C₂, C₃ ve C₄ hidrokarbonlarının ayırımı PORAPACK Q column' dan geçirilerek ve O₂, N₂ ve CO' nın ayırımı MS 5A (molecular sieve) column' dan geçirilerek yapılmıştır. Bu analizler, Petkim, İzmir merkez laboratuvarında yapılmıştır.

Tablo 3.2. Gaz ürünlerin analizi için GC'nin çalışma koşulları

CİHAZ	: HP 5890 Series II
I. COLUMN	: 6m x 1/8", SS, PROPACK Q, 50–80 mesh
II. COLUMN	: 2m x 1/8", SS, Mol. Sieve 5A, 60–80 mesh
Taşıyıcı Gaz	: H ₂
Akış	: 30 mL/min.
DEDEKTÖR	: TCD
DEDEKTÖR Sıcaklığı	: 200 °C
İNJEKSİYON	: Gas Sampling Valve
İNJEKSİYON Sıcaklığı	: 150 °C
FIRIN Sıcaklığı	: 85 °C, isothermal
Örnek Miktarı	: 1 mL

3.2.17 Adsorpsiyon ölçümü

Bu çalışmada yıkanmış kok, yıkanmamış kok ve CO₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun metilen mavisi, fenol ve Cr(VI) çözeltileri üzerinde adsorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi ve pH adsorpsiyon değişkenleri olarak saptanarak adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır.

Optimum adsorpsiyon süresini saptamak için örnekler ince toz haline getirilip ve 100 µm boyutuna kadar öğütülürler. 0.1 g tartılan aktif karbon örnekleri 250 ml'lik erlenlere yerleştirilirler. 100 ppm'lik 100 ml çözeltiler erlenlere konulur. Çalkalayıcı dakikada 150 devir yapacak şekilde ayarlanır. Çalkalayıcıya yerleştirilen erlenler 1, 2, 3, 4, 6, 8, 24 saat gibi farklı zaman aralıklarında çalkalanarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir. Adsorpsiyon işlemi sonunda çözeltilerin her biri siyah bant filtre kâğıdından süzülürler. Süzüntünün ilk 20–40 ml'si filtre kâğıdından kaynaklanabilecek adsorpsiyon oluşmaması için atılır. Geriye kalan süzüntünün UV-spektrofotometresinde maksimum dalga boyundaki adsorbans değeri ölçülür. Maksimum dalga boyu; Cr(VI) için 540 nm, fenol için 269 nm ve metilen mavisi için 290 nm dir.

Standart çözeltilerin UV-spektrometresinde okunan absorbans değerleri ile standart kalibrasyon eğrisi çizilir. Örnekler için spektrofotometrede okunan değerler, standart kalibrasyon eğrisinde yerine konularak, her bir çözelti için Cr(VI), fenol, metilen mavisi

derişimleri bulunur ve başlangıç çözeltisinin derişiminden çıkarılarak, 0.1 g aktif karbonun adsorpladığı çözelti miktarı hesaplanır.

Optimum pH'ı saptamak için aynı işlem, 0,05 M H_2SO_4 ve 0,05 M NaOH kullanarak çözeltilerin pH' ları 2, 4, 6, 8, 10 olacak şekilde ayarlanarak uygun denge konsantrasyonu zamanında adsorpsiyon denemelerine geçilir.

Optimum pH ve optimum adsorpsiyon süresi tespit edildikten sonra adsorpsiyon izoterm denemeleri yapılır. Bunun için farklı konsantrasyonlarda 100 ml olarak hazırlanan çözeltilerin pH'ı optimum pH değerine ayarlanırlar. Her birine 0,1 g aktif karbon ilave edilir. Optimum adsorpsiyon süresinde, optimum pH'a ayarlanmış çözeltiler dakikada 150 devir yapacak şekilde ayarlı bir çalkalayıcıya yerleştirilirler ve aynı işlemler adsopsiyon izoterm denemeleri için tekrarlanır

3.2.17.1 Çözeltilerin hazırlanması

1000 ppm derişime sahip fenol çözeltisini hazırlamak için 1 g katı fenol tartılarak 100 ml saf suda çözülür.

500 ppm metilen mavisi stok çözeltisi hazırlamak için 0.25 g metilen mavisi 500 mL'lik volumetrik şişeye konur. Bir miktar saf suda tamamen çözüldükten sonra işaretli yere kadar saf su ile tamamlanır.

500 ppm stok Cr(VI) çözeltisi hazırlamak için 0,707 g $K_2Cr_2O_7$ (potasyum dikromat) tartılarak 500 ml saf suda çözülür. Cr(VI) çözeltilerinin her birine 1 ml di fenil karbazit ve 1 ml % 70'lik fosforik asit eklenerek absorpsiyonları ölçülür.

3.2.17.2. Standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanması

Cr(VI) için, 0,2 ppm ile 2,2 ppm arasında, fenol için 10 ppm ile 100 ppm değerleri arasında ve metilen mavisi için 0,5 ppm ve 10 ppm değerleri arasında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu değerler arasında farklı ppm derişimlerinde hazırlanan çözeltilerinin UV-spektrofotometresinde maksimum dalga boyundaki adsorpsiyon değeri ölçülerek konsantrasyon-adsorpsiyon değerine ilişkin kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir

Kalibrasyon eğrisinin $y=ax$ eşitliği kullanılarak Cr(VI), fenol ve metilen mavisi için adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonuçlandırıldı. Her bir deneme için, 1g aktif karbonun adsorpladığı madde miktarı aşağıdaki formüle hesaplanır;

$$q_e = [(C_o - C_e) \cdot V] / M$$

q_e , (mg/g) : 1 g aktif karbonun adsorpladığı miktar.

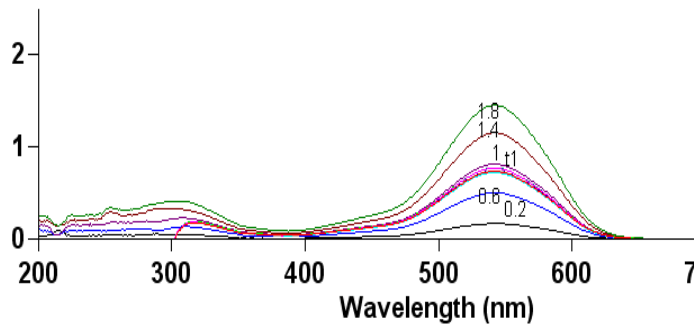
C_o , (mg/L) : Çözeltinin ilk derişimi.

C_e , (mg/L) : Çözeltinin adsorpsiyon sonrası dengedeki derişimi.

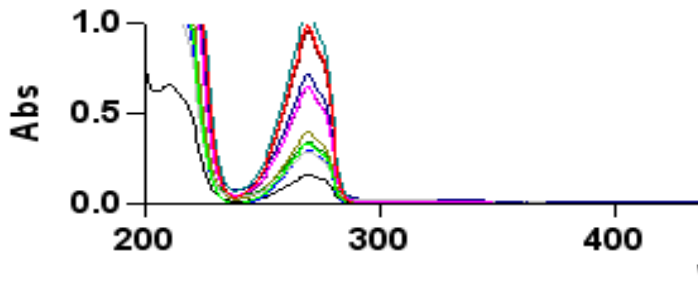
$V, (L)$: Çözeltinin hacmi.

$M, (g)$: Aktif karbonun kullanılan miktarı.

