

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

ODUN-POLİETİLEN KARIŞIMLARINDAN DUMANSIZ YAKIT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuba ERŞEN

(07218101)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimyasal Teknolojiler

Danışman: Prof.Dr. Dursun PEHLİVAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 21 Ocak 2011

ŞUBAT-2011

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

ODUN-POLİETİLEN KARIŞIMLARINDAN DUMANSIZ YAKIT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuba ERŞEN

(07218101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 21 Ocak 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 18 Şubat 2011

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Dursun PEHLİVAN (Fırat Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Fikret TÜMEN (Fırat Ü.)
Doç.Dr. Hüseyin KARACA (İnönü Ü.)

ŞUBAT- 2011

ÖNSÖZ

Günümüz yaşamında insanların en temel amaçlarından biri olan yüksek kalitede bir yaşam sürdürmek, tüketim artışına ve buna bağlı olarak da atık miktarının, çevre kirliliğinin ve enerji ihtiyacının artmasına sebep olmaktadır. Hızlı sanayileşme, teknolojinin yaygın ve yanlış kullanımı, nüfus artışı, bilinçsizlik ve çevre sağlığının öneminin anlaşılamamış olması, çevre kirliliğinin artışını daha da hızlandırmaktadır. Bu durum ise toplumları daha iyi bir çevre bilinci kazanmaya zorlamaktadır. Özellikle Dünya’da nüfus artışına paralel olarak enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Buna karşılık fosil yakıt rezervleri ciddi bir şekilde azalmakta ve hava kirliliğinden duyulan rahatsızlık ise önemli ölçüde artmaktadır. Tüm bu olumsuzluklar göz önünde bulundurulduğunda, yüksek lisans çalışmamda, odun ve plastik atıkların değerlendirilerek çevrede oluşan kirliliklerini azaltmak ve bu maddelere geride yüksek oranda katı atık bırakmayı özendiren piroliz koşulları uygulayarak uçucu maddesinin giderilmesi, bu proses sırasında odun ile polietilen arasındaki karşılıklı etkileşimin ve elde edilen pellet artığının (char) özellikleri ile havadaki reaktivitesinin araştırılmasını amaçladım.

Yüksek lisans çalışmamda danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, zamanını, ilgi ve alakasını benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN’ a,

Tecrübeleri, yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Melek Yılğın’ a ve Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY’ a,

Çalışmalarım ile yakından ilgilenip, sürekli destek veren sevgili arkadaşım Arş. Gör. Şeyda TAŞAR’ a,

Yaşamım boyunca bana maddi ve manevi her türlü desteği veren, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tuba ERŞEN

ELAZIĞ–2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	V
TABLOLAR LİSTESİ.....	VII
SEMBOLLER LİSTESİ.....	IX
ÖZET.....	X
SUMMARY.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	4
2.1. Enerji.....	4
2.1.1. Enerji Kaynakları.....	5
2.1.2. Enerji Tüketimi ve Çevre.....	6
2.1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımı.....	7
2.2. Plastikler.....	8
2.2.1. Plastiklerin Kullanımı.....	10
2.2.2. Plastik Atıklar.....	10
2.2.2.1. Endüstriyel Plastik Atıklar.....	11
2.2.2.2. Şehirsal Plastik Atıklar.....	11
2.2.3. Polietilen	11
2.3. Biyokütle.....	14
2.3.1. Biyokütlenin Yapısı.....	16
2.3.1.1. Odun.....	16
2.3.2. Biyokütle Kaynakları.....	19
2.3.3. Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü.....	21
2.3.3.1. Termokimyasal Dönüşümler.....	23
2.3.3.1.1. Gazlaştırma.....	23
2.3.3.1.2. Sıvılaştırma.....	25
2.3.3.1.3. Yakma.....	26