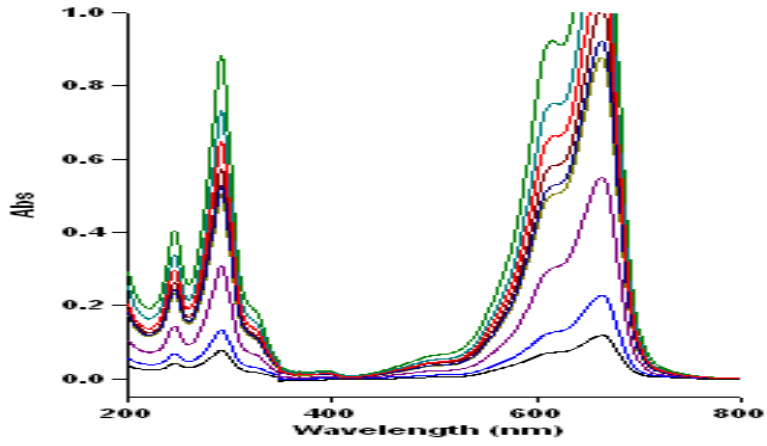
$C_e, (mg/L)$ kalibrasyon eğrisinin eşitliği kullanılarak hesaplanır



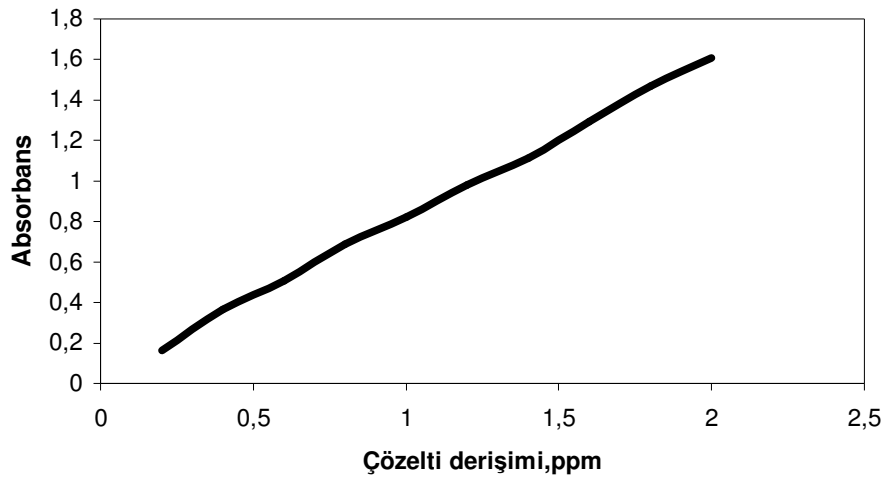
Şekil 3.4. UV- spektrofotometre Cr(VI) ölçümü örneği



Şekil 3.5. UV-spektrofotometre fenol ölçümü örneği



Şekil 3.6. UV-spektrofotometrede metilen mavisi ölçümü örneği



Şekil 3.7. Kalibrasyon grafiği örneği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Termogravimetri Analiz Sonuçları

Alçak yoğunluk polietilen ile Göynük bitümlü şiste ait tipik TGA/DTG eğrileri Şekil 4.1.ve Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Göynük şisti için iki bozunma bölgesi görülmektedir. 200 °C nin altındaki ilk bozunma bölgesinde kütle kaybı yaklaşık %10 olup, bu kütle kaybı şistteki adsorblanmış ve bağlı suyun çıkışıdır. Şistteki esas kütle kaybı 300–500 °C arasında olup, organik yapının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Maksimum bozunma hızının olduğu sıcaklıklar, birinci bozunma adımı için 300 °C, ikinci bozunma adımı için ise 500 °C dir. 800 °C ye kadar olan ısıtma sonucu kalan bakiye şistteki inorganik içerik ve kok olup yüzdesi 40 dir. Alçak yoğunluk polietilenin bozunması ise 330–530 °C arasında tek adımda gerçekleşmiştir. Maksimum bozunma hızının olduğu sıcaklık 480 °C dir. Sonuç olarak, TGA eğrilerinden görüleceği üzere Göynük bitümlü şisti ve polietilenin bozunması benzer sıcaklık bölgesinde gerçekleştiği söylenebilir.

4.2. Piroliz Verimi

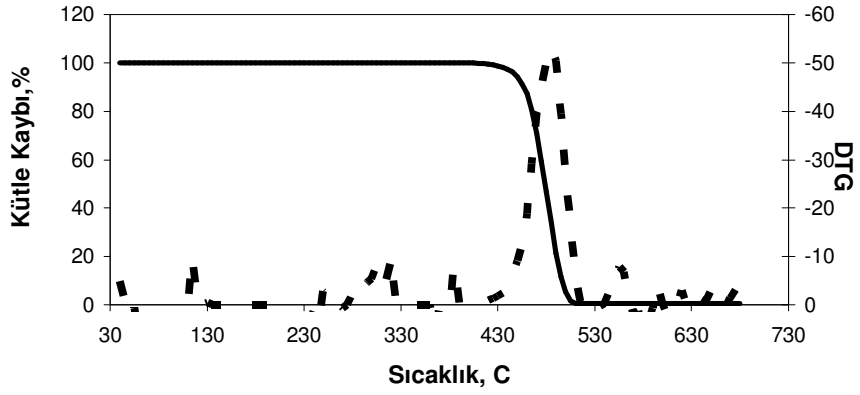
Alçak yoğunluk polietilen ve Göynük Bitümlü şistin tekli bileşen olarak pirolizlerinden elde edilen ürün dağılımları ile farklı karışım

oranlarındaki beraber pirolizlerinden elde edilen ürün dağılımları Tablo 4.1 de verilmiştir.

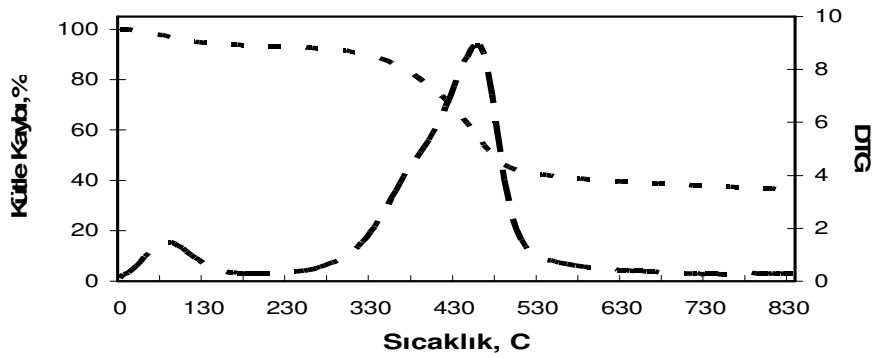
Tablo 4.1 de görüldüğü gibi şist ve polietilenin beraber pirolizinde dikkate değer bir sinerjik etki gözlenmemiştir. Karışımlardan elde edilen piroliz verimleri teorik olarak hesaplanan verimlere yakındır. Her ne kadar karışımların pirolizinden elde edilen su fazı miktarı teorik olarak hesaplanandan az ise de bunun nedeni piroliz sırasında oluşan suyun bir kısmının katran fazında emülsifiye olması olabilir.

Tablo 4.1. Piroliz ürün dağılımları, % ağırlık

Karışım Oranı (AYPE: GŞ)	100: 0	75: 25	50: 50	25: 75	0: 100
Gaz	20,87	16,03	27,83	26,1	31,7
Piroliz Sıvısı					
Katran	78,98 (waks)	71,3	53,3	36,9	23,7
Su fazı	-	4,3	2,0	8,8	6,5
Bakiye	0,2	8,4	16,9	28,1	38,1



Şekil 4.1. Alçak yoğunluk polietilenin TG ve DTG eğrileri



Şekil 4.2. Göynük bitümlü şistin TG ve DTG eğrileri

4.3 Elde Edilen Piroliz Katranının Özellikleri

Alçak yoğunluk polietilen ve Göynük bitümlü şistin tekli bileşen olarak pirolizlerinden elde edilen piroliz katranlarına ve farklı karışım oranlarındaki beraber pirolizlerinden elde edilen piroliz katranlarına uygulanan kolon kromatografisi ile elde edilen katran kompozisyonları ile ilgili bilgiler Tablo 4.2 de verilmiştir.

Şist ve polietilenin beraber pirolizi, her ne kadar piroliz ürün dağılımında sinerjik bir etki yapmadıysa da, Tablo 4.2 de görüldüğü gibi katranının kimyasal kompozisyonunda sinerjik bir etki gözlenmiştir. Polietilen ilavesi, bitümlü şistin katranındaki asfaltenik ve polar bileşiklerin azalmasına, alifatik ve aromatik yapıdaki bileşiklerin artmasına neden olmuştur ki buda katranın yakıt olarak kullanılabilme özelliğinin geliştirilmesi demektir. Bunun nedeni polietilenin parçalanma sırasında hidrojen kaynağı olması diğer bir deyişle plastik parçalanması sırasında hidrojen gazı oluşması ve bitümlü şistin ısı parçalanmasının hidrojen ortamında olması asfaltik ve polar yapıların azalmasına neden olması olabilir.

Alçak yoğunluk polietilen ve Göynük bitümlü şistin tekli bileşen olarak pirolizlerinden elde edilen piroliz katranlarına ve farklı karışım oranlarındaki beraber pirolizlerinden elde edilen piroliz katranlarına uygulanan elemental analiz sonuçları Tablo 4.3 de verilmiştir.

Tablo 4.3 veriler de yukarıdaki öngörümüzü desteklemektedir. Polietilen ilavesinden dolayı asfaltenik ve polar bileşiklerin azalması katranların karbon içeriğini büyük oranda artırmıştır. Karışımlarda kükürt oranının da büyük oranda azalması dikkat çekicidir.

Göynük bitümlü şistin tek bileşenli pirolizinden elde edilen sıvı ürün ile 50:50 karışım oranındaki alçak yoğunluk polietilen ile beraber pirolizinden elde edilen sıvı ürünün su ve katran fazlarının içerdikleri su miktarları Karl-Fischer cihazında tayin edilmişlerdir. Tablo 4.4 de bu veriler gösterilmiştir. Tablo 4.4 den görüldüğü gibi bitümlü şistin katran içeriğindeki su miktarı, alçak yoğunluk polietilen ilavesi ile azalmıştır. Ayrıca belirtmek gerekir ki karışım katranının su içeriği teorik miktardan daha azdır. Bu sonuç da beraber pirolizleme sırasında polimer ve şistin bozunma ürünleri arasında ikincil reaksiyonların olduğu savımızı desteklemektedir. Bunun alçak yoğunluk polietilen ile Göynük bitümlü şist arasında bir etkileşimle gerçekleştiğini düşünebiliriz. Bu sayede bitümlü şist sıvı ürünün yakıt olarak değerlendirilme olasılığı mümkün olabilecektir.

Sonuç olarak, bitümlü şistin polimer ile beraber pirolizlenmesi, şistten elde edilecek ham petrol eşdeğeri sıvı ürünün yakıt kalitesini artıracaktır.

Tablo 4.2. Piroliz katran kompozisyonu, % ağırlıkça

Karışım Oranı (AYPE: GŞ)	100: 0	50: 50	25: 75	0: 100
Asfalten, %	0,65	3,07	3,19	13,9
Alifatik, %	72,30	66,32	56,58	24,93
Aromatik, %	26,68	25,14	17,84	11,66
Polar, %	1,02	15,84	18,28	63,41

Tablo 4.3 Piroliz katranının elemental analizi, %ağırlık

Karışım Oranı (AYPE: GŞ)	100: 0	75: 25	50: 50	25: 75	0: 100
C	84,86	80,90	80,30	80,79	67,35
H	13,85	13,14	12,67	11,95	9,36
N	-	0,31	0,40	0,57	1,52
S	-	0,22	0,50	0,79	2,08

Tablo 4.4. Piroliz sıvı ürünlerindeki su miktarları, %

Karışım Oranı (AYPE: GŞ)	0:100	50:50
Katran	17,1082	0,32
Su Fazı	94,3463	92,168

4.4. Elde Edilen Piroliz Gazının Özellikleri

Alçak yoğunluk polietilen ve Göynük bitümlü şistin 50:50 karışım oranındaki beraber pirolizinden elde edilen piroliz gazının gaz kromatografik analiz sonuçları Tablo 4.5 de verilmiştir. Gaz ürünler içindeki H_2S miktarı ise PbS şeklinde tutularak gravimetrik yolla hesaplanmış ve 1,08 gr olarak bulunmuştur. Tablo 4.5 'de görüldüğü gibi piroliz gazının hidrokarbon içeriği fazladır. Hesaplanan üst ısı değeri 1333,73 kJ/mol olup bu gaz piroliz sisteminin ısıtılması için yakıt olarak kullanılabilir.

Tablo 4.5. Piroliz gazı bileşimi, %mol

Metan	19,07
Etan	11,03
Etilen	12,86
C₃	10,18
C₄	8,85
C₅	7,35
C₆	—
CO	3,73
CO₂	4,70

4.5. Elde Edilen Piroliz Kokunun Özellikleri

Göynük bitümlü şistin tekli bileşen olarak pirolizinden elde edilen piroliz koku ve farklı karışım oranlarındaki Göynük bitümlü şist ile alçak yoğunluk polietilenin beraber pirolizlerinden elde edilen piroliz koklarına uygulanan elemental analiz sonuçları Tablo 4.6 da verilmiştir. Piroliz çalışmalarından elde edilen koklar, içerdikleri inorganik maddeleri uzaklaştırmak için %10'luk HCl ile kaynatılmış, saf suyla yıkanmıştır. Tablo 4.7 de yıkanmamış piroliz koklarının kül değerleri ile yıkanmış piroliz koklarının kül değerleri arasındaki değişim verilmiştir.

Asitle yıkama ile koklardaki kül oranları kül içeriğindeki silisli bileşiklerin fazla olması nedeniyle ancak %35–45 oranında azaltılabilmektedir.

Tablo 4.6 Asitle yıkanmış ham kokun elemental analizi, %ağırlık

C	59,50
H	2,48
N	2,33
S	0,89
O*	34,80

* farktan hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. Piroliz koklarının kül içerikleri, %ağırlık

Karışım Oranı (AYPE: GŞ)	75: 25	50: 50	25: 75	0: 100
Yıkama öncesi	35,45	33,31	34,10	31,17
Yıkama sonrası	22,19	20,15	19,65	20,4

4.6. Piroliz Kokunun Fiziksel Aktivasyonu

50:50 karışım oranındaki alçak yoğunluk polietilen ve Göynük bitümlü şistin beraber pirolizinden elde edilmiş ve asitle yıkanmış kokun, 5 farklı periyotta gerçekleştirilmiş CO₂ ile aktivasyon denemelerinde meydana gelen kütle kayıpları Şekil 4.3 de gösterilmiştir.

Aktivasyon süresinin artışıyla kokun kütle kaybı sürekli bir artış göstermiştir. 20 saatlik bir aktivasyon süresinde koktaki karbonun tamamının CO₂ e dönüştüğü söylenebilir.



Şekil 4.3. Piroliz koku, aktivasyon süresi-kütle kaybı grafiği

Aktivasyon süresinin elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacmine etkisi, Tablo 4.8. de verilmiştir. Tablo 4.8 de görüldüğü gibi ham kokun yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi 12 saate kadar artan aktivasyon süresi ile artmakta, 12 saatlik aktivasyondan daha uzun sürede büyük oranda düşmüştür. Literatürde değişik karbonlu materyallerden (bitkisel atıklar, kömürler gibi) elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarına göre bu çalışmada elde edilen aktif karbonların yüzey alanları düşüktür. Bunun nedeni bitümlü şiste deki inorganik içeriğin fazla olması ve asitle yıkamayla ancak bir kısmının koktan uzaklaştırılması

dolayısıyla elde edilen aktif karbonların da inorganik içeriğinin fazla olmasıdır.

Tablo 4.8. Ham kok ve aktif karbonların yüzey özellikleri

Aktivasyon süresi, saat	BET yüzey alanı, m ² /g	T-plot dış yüzey alanı, m ² /g	T-plot mikrogözenek hacmi, cm ³ /g	Ortalama gözenek genişliği, nm
—	39,22	65,33	0,02	35,09
4	83,07	54,09	0,11	44,70
6	106,81	82,29	0,14	41,99
12	128,90	120,43	0,15	43,20
20	61,33	137,83	0,02	35,83

4.7. Ham Ve Aktif Karbonun Özellikleri

50:50 karışım oranındaki alçak yoğunluk polietilen ve Göynük bitümlü şistin beraber pirolizinden elde edilmiş yıkanmamış kokda, yıkanmış kokda ve 12 saat süreyle CO₂ ile aktive edilmiş aktif karbonda Boehm titrasyon metodu ile asidik ve bazik grupları tayin edilmiştir. Ayrıca bu üç örnek için iyot sayısı tespit edilmiştir. Ham kokların ve aktif karbonun yapıları hakkında bilgi edinebilmek ve kıyaslama yapabilmek için Tablo 4.9 de bu veriler gösterilmiştir.