2.3.3.1.4. Piroliz.....	28
2.3.3.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	29
2.3.3.3. Piroliz Yöntemleri.....	33
2.3.3.4. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	35
2.3.3.4.1. Birincil ürünler.....	36
2.3.3.4.2. İkincil ürünler.....	38
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	40
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
4.1. Materyal ve Yöntem.....	44
4.2. Piroliz Deneyleri.....	45
4.2.1. Çam Odunu-AYYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri.....	47
4.2.2. Diğer Piroliz Deneyleri.....	49
4.3. Yakma Deneyleri.....	49
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1. Piroliz Deneyleri.....	51
5.1.1. Çam Odunu-AYYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri.....	51
5.1.2. Çam Odunu-ADYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri.....	58
5.1.3. Çam Odunu-HYYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri.....	59
5.2. Yakma Deneyleri.....	60
6. SONUÇLAR.....	64
KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Farklı tipteki polietilen zincir yapıları, a) YYPE, b) DYPE, c) LDYPE	12
Şekil 2.2. Biyokütle oluşum, dönüşüm ve tüketim süreçleri.....	15
Şekil 2.3. Biyokütlenin bileşenleri	16
Şekil.2.4. Selülozun stereo kimyasal formülü.....	17
Şekil 2.5. Hemiselülozun kimyasal yapısı	18
Şekil 2.6. Ligninin yapısı.....	19
Şekil 2.7. Enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	21
Şekil 2.8. Biyoyakıt teknolojisi	22
Şekil 2.9. Biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünlerin kullanımı	25
Şekil 4.1. Çam odunu-AYYPE karışımlarından hazırlanan pelletler.....	46
Şekil 4.2. Çam odunu-ADYPE karışımlarından hazırlanan pelletler.....	46
Şekil 4.3. Piroliz deney düzeneği.....	47
Şekil 4.4. Piroliz deney düzeneği resmi.....	47
Şekil 4.5. Yakma düzeneği.....	49
Şekil.5.1. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ısıtma hızının ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) etkisi (sıcaklık: 700°C , azot akış hızı: $20\text{ml}/\text{dk}$).....	52
Şekil 5.2. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine azot akış hızının (ml/dk) etkisi (sıcaklık: 700°C , ısıtma hızı: $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$).....	53
Şekil 5.3. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine azot akış hızının (ml/dk) etkisi (sıcaklık: 700°C , ısıtma hızı: $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$).....	53
Şekil 5.4. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine son sıcaklığın ($^{\circ}\text{C}$) etkisi (azot akış hızı: $10\text{ml}/\text{dk}$, ısıtma hızı: $1^{\circ}\text{C}/\text{dk}$).....	54

Şekil 5.5. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine son sıcaklığın ($^{\circ}\text{C}$) etkisi (azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 5°C/dk).....	55
Şekil 5.6. Farklı oranlarda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine karışım oranının etkisi (sıcaklık: 500°C , azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk).....	56
Şekil 5.7. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ortalama tane büyüklüğünün etkisi (sıcaklık: 500°C , azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk).....	57
Şekil 5.8. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine çoklu pelletlerin etkisi (sıcaklık: 500°C , azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk).....	58
Şekil 5.9. Eşit oranda çam odunu ve ADYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ısıtma hızının ($^{\circ}\text{C/dk}$) etkisi (sıcaklık: 500°C , azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -16+30 mesh).....	59
Şekil 5.10. Eşit oranda çam odunu ve HYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ısıtma hızının ($^{\circ}\text{C/dk}$) etkisi (sıcaklık: 500°C , azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -100+200 mesh).....	60
Şekil 5.11. Eşit oranda karıştırılarak hazırlanan çam odunu ve AYYPE içerikli pelletlerin tutuşma, uçucu madde ve karbon yanma sürelerinin farklı fırın başlangıç sıcaklıkları ile değişimi.....	61
Şekil 5.12. Eşit oranda karıştırılarak hazırlanan çam odunu ve AYYPE içerikli pelletlerin farklı fırın başlangıç sıcaklıklarında yanması esnasında pellet ağırlığının zamanla değişimi.....	62
Şekil 5.13(a). Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren pelletlerin 700°C fırın başlangıç sıcaklığında yanması sırasında ağırlıklarının zamanla değişiminden uçucu madde yanma hızının bulunması.....	62
Şekil 5.13(b). Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren pelletlerin 700°C fırın başlangıç sıcaklığında yanması sırasında ağırlıklarının zamanla değişiminden karbon yanma hızının bulunması.....	63