Tablo 4.9 Ham kokların ve aktif karbonun yapısal özellikleri

	Yıkanmamış Kok	Yıkanmış Kok	12 Saat Aktive Edilmiş Kok
Asit sayısı, mmol/g kok	1,68	2,30	2,80
Baz sayısı, mmol/g kok	1,88	0,40	1,80
İyot sayısı, mg I₂/g kok	146,03	228,47	596,2899

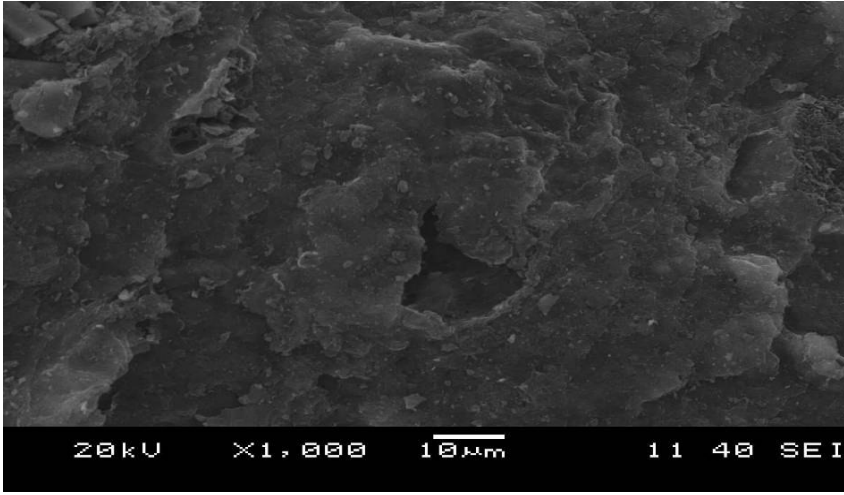
Aktive edilmiş kokda asit sayısının daha yüksek olması aktivasyon sırasında karbon yüzeyinde oksitlenme sonucu karboksilik, fenolik ve lakton grupları gibi oksijenli grupların oluştuğunu göstermektedir. Ham ve aktive olmuş kokların yüzey özelliklerindeki esas fark kromen gibi bazik grupların oluşumunda gözlenmektedir. Yıkanmamış ham kokun baz sayısının yüksek olmasının nedeni, inorganik içeriklerin organik bazik gruplar gibi asitle reaksiyon vermesi olabilir.

50:50 karışım oranındaki alçak yoğunluk polietilen ve Göynük bitümlü şistin beraber pirolizinden elde edilmiş ham kokun elektron mikroskopisi görüntüleri. Şekil 4.4 de, 12 saat süreyle CO₂ ile aktive edilmiş aktif karbonun elektron mikroskopisi görüntüleri Şekil 4.5.de görülmektedir. Ham kokun SEM görüntüsü incelendiğinde, gözeneksiz, düz bir dış yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşılık, aktif

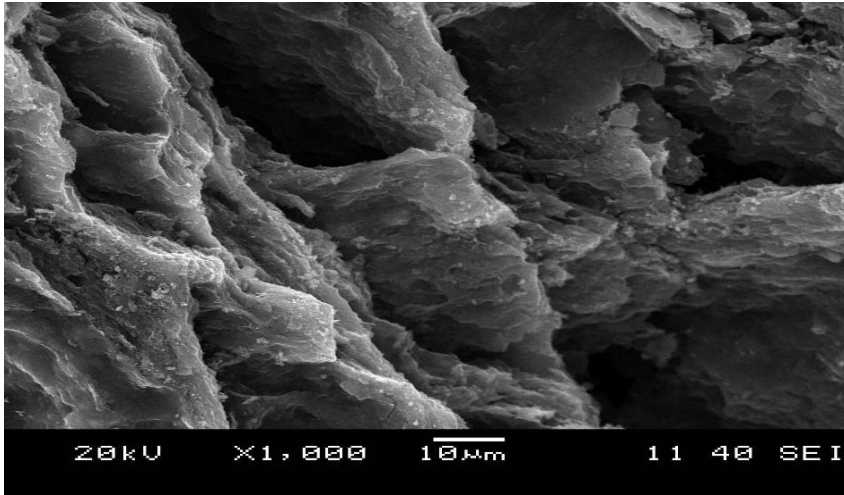
karbonun SEM görüntülerinde ise CO₂ aktivasyonu ile oluşan gözenekler açıkça görülmektedir.

50:50 karışım oranındaki şist/polimer pirolizinden elde edilen yıkanmış ve yıkanmamış koklar ile bunlardan elde edilen aktif karbonun içerdikleri organik fonksiyonel grupları tespit edebilmek amacıyla IR spektrokopisinde spektrumları alınmıştır. Üç örneğe ait spektrum verileri Şekil 4.6. de gösterilmiştir.

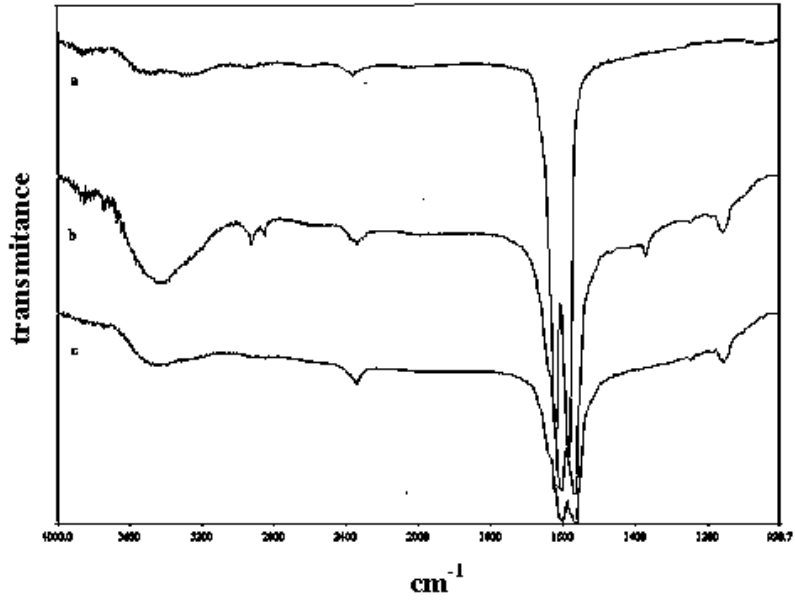
Tüm spektrumlarda görülen 1566–1600 cm⁻¹ arasındaki bandlar aromatik halkalardaki gerilme titreşim bantlarıdır. Bu da gerek ham kokların gerekse aktif karbonun aromatik yapıda olduğunu gösterir. Aktif karbondaki görülen en önemli farklılık 3444 cm⁻¹ de görülen –OH bandıdır ki bu da aktif karbon yüzeyinde fenolik ve karboksilik grupların varlığını gösterir. 1368 cm⁻¹ de oluşan ufak band da aktif karbondaki karboksilik veya karboksilat gruplarından dolayısıdır. 2922 ve 2851 cm⁻¹ de ki oluşmuş ufak bandlarda (C–H asimetric ve simetric gerilme) alifatik bileşiklerin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.4. Ham kokun SEM görüntüsü



Şekil 4.5. 12 saat aktive edilmiş karbonun SEM görüntüsü



Şekil 4.6. Aktif karbonun ve ham kokların IR spektrumları a)yıkanmamış ham kok, b)aktif karbon, c)yıkanmış ham kok

4.8. Adsorpsiyon Kapasiteleri

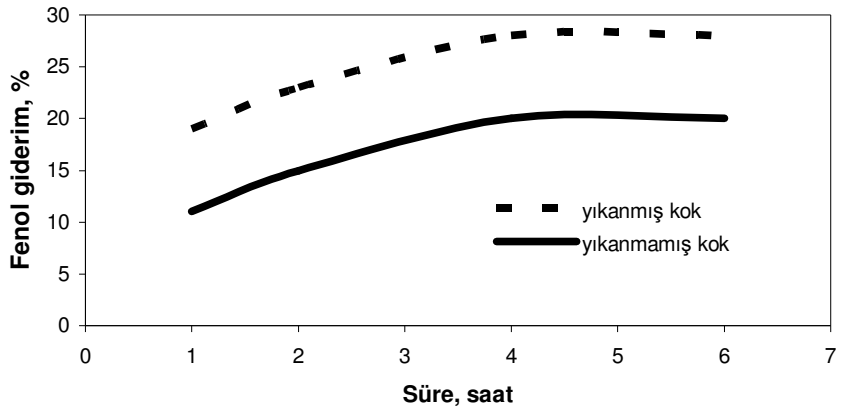
Bu tez çalışmasında 50:50 GŞ ve AYPE karışımının piroliz sonucu elde edilen ham koklar (asitle yıkanmış ve yıkanmamış) ve asitle yıkanmış ham kokun 6 saatlik CO₂ aktivasyonu ile elde edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür.

4.8.1.Fenol Adsorpsiyonu

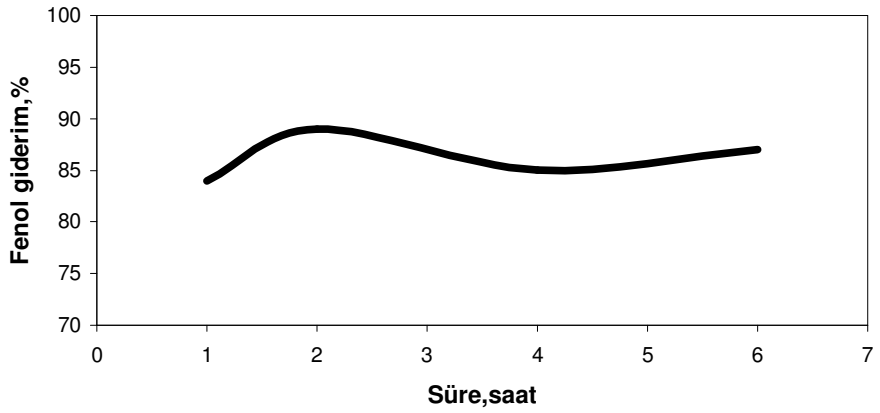
Yapılan adsorpsiyon denemeleri sonucunda, ham kokların maksimum fenol adsorpsiyon kapasitesi, yıkanmış kok için % 28 ve yıkanmamış kok için % 20 olarak bulunmuştur. 4 saatlik bir adsorpsiyon süresinin yeterli olduğu Şekil 4.7 de görülmektedir. Aktif karbonun fenol adsorpsiyonunda ise adsorpsiyon süresinin bir etkisi gözlenmemiştir. (Şekil 4.8.).

İzoterm çalışmaları için farklı konsantrasyonlardaki fenol çözeltileriyle adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yıkanmış ve yıkanmamış ham koklar için, fenol adsorpsiyonu gerek Freundlich gerekse Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermemiştir. Aktif karbon için ise fenol adsorpsiyonu sadece Langmuir izotermine uymaktadır.

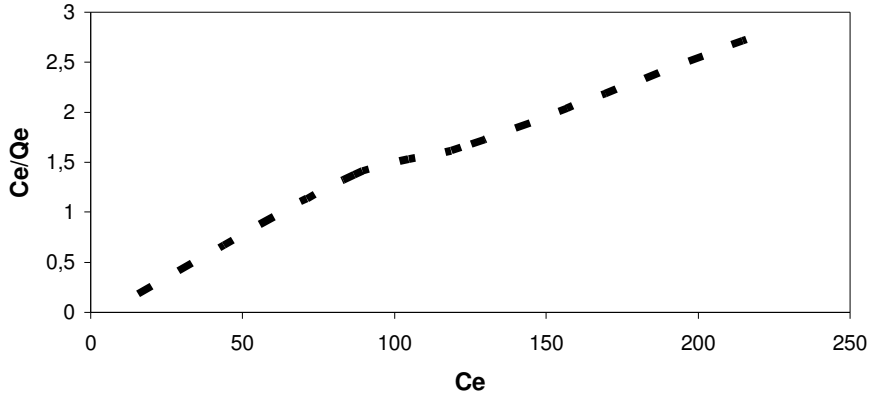
Aktif karbon için Langmuir izoterm verileri Şekil 4.9.da gösterilmiştir. İzoterm sabitleri Tablo 4.10. da verilmiştir.



Şekil 4.7. Ham koklar için %fenol giderim-zaman adsorpsiyon grafiği



Şekil 4.8. Aktif karbon için %fenol giderim-zaman adsorpsiyon grafiği



Şekil 4.9. Aktif karbon, fenol-Langmuir izotermi

Tablo 4.10. Aktif karbon, fenol, Langmuir izoterm değerleri

$Q_m(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(1 \text{ mg}^{-1})$	R^2
80,64516	0,107266	0,9844

Burada aktif karbonun yanı sıra aktifleştirilmemiş ham kokların değerlerinin verilmesinin amacı; kokun aktifleştirildikten sonra gelişmiş yüzey alanına ve mikro gözenek yapısına sahip olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesini fazlalaştığını gösterebilmektir. Tablo 4.10 da yer alan adsorpsiyon değerleri ile literatürde yapılan çalışmaları karşılaştırıldığında; farklı aktif karbonlara ait Langmuir fenol adsorpsiyon kapasitesi $46\text{--}240 \text{ mg g}^{-1}$ arasında bulunmuştur(*Tseng R., ve arkadaşları, 2003*).

4.8.2. Cr(VI) Adsorpsiyonu

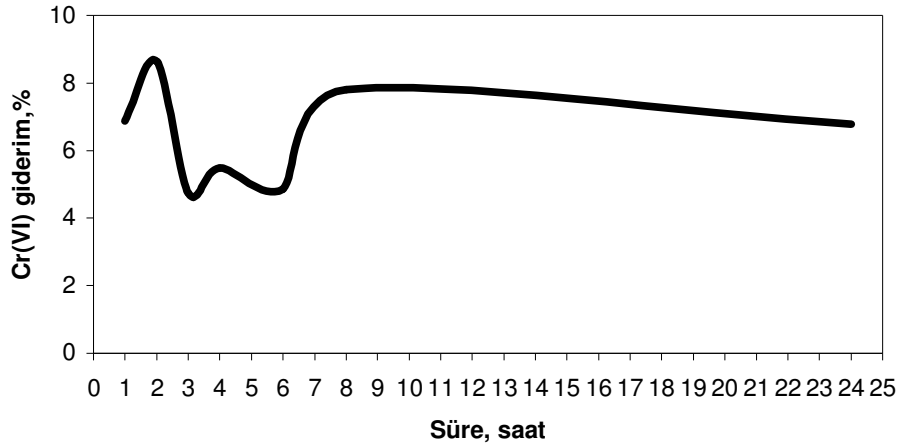
Yıkanmış ve yıkanmamış ham kok ile aktif karbonun, Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin saptanması için öncelikle maksimum adsorpsiyonun olduğu denge zamanı ve pH saptanmıştır.

Ham koklarda en uygun denge zamanı yıkanmış için 2 saat ve yıkanmamış için 3 saat olarak bulunmuştur. (Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.)