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Enerji kaynakları.....	5
Tablo 2.2. Yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları.....	6
Tablo 2.3. Plastiklerin sınıflandırılması.....	9
Tablo 2.4. Plastiklerin sınıflandırılması, tanımlama kodları ve başlıca kullanım alanları.....	10
Tablo 2.5. Biyokütle kaynakları.....	20
Tablo 2.6. Biyokütle dönüşüm prosesleri.....	23
Tablo 2.7. Termal gazlaştırıcı çeşitleri ve ürünler.....	24
Tablo 2.8. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler..	34
Tablo 2.9. Birincil ürünler bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri.....	36
Tablo 2.10. İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri.....	38
Tablo 4.1. Kullanılan HYYPE' nin özellikleri.....	44
Tablo 4.2. Örneklerin kısa analizi.....	45
Tablo 5.1. Örneklerin kısa analizi.....	46
Tablo 5.2. Eşit oranda karıştırılarak hazırlanan çam odunu ve AYYPE içerikli pelletlerin uçucu madde ve karbon yanma hızlarının fırın başlangıç sıcaklığıyla değişimi.....	63
Tablo E.1.1. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerden elde edilen ürün verimlerinin ısıtma hızı (°C/dk) ile değişimi (sıcaklık: 700°C, azot akış hızı: 20ml/dk).....	75
Tablo E.1.2. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerden elde edilen ürün verimlerinin azot akış hızı (ml/dk) ile değişimi (sıcaklık: 700°C, ısıtma hızı: 5 °C/dk).....	75
Tablo E.1.3. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin elde edilen ürün verimlerinin azot akış hızı (ml/dk) ile değişimi (sıcaklık: 700°C, ısıtma hızı: 10 °C/dk).....	76
Tablo E.1.4. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin son sıcaklık (°C) ile değişimi (azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1 °C/dk).....	76

Tablo E.1.5. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin son sıcaklık (°C) ile değişimi (azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 5 °C/dk).....	76
Tablo E.1.6. Farklı oranlarda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin karışım oranı ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk).....	77
Tablo E.1.7. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin ortalama tane büyüklüğü ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk)	77
Tablo E.1.8. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin pellet sayısı ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk).....	77
Tablo E.1.9. Eşit oranda çam odunu ve ADYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin ısıtma hızı (°C/dk) ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -16+30 mesh)....	78
Tablo E.1.10. Eşit oranda çam odunu ve HYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin ısıtma hızı (°C/dk) ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -100+200 mesh).....	78
Tablo E.2.1. Eşit oranda çam odunu-AYYPE karışımlarından hazırlanan pelletlerin 700, 800 ve 900°C' lik fırın başlangıç sıcaklıklarında yanması sırasında kaydedilen ağırlıklar (g).....	79

SEMBOLLER LİSTESİ

PP	: Polipropilen
PVC	: Polivinilklorür
PE	: Polietilen
DYPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
LDYPE	: Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
ADYPE	: Atık Düşük Yoğunluklu Polietilen
YYPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
AYYPE	: Atık Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HYYPE	: Ham Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PET	: Polietilenteraftalat
PS	: Polistiren
MHV	: Orta Isıl Değerli Gaz
LHV	: Düşük Isıl Değerli Gaz
TGA	: Termogravimetrik Analiz Cihazı
GS/MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi

ÖZET

Enerji gereksiniminin karşılanması fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması küresel ısınma tehdidine karşı koymanın yollarından biri olarak görülmektedir. Biyokütle enerjisinin değerlendirilmesi amacıyla pelletleme teknolojisinin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bazı ülkelerde odundan hazırlanan yakıt pelletleri günümüzde artık ticarileşmiş olup, konutlarda ve güç santrallerinde kullanımları önemli ölçüde artmış bulunmaktadır.

Diğer yandan günümüz yaşamında plastiklerin önemli bir yeri vardır. Bu da yaygın bir şekilde plastik atıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ancak, ortaya çıkan plastik atıkların sadece üçte biri kadarı geri dönüşüm işlemleri ile kazanılabildiğinden dolayı artan tüketim eğilimi ile birlikte kaçınılmaz bir şekilde atık plastiklerin neden olduğu görüntü kirliliği ve çevreyle ilgili kirlilik de artmaktadır. Plastiklerin doğadaki biyolojik bozunma hızlarının çok düşük olması nedeniyle, arazi doldurma gibi atık giderme yöntemleri sürdürülebilir değildir. Bu nedenle atık plastiklerin geri dönüşüm dışı yollarla da değerlendirilmesi veya giderilmesi üzerinde durulmalıdır.

Bugüne kadar çeşitli polietilenlerin değişik koşullardaki pirolizi de incelenmiştir. Bu çalışmalarda yüksek oranlarda elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, sıvı yakıt olarak değerlendirilme potansiyeli yüksek geniş bir aralıktaki parafinik, olefinik ve aromatik hidrokarbonları kapsadığını ve ağırlıklı olarak alifatik hidrokarbonlardan oluştuğunu göstermektedir.