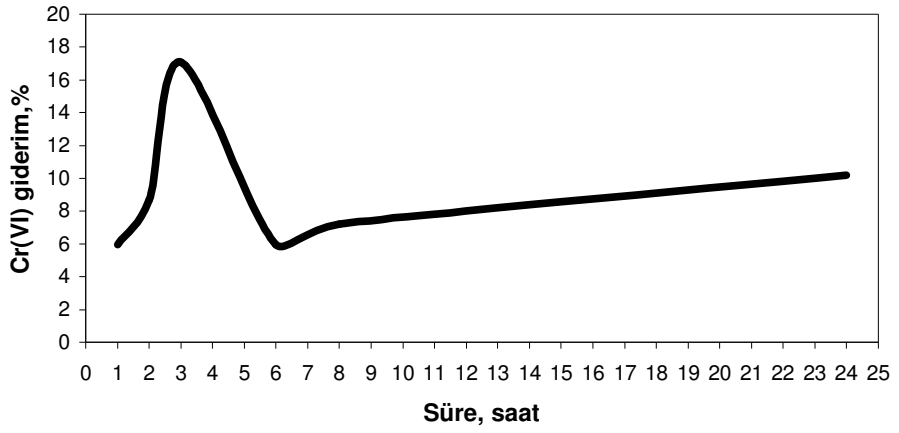
Farklı pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, pH'ın değişmesi örneklerin Cr(VI) adsorplama kapasitelerini önemli ölçüde değiştirmektedir (Şekil 4.12.ve Şekil 4.13.). Her iki ham kok için de Cr(VI) adsorpsiyonunun asidik ortamda, pH 2 değerinde iken en yüksek olduğunu görmekteyiz. Çözelti pH sı gerek adsorbanın yüzeyini gerekse adsorblanan maddenin yükünü etkilemektedir. Düşük pH larda krom çözeltide CrO_4^- anyonu şeklinde.Öte yandan düşük pH larda adsorbanın yüzeyi protonlanacağı için kromu adsorplama kapasitesi artar (Mor et al., 2007).

Bu çalışmada pH' 2 de adsorplanan maksimum Cr(VI) miktarı yıkanmamış ham kok için % 28,83 ve yıkanmış ham kok için % 23,51 olarak bulunmuştur.

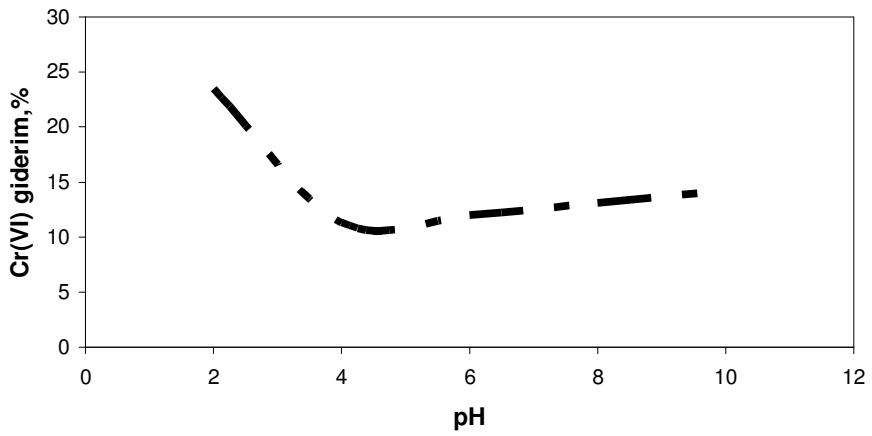
Yıkanmış ve yıkanmamış ham kok ile aktif karbonun pH' de 2 de ve 2 saat süre için 20 ile 80 ppm arasında hazırlanan Cr(VI) çözeltilerinde adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş ve buna bağlı olarak Şekil 4.14., Şekil 4.15.ve Şekil 4.16.da görülen adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonu, yıkanmış kok için her iki izoterm modeline uygunluk gösterirken, yıkanmamış kok ve aktif karbon Langmuir izotermine uygunluk göstermişlerdir. Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri Şekil 4.17., Şekil 4.18., Şekil 4.29., Şekil 4.20.de gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ise Tablo 4.11 de verilmiştir.



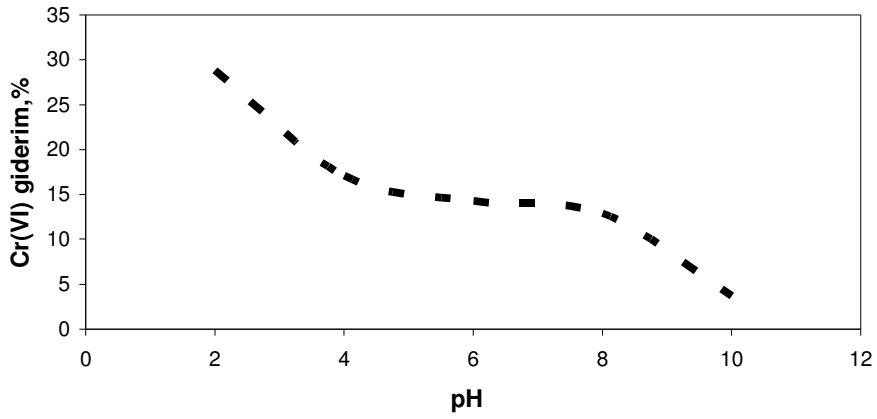
Şekil 4.10. Yıkanmış ham kok, %Cr(VI)-zaman adsorpsiyon grafiği



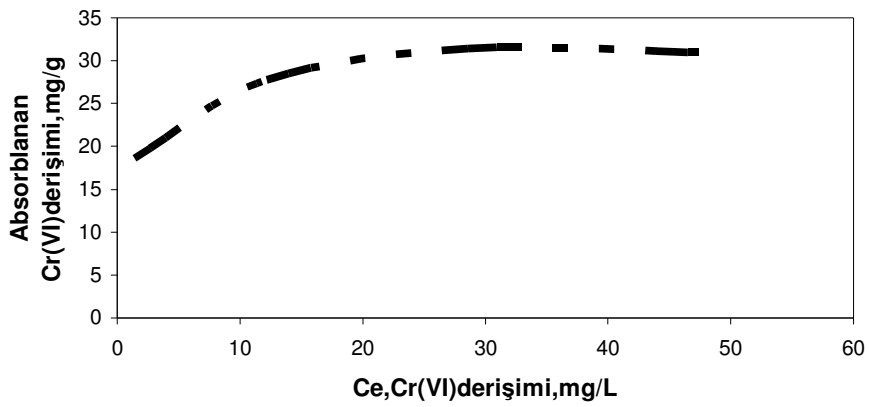
Şekil 4.11. Yıkanmamış ham kok, %Cr(VI)- zaman adsorpsiyon grafiği



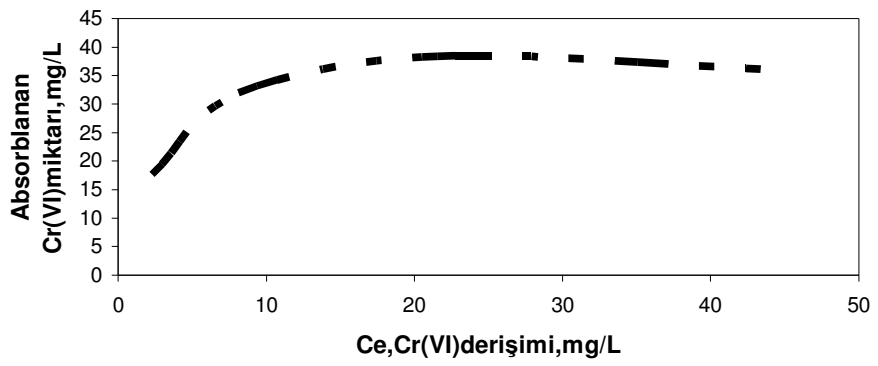
Şekil 4.12. Yıkanmış ham kok, % Cr(VI)-pH adsorpsiyon grafiği



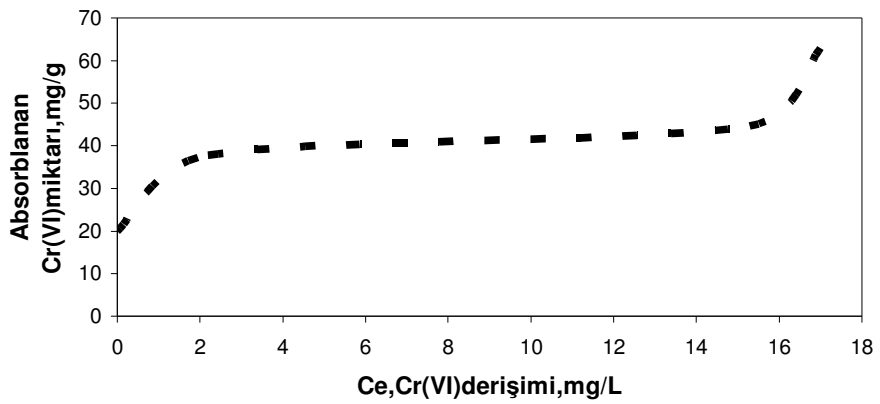
Şekil 4.13. Yıkanmamış ham kok, % Cr(VI)-pH adsorpsiyon grafiği



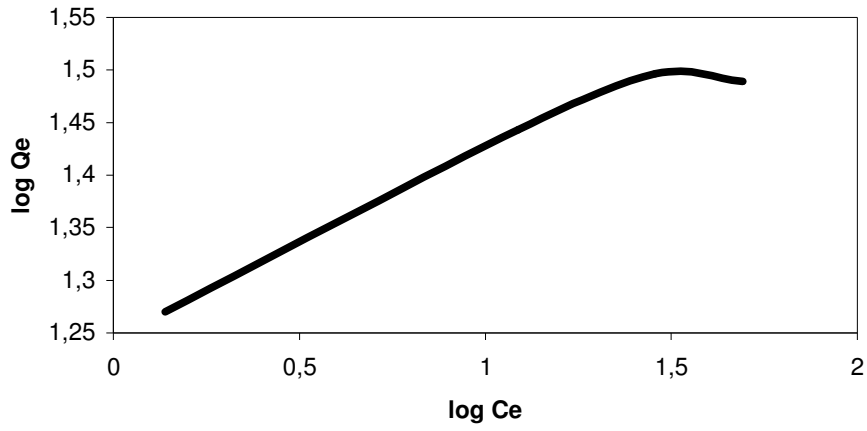
Şekil 4.14. Yıkanmış ham kok, Cr(VI) üzerinde adsorpsiyon izotermi



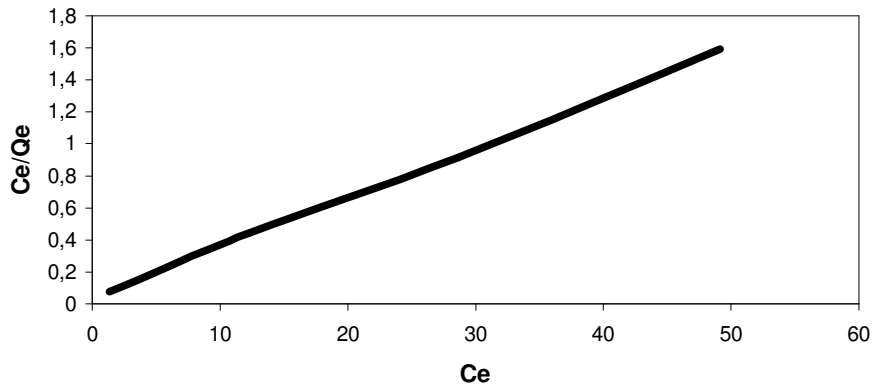
Şekil 4.15. Yıkanmamış ham kok, Cr(VI) üzerinde adsorpsiyon izotermi



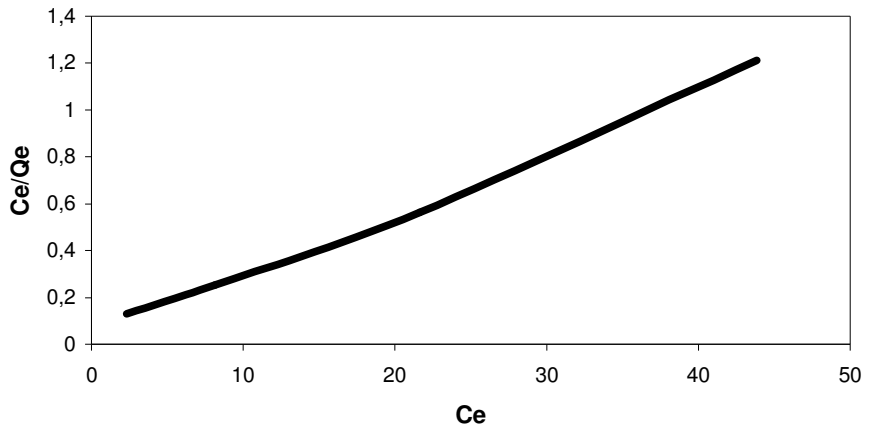
Şekil 4.16. Aktif karbon, Cr(VI) üzerinde adsorpsiyon izotermi



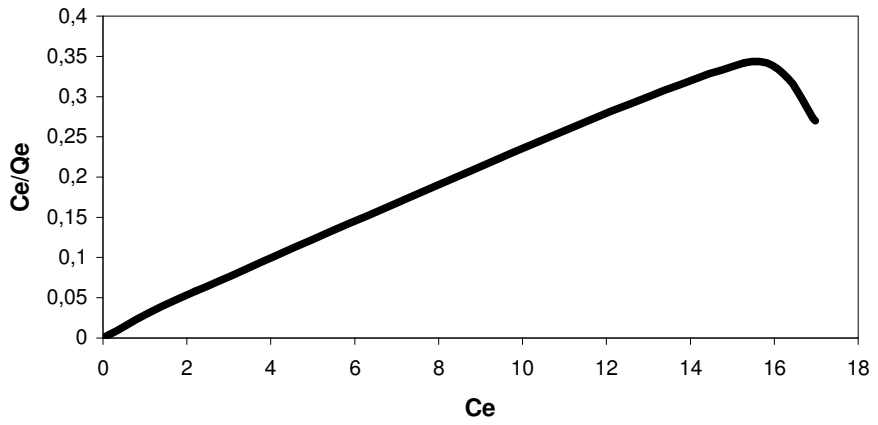
Şekil 4.17. Yıkanmış ham kok, Cr(VI) adsorpsiyonu-Freundlich izotermi



Şekil 4.18. Yıkanmış ham kok, Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi



Şekil 4.19. Yıkanmamış kokun, Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi



Şekil 4.20. Aktif karbonun, Cr(VI) adsorpsiyonu-Langmuir izotermi

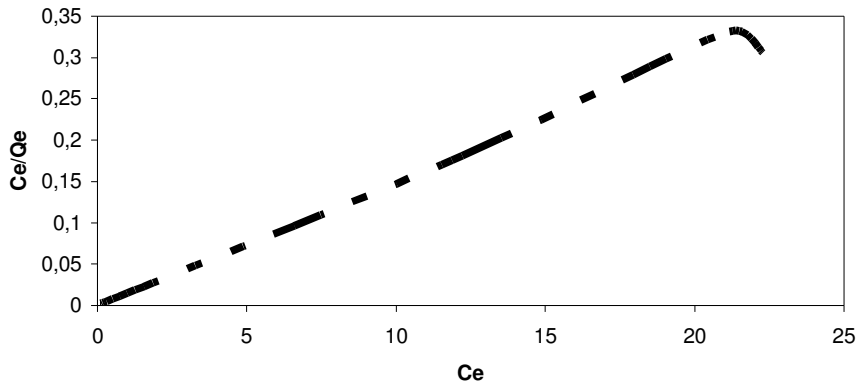
Tablo 4.11. Cr(VI),Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri

	Langmuir sabitleri		
	Q_m (mg g⁻¹)	K_L (l mg⁻¹)	R^2
Yıkanmış kok	31,74603	0,884831	0,9991
Yıkanmamış kok	38,16794	0,596811	0,9953
Aktif karbon	55,24862	15,87719	0,932
	Freundlich sabitleri		
	1/n	K_F	R^2
Yıkanmış kok	0,1516	18,15934	0,9576

4.8.3. Metilen mavisi adsorpsiyonu

Metilen mavisi adsorpsiyonu için ham koklarla yapılan ön denemelerde adsorpsiyon değerinin çok düşük bulunduğundan, bu adsorbat için adsorpsiyon çalışmaları sadece aktif karbon ile yapılmıştır.