Hem biyokütle hem de plastiklerin hızlı piroliz ile sıvı ürünlere dönüşümü ve gazlaştırılmaları üzerine pek çok çalışma olmasına karşın, uçucu maddenin ayrılma derecesinin katı ürün verimini artırıcı yönde ele alındığı pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Burada katı, sıvı ve gaz ürün miktarları üzerine sıcaklık, tane büyüklüğü, ısıtma hızı ve birincil piroliz ürünlerinin kalma süresi gibi faktörlerin etkili olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada evsel plastik atıklar arasından seçilen yüksek yoğunluklu polietilen (AYPE), düşük yoğunluklu polietilen (ADYPE), ham yüksek yoğunluklu polietilen (HYYPE) ile biyokütle olarak seçilen çam odunu tozunun birlikte pirolizi ve yanması

araştırıldı. Bu materyallerin öğütölmüş örneklerinin belirli oranlarındaki karışımlarından hazırlanan pelletlerin sabit yataktaki pirolizi sonucu oluşan ürünlerin verimlerine farklı piroliz parametrelerinin (ısıtma hızı, son sıcaklık, süpürme hızı, karışım oranı, tane büyüklüğü, pellet sayısı) etkileri ortaya konuldu. Birlikte yanma deneylerinde ise, uçucu madde ve karbon yanma süreleri ile yanma hızları belirlenmiştir.

Eşit oranda AYYPE ve çam odunu bulunduran pelletler ile en yüksek katı ürün verimi 1°C/dk ısıtma hızında, 10 ml/dk azot akışı altında ve 500°C son sıcaklıkta elde edildi. En yüksek sıvı ürün veriminin ise 5°C/dk'lık ısıtma hızında, azotsuz ortamda (0 ml/dk) ve 700°C son sıcaklıkta elde edildiği belirlendi. Ayrıca karışımın AYYPE içeriği arttıkça katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ürün miktarının ise arttığı tespit edildi. Tane büyüklüğünün ve aynı anda piroliz edilen pellet sayısının etkisinin araştırıldığı deneylerde katı ürün veriminde herhangi bir değişim olmadığı gözlemlendi. Eşit oranda ADYPE ve çam odunu ile ham HYYPE ve çam odunu bulunduran pelletlerin pirolizinden ise AYYPE' den farklı bir katı ürün verimi elde edilmedi.

Eşit oranda AYYPE ve çam odunu bulunduran pelletlerin yanması sonucunda ise; uçucu madde ve karbon yanma sürelerinin fırının başlangıç sıcaklığı ile azaldığı belirlenmiştir. Yanmakta olan pelletin kütlelerinin zamanla değişimi eğrilerinden yararlanılarak bulunan hız değerleri uçucu madde yanma hızının fırın başlangıç sıcaklığı ile arttığını, karbon yanma hızının ise 800°C sıcaklığa kadar arttığını ve 900°C sıcaklıkta tekrar azaldığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Piroliz, Yanma, Odun, Yüksek Yoğunluklu ve Düşük Yoğunluklu Polietilen

SUMMARY

Smokeless Fuel Production from Wood and Polyethylene Mixtures

Substitution of fossil fuels by renewable energy sources in meeting energy needs is looked upon as an option for preventing global warming threat. To utilise biomass energy, extensive studies have been undertaken on the development of wood pelleting technology. In some countries, wood pellets are already commercialised and utilisation in power plants as well as for residential heating has increased significantly during the recent years

On the other hand, plastics form an important part of today's life. This results in plastic wastes come into sight extensively. However, because only about one third of the waste plastics can be recovered by recycling operations, vision pollution as well as ecological pollution related to waste plastics has increased inevitably with the ever-increasing consumption trend. Waste disposal methods such as land filling are not sustainable owing to very low biological decomposition rates of plastics in nature. Thus, options of reclaiming or disposing of waste plastics by the means other than recycling must also be considered.

Pyrolysis of various type of polyethylene has also been investigated under different conditions. These studies reveal that liquid pyrolysis products obtained in high conversion ratios contain wide spectrum of paraffinic, olefinic and aromatic hydrocarbons and composed mainly of aliphatic hydrocarbons.

Although a vast number of studies have been devoted to the conversion of both biomass and plastics into liquid fuels, there is not much work handling volatile matter removal levels for the objective of increasing solid product yields. It is known that the factors such as temperature, particle size, heating rate and retention time of primary pyrolysis products in the system are effective on the amounts of solid, liquid and gaseous products here.

In this study, co-pyrolysis and co-combustion of high-density polyethylene (WHDPE), low-density polyethylene (WLDPE), among municipal plastic wastes, and raw high-density polyethylene (RHDPE) and pine wood powder, chosen as biomass, were investigated. The effects of different pyrolysis parameters (heating rate, final temperature, sweeping rate, mixing ratio, grain size, number of pellets, etc.) on the yields of products formed from the pyrolysis in fixed bed of pellets prepared from the mixtures of these materials in predetermined proportions were determined. In addition, volatiles and char combustion rates and times of the pellets were measured.

In the co-pyrolysis of pellets containing WHDPE and pinewood in equal proportions, maximum solid yield was obtained at 1°C/min heating rate and under 10 ml/min nitrogen sweeping flow for 500°C final temperature. It was determined that the highest liquid product yield obtained at 5°C/min heating rate and 700°C final temperature without nitrogen sweeping (0 ml/min). In addition, solid product yield decreased and liquid product yield increased with increasing WHDPE contents. It was observed that the solid product yield didn't change considerably in the experiments conducted for studying the effects of size of blended materials or number of pellets being pyrolysed at the same run. In the co-pyrolysis of pellets containing WLDPE or RHDPE and pinewood in equal proportions, solid product yields were not different compared the yields obtained from WHDPE-pinewood pellets.

It was observed that volatiles and char combustion times decreased with initial temperature of furnace when pellets containing WHDPE and pine wood in equal proportions burn. The rates found by using time-dependent mass values of burning pellets have shown that volatiles combustion rates increased with initial temperature, whereas carbon combustion rates increased with starting temperature up to 800°C and decreased again at 900°C.

Key Words: Pyrolysis, Combustion, Wood, High-Density Polyethylene, Low-Density Polyethylene

1. GİRİŞ

Endüstri devriminin başlangıcından günümüze kadar geçen zaman içinde evsel ve endüstriyel enerji gereksinimi büyük ölçüde fosil yakıtlarla karşılanmıştır. Bu durum dünya atmosferindeki karbon dioksit ve diğer zararlı bileşenlerin sürekli olarak artmasına neden olarak, dünyamızı sonunda canlıları yok edebilecek küresel ısınma tehdidi ile yüz yüze getirmiştir. Günümüzde toplumların enerji gereksiniminin karşılanmasında fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması bu tehdide karşı koymanın yollarından biri olarak görülmektedir. Karbon dioksit yönünden nötral olduğu kabul edilen bitkisel kökenli materyaller veya biyokütle de önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Ormanların işletilmesi sırasında ortaya çıkan bitkisel enkazlar, tarımsal atıklar, orman ve tarım endüstrisi atıkları gibi pek çok biyokütle kaynağı vardır. Bu nedenle yakın zamanlarda biyokütle enerjisinin değerlendirilmesi ve kömürün biyokütle ile birlikte yakılması gibi konular üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır [1–5].

Diğer yandan günlük yaşamda plastiklerin önemli bir yeri vardır. Bu da yaygın bir şekilde plastik atıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bunlar içinde polietilenler önemli bir yere sahiptir. Ülkemizde kişi başına plastik tüketimi gelişmiş ülkelerin hayli gerisindedir [6]. Ancak, ortaya çıkan plastik atıkların sadece üçte biri kadarı geri dönüşüm işlemleri ile kazanılabildiğinden dolayı artan tüketim eğilimi ile birlikte atık plastiklerin neden olduğu görüntü ve çevre kirliliği de artmaktadır. Plastiklerin doğadaki biyolojik bozunma hızlarının çok düşük olması nedeniyle, arazi doldurma gibi atık giderme yöntemleri sürdürülebilir değildir. Bu nedenle atık plastiklerin geri dönüşüm dışı yollarla da değerlendirilmesi veya giderilmesi üzerinde durulmaktadır.

Ülkemizde çoğunlukla ambalaj ve inşaat sektörlerinde olmak üzere en fazla kullanılan ve atık olarak ortaya çıkan plastikler, polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), düşük yoğunluklu polietilen (DYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polietilenteraftalat (PET) ve polistiren (PS)' dir [7]. Bunların hepsinden de kullanım ömrü kısa ambalaj malzemeleri üretilmektedir. Bundan dolayı plastiklerin neden olduğu görüntü ve çevreyle ilgili kirliliğin esas öğeleridir. Ancak bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı olduğundan dolayı atıkların enerjisinin değerlendirilmesi amacıyla üzerinde durulan yöntemler arasında da belirgin farklılıklar vardır.

Plastiklerin biyokütleye göre kimyasal yapıları basittir. Elementsel bileşimlerinde oksijen bulunmaz veya çok düşük oranlardadır ve mineral madde içermezler. Hızlı termal parçalanmaya uğratıldıklarında geride çok az katı artık bıraktıkları için atık plastıklere bir sıvı yakıt kaynağı olarak bakılmaktadır. Dünyada ve ülkemizde çeşitli ticari plastik atıkların değişik yöntemlerle değerlendirilmesi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Çoğunlukla atık plastiklerin geri dönüşümü ve piroliz ile sıvılaştırılması üzerine yapılan yaygın çalışmalarla endüstriyel olarak uygulanabilir genişlikte bir bilgi birikiminin ortaya çıktığı görülmektedir [8,9]. Plastiklerin biyokütle ile birlikte bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi de önemli bir seçenek olup günümüzde bu konuda da çalışmalar yapılmaktadır.

Biyokütlenin kimyasal yapısı ise oldukça karmaşıktır. Örneğin odun temel kimyasal yapılar olarak polisakkaritler veya holoselüloz (selüloz+hemiselüloz), lignin ve ekstrakte edilebilir bileşenlerden oluşmuştur. Selüloz odunlarda % 40-50 oranlarında bulunur. Buna karşılık hemiselüloz yumuşak odunlarda % 25-30, sert odunlarda % 25-35 oranlarındadır. Lignin daha çok hücrelerin dışında ve hücreler arasında bulunur. Bu yüzden hücreleri birbirine yapıştıran çimento görevi görür. Yumuşak odunlarda % 25-35 oranlarında, sert odunlarda ise % 20-25 oranlarındadır. Odunlarda % 1-2 arasında pektin ve eser oranlarda nişasta da bulunur. Biyokütlenin de termal parçalanmasında katı atık oranı düşük olup, biyokütle ağırlığının en fazla % 25' ine ulaşabilmektedir. Esas bileşenlerden biri olan selüloz β (1→4) glukozidik bağlar ile birbirine bağlı -OH fonksiyonel grubu taşıyan anhidroglukoz birimlerinin oluşturduğu bir polisakkarittir. Termal parçalanma sonucu fonksiyonel gruplar karbonil, keto ve karboksil gruplarını oluştururlar. Hemiselülozlar dallanmış zincir yapılı polisakkaritlerdir. Sert odunlar için başlıca bileşen 4-O metilglukoron-oksilan yapısındadır. Yumuşak odunlarda ise başlıca bileşen glukomannan yapısıdır. Hemiselülozlara bağlı fonksiyonel gruplar karboksil, metil ve hidroksil gruplarıdır. Biyokütlerdeki, daha az reaktif madde olan lignin dört veya daha fazla sübstitüe olmuş fenilpropan birimlerinin basit bir iskeletinden oluşmuştur [10]. Biyokütle pirolizi üzerine yapılan çalışmalar üç temel bileşenin esas olarak birbirlerinden bağımsız bir şekilde parçalandığını göstermektedir [11,12].

Bugüne kadar çeşitli polietilenlerin değişik koşullardaki pirolizi de incelenmiştir. Bu çalışmalarda yüksek oranlarda elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin, sıvı yakıt olarak değerlendirilme potansiyeli yüksek geniş bir aralıktaki parafinik, olefinik ve aromatik hidrokarbonları kapsadığını ve ağırlıklı olarak alifatik hidrokarbonlardan oluştuğunu

göstermektedir. Polietilen veya polipropilenin odun ile karışımlarının başarılı bir şekilde sıvı ürünlere dönüştürülebildiği ve aralarında olumlu etkileşim olduğu gösterilmiştir.

Odunun aktif termal bozunması 20°C/dk ısıtma hızlarında 250°C dolaylarında başlamakta ve 450°C ye kadar devam etmektedir. Benzer şekilde, DYPE' nin aktif termal bozunması 350°C dolaylarında başlamakta ve 450°C ye kadar devam etmektedir. YYPE' nin aktif termal bozunması 450°C dolaylarında başlamakta ve 550°C ye kadar devam etmektedir. Buna karşılık PP gibi plastiklerin aktif termal bozunması 400-500°C gibi daha dar bir aralıkta sürmektedir. Ancak, ısıtma hızının azalması ile bu sıcaklık aralıkları genişlemekte ve ayrıca belirli ısıtma hızlarında bozunma hızı tane büyüklüğü ile azalmaktadır [13].

Hem biyokütle hem de plastiklerin hızlı piroliz ile sıvı ürünlere dönüşümü ve gazlaştırılmaları üzerine pek çok çalışma olmasına karşın [14], plastik-biyokütle karışımlarından uçucu maddelerin ayrılma hızını yavaşlatmaya, birincil piroliz ürünlerinin kalma süresini artırmaya odaklanmış ve esas amacın katı ürün elde etmeye yönelik olduğu fazla çalışma yoktur. Bu nedenle planlanan çalışmanın amacı, belirli oranlarda polietilen bulunduran odun tozu pelletlerinin hazırlanması, bu pelletlerin geride yüksek oranda katı artık bırakmayı özendiren piroliz koşulları uygulayarak uçucu maddesinin giderilmesi, bu proses sırasında odun ile polietilen arasındaki karşılıklı etkileşimin ve elde edilen pellet artığının (char) özellikleri ile havadaki reaktivitesinin araştırılmasıdır.

Odun-plastik pelletlerinin dumansızlaştırılmasının incelenmesi aşağıda belirtilen yararlarla sahip olabilir:

- Plastik atıkların giderilmesi için alternatif bir yol sağlayabilir.
- Plastiklerin atık olarak ortaya çıktığı her yerde uygulanabilir bilgiler sağlayabilir ve böylece yakıt taşımacılığı ve ithalat ihtiyacını azaltabilir.
- Çalışma sonuçlarının kentsel ve tarımsal atıklardaki her türlü biyokütleyle genişletilebilme potansiyelinin de olması iki farklı türden atığın bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi anlamına gelecektir.

Böylece atık plastiklerin büyük ölçüde yenilenebilir niteliklere sahip bir katı yakıtın üretiminde değerlendirilme potansiyeli bulunup bulunmadığı ve Türkiye' nin enerji gereksinimini karşılarken dışa bağımlılığını azaltmada katkı sağlayacak bir yöntem olarak dikkate alınıp alınmayacağı anlaşılabılır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Enerji

Bir maddenin, makinenin ya da maddeler sisteminin iş yapabilme yeteneği olan enerji [15], Türk Dil Kurumu sözlüğünde ‘ *maddede var olan ve ısı, ışık biçiminde ortaya çıkan güç olarak*’ tanımlanmaktadır [16]. Enerji maddenin bir şeklidir ve madde enerjiye sahiptir. Günümüz yaşamında ise “enerji” terimi ile enerjinin birbirine dönüşebilen şekilleri olan iş ve ısı kastedilmektedir [17].

Kimyasal, termal, mekanik ve elektrik enerjisi gibi enerjinin çeşitli türleri bulunmaktadır. Bu enerji şekillerinin ise birbirine dönüşümü olasıdır. Tıpkı fosil yakıtların yakılması sonucunda ısı enerjisinin elde edilmesi ve oluşan bu enerjinin mekanizmalar, makineler ve motorlar ile mekanik enerjiye dönüştürülmesi gibi [18].

Tarih boyunca enerji insanlar için en büyük gereksinimlerden biri olmuştur. Dolayısıyla, insanlar diğer canlı varlıklar gibi enerjiyi sadece besinler yoluyla karşılamakla kalmayıp, besin kaynakları dışındaki çeşitli enerji kaynaklarını da keşfetmişlerdir. Bu kaynakları da çeşitli teknolojiler sayesinde ısı, mekanik ve elektrik enerjisine çevirmeyi öğrenmişlerdir [19]. Gelişen ve değişen teknolojiyle birlikte bu enerji türlerinin elde edilmiş biçimleri ve kullanım alanları değişme ve gelişme göstermiştir [20].

Her canlının normal yaşamını devam ettirebilmesi için, yeterli bir iç enerjiye ihtiyacı vardır. Ülkeler de böyledir. Enerjisi az olan ülkelerin dinamizmi ve gücü yoktur. Enerjilerini kendi kaynaklarından temin edemeyen ülkeler ithal etmek zorundadır. Bu durum serumu bağlanmış hasta gibidir. Artık onun yaşamı, kendi kontrolünde değil dış faktörlere bağlanmıştır [21]. Canlı yaşamının vazgeçilmez bir kaynağı olan enerji, günümüz yaşamında dünya ve ülkemiz gündeminde en çok tartışılan konulardan biridir. Enerji sanayi, tarım, ulaştırma ve konut gibi çeşitli sektörlerde faydalanan vazgeçilmez bir kaynaktır. Dolayısıyla bir üretim faaliyetini enerjisiz düşünmek olası değildir [22].

1973–74 yıllarındaki petrol krizine kadar enerjiye, bir ulusun kalkınması için gerekli bir faktör gibi bakılmamıştır. Fakat gerçekleşen petrol kriziyle birlikte petrol fiyatlarındaki artış, petrolün ucuz bir kaynak olmadığının ve enerji kaynaklarının tükenebileceğinin

anlaşılmasını sağlamıştır. Bu sonuçta enerjiye verilen önemin daha çok artmasına neden olmuştur [23]. Günümüzde kişi başına tüketilen enerji miktarı ülkelerin gelişmişlik seviyesini göstermektedir.

Artan üretimle birlikte girdi olarak kullanılan enerji, refah seviyesinin yükselmesine paralel olarak daha fazla tüketilmektedir. Sanayileşmiş ve kalkınmış ülkelerde enerji tüketimi, kalkınmakta olan ülkelere göre daha yüksektir. Diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de enerji, ekonominin bütün sektörleri tarafından talep edilmekte; enerji tüketimi ise ekonomik gelişmeye paralel olarak yıldan yıla artış göstermektedir [24].

2.1.1. Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları niteliklerinin değiştirilip değiştirilmemesi açısından ‘birincil’ ve ‘ikincil’ enerji kaynakları olarak ikiye ayrılabilir. Birincil enerji kaynakları, doğada bulundukları şekilleriyle herhangi bir değişime uğramaksızın kullanılan kaynaklardır. İkincil enerji kaynakları ise birincil enerji kaynaklarının çeşitli işlemlere tabi tutulması ile oluşan enerji kaynaklarıdır [15]. Bu kaynaklar Tablo 2.1’ de gösterilmektedir [25]. Birincil enerjinin çeşitli süreçler sonucu dönüşümü ile elde edilen ‘elektrik enerjisi’ en önemli ikincil enerji türüdür.

Tablo 2.1. Enerji kaynakları

Birincil Enerji Kaynakları	İkincil Enerji Kaynakları
Kömür	Odun Kömürü
Petrol ve Doğalgaz	Kok ve Havagazı
Nükleer Güç	Elektrik Enerjisi
Tezek	
Odun	
Su Gücü	
Rüzgâr	

Birleşmiş Milletler ise Enerji Kaynaklarını ‘Yenilenemez ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları’ olmak üzere ikiye ayırmaktadır. Bu kaynaklar Tablo 2.2’ de gösterilmektedir [26]. Burada birinci sütunda gösterilen yakıtların meydana gelişleri itibarıyla yenilenmeleri çok uzun bir süre alır. Bu yüzden yenilenemez enerji kaynakları olarak adlandırılmaktadırlar.

Tablo 2.2. Yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları

Yenilenemez Enerji Kaynakları	Yenilenebilir Enerji Kaynakları
Kömür	Rüzgâr Enerjisi
Linyit	Güneş Enerjisi
Petrol	Biyoenerji (Biyokütle)
Doğalgaz	Su Gücü (Hidrolik)
Uranyum (Nükleer Yakıtlar)	Dalga Gücü
	Okyanus Akıntıları
	Jeotermal Enerji
	Hidrojen Enerjisi

2.1.2. Enerji Tüketimi ve Çevre

Hızla artan nüfusun ve gelişen sanayinin enerji gereksinimleri kısıtlı kaynaklarla karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki açık giderek artmaktadır. Küresel enerji tüketiminin 2035 yılına gelindiğinde 1998 yılında tüketilen enerji miktarının iki katı, 2055 yılında ise üç katı olacağı tahmin edilmektedir.

Öte yandan, petrol, doğalgaz, kömür ve nükleer enerji gibi “yenilenemeyen”, geleneksel enerji kaynakları çevreyi ve insan sağlığını giderek daha fazla tehdit eder hale gelmekte. Kömür, doğalgaz, petrol gibi binlerce yılda oluşmuş kaynaklar "insanlığın gelişmesi(!)" adına tükendikçe, atıklarıyla hava, su, toprak da tükenmeye başlamıştır. Bugün fosil yakıtların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı olumsuzluklar her geçen gün katlanarak artmaktadır. Fosil yakıtlar, yakıldığında altı sera gazının açığa çıkmasına neden olmaktadır. Bunlardan en belirleyici olanları karbondioksit (CO₂) ve metandır.

Diğerleri ise kükürt, partikül madde, azot oksit, kurum ve küldür. Sonunda bu kirlilik, iklim değişikliğine yol açmaya ve dünya yaşamını tehdit etmeye başlamıştır.

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların iklim değişikliğine yol açmasının nedeni, yanma sırasında ortaya çıkan CO₂ ve metan gibi sera gazlarının bünyelerinde ısı tutma özelliğine sahip olmalarıdır. Güneş, gün doğumundan batımına kadar atmosferin içine ısı ve ışığını verir. Doğal döngünün devamı için, bu ısıнын tekrar uzaya transferi gerekmektedir. Oysa