Metilen mavisinin aktif karbondaki adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için normal pH ve 24 saatlik sürede 50 ile 100 ppm arasındaki farklı derişimlerdeki zeltelerin adsorpsiyonları incelenmiş ve Langmuir izoterm eğrileri şekil 4.21. de gösterilmiştir. Langmuir izotermi için hesaplanan sayısal değerler Tablo 4.12. de verilmiştir



Şekil 4.21. Aktif karbon, metilen mavisi-Langmuir izotermi

Tablo 4.12. Aktif karbon, metilen mavisi,Langmuir izoterm değerleri

Q_m (mg g^{-1})	K_L (1 mg^{-1})	R^2
68,49315	18,25	0,9914

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada önemli plastik materyallerden biri olan polietilenin düşük yoğunluklu olan (AYPE) tipi ile Bolu Göynük bölgesinden temin edilmiş olan bitümlü şistle çalışılmıştır.

Plastik malzemenin gün geçtikçe artan kullanımı sonucu ortaya çıkardığı atığın geri kazanımla değerlendirilebilmesi ve yurdumuzda çok önemli bir rezerve sahip olmasına rağmen kullanılabilmesi mümkün olmayan şistin ekonomik katkı sağlayan ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda polietilen ve bitümlü şist farklı karışım oranlarında pirolizlenmişlerdir. İşlem sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir. Bunlar tek tek incelenerek kullanılabilme kapasiteleri araştırılmıştır.

Bitümlü şist ve bitümlü şist/polietilen karışımının pirolizinden sıvı ürün olarak elde edilen katranın kimyasal kompozisyonu incelenmiş ve sadece şistden elde edilen katran yüksek oranda polar bileşiklerce zengin iken karışımdan elde edilen katranın alifatik ve aromatik bileşiklerce zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu da karışım pirolizinden elde edilen katranın yakıt olarak kullanılabilme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.

Pirolizden elde edilen gaz ürünün üst ısı değeri 1333,73 kJ/mol olup bu gazın piroliz sisteminin ısıtılması için yakıt olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

Piroliz katı ürünü olan ham kok, aktif karbon olarak kullanımı sağlanması amacıyla CO₂ ile farklı aktivasyon sürelerinde fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal yapısı incelenmiştir. Ayrıca atık sularda fenol, Cr(VI) ve metilen mavisi giderim kapasitesi araştırılmak amacıyla adsorpsiyon kapasiteleri üzerinde çalışılmıştır. Aktif karbon ve ham kok ile ayrı olarak yürütülen adsorpsiyon işlem sonuçları kıyaslanmıştır. Sonuçlar bize aktif karbonun atık sulardan metilen mavisi, fenol ve Cr(VI) gideriminde bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadili A., Chanaal Ben M., Mokhlisse.,** Pyrolysis Kinetics Of Polypropylene Morocco Oil Shale And Their Mixture, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 89 ,(2007) 1, 203–209
- Apak E., Yardım M. F. , Ekinçi E.,**Preparation of carbon fibre precursors from the pyrolysis and copyrolysis of Avgamasya asphaltite and Goyunuk oil shale: vacuum distillation and hexane extraction, *Carbon* 40 (2002) 1331–1337
- Ballice L.,Yüksel M., Sağlam M., Reimert R., Schulz H.,** Classification of volatile products evolved during temperature programmed co-pyrolysis of Turkish oil shales with low density polyethylene ,*Fuel Vol.* 77, No.13,pp. 1431–1441, 1998
- Ballice L.,** Classification of volatile products evolved from the temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish oil shales with atactic polypropylene (APP) , *Energy&Fuels* 2001, 15, 659–665
- Ballice L.,** Chemical demineralization of Golynuk (Turkey) Oil shale and Pyrolysis of demineralization products, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2006, 45, 906-912.
- Conesa J. A., Font R., Marcilla A.,** *Energy Fuel.* 11 (1997) 126–136.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Değirmenci L. , Durusoy T., Thermal degradation kinetics of Göynük oil shale with polystyrene , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol., 79 (2005) ,663–668.

El harfi K., Bennouna C., Mokhlisse A., Chanaa Ben M., Lemee L., Joffre J., Ambles A., Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (50) (1999) 163-174.

Ekstrom A., C.J.R. Fookes, H.J. Loeh, C.H. Randall, C. Rovere, J. Ellis., *Fuel* , 66 , (1987) ,1133.

Font R., Aracil I., Fullana A., Gullon M. I., Conesa J.A., Semivolatile compounds in pyrolysis of polyethylene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68–69 (2003) 599–611.

Gersten J., Fainberg V., Fainberg A., Garbar A., Hetsroni G., Shindler Y., Utilization of waste polymers through one-stage low-temperature pyrolysis with oil shale , *Fuel* 78 (1999) 987–990.

Jaber J.O., Probert SD., Williams PT., Evaluation of oil yield from Jordanian oil shales , *Energy* , 24 ,(1999) ,761–781.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jalil A. Pasl.**, Investigations on polyethylene degradation into fuel oil over tungstophosphoric acid supported on MCM-41 mesoporous silica ,(*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* ,65 (2002) 185–195
- Kaminsky W., Sinn H., Stiller C.**, *Chem.-Ing.-Tech.*, 57 (1985) 778-779.
- Kanno T., Kimura M., Ikenaga N., Suzuki T.**, Coliquefaction of coal with polyethylene using Fe(CO)₅-S as catalyst, *Energy & Fuels* 2000, 14, 612–617.
1739
- Khraisha H. Yahya.**, Flash pyrolysis of oil shales in a fluidized bed reactor, *Energy Conversion & Management* , 42 (2000), 1729-
- Kiran N., Ekinci E., Snape C.E.**, Recycling of plastic wastes via pyrolysis , *Resources, Conservation and Recycling* ,29 (2000) 273–283.
- Marcilla A., Gomez A., Garcia Angela N., Olaya Mar M.**, Kinetic study of the catalytic decomposition of different commercial polyethylenes over an MCM-41 catalyst , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64 (2002) 85–101.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi,., 2007, Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal, *Bioresource Technology*, 2007, 98:954–957p.

Olukçu N., Yanık J., Sağlam M., Yuksel M. , Liquefaction of Beypazarı oil shale by pyrolysis , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* ,64 (2002) ,29–41.

Sınağ A., Sungur M., Canel M. , Effect of experimental conditions on the yields during the copyrolysis of Mustafa Kemal Pasüa (MKP) lignite (Turkey) with low-density polyethylene , *Energy & Fuels* , 2006, 20, 1609–1613.

Taghiei,M., Feng M., Huggins Z., Huffman F. E., Coliquefaction of waste plastics with coal., *Energy Fuels* , 1994, 8, 1228–1232.

Walendziewski J., Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment , *Fuel*, 2001.

Wang L., Chen P., Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics, *Chemical Engineering and Processing*, 43,(2004),145–148.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Williams P., Chishti H., Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* ,55 ,2000, 217-234.

Williams Paul T., Ahmad N., Investigation of oil shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis, *Applied Energy* 66 (2000) 113-133

Yağmur S., Durusoy T., Kinetics of the pyrolysis and combustion of Göynük oil shale , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 86 (2006) 2, 479–482

ÖZGEÇMİŞ

Cevahir BOZOĞLU 1972 yılında İzmir’ de dünyaya geldi. Lise öğrenimini İzmir Buca Lisesi’ nde tamamladıktan sonra lisans eğitimini Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde 1996 yılında tamamladı. Mezun olduktan sonra 2004 yılına kadar Oerlikon Kaynak Elektrotları Sanayi A.Ş.’ de giriş kalite kontrol şefi olarak çalıştı. Aynı yıl Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksekokulu’nda yılında göreve başladı ve halen aynı kurumda çalışmalarını sürdürmektedir. 2005 yılında Ege Üniversitesi Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalında yüksek lisansa başladı.

“Bitümlü Şist-Plastik Karışımları Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi” adlı yüksek lisans tezini 2008 yılında tamamladı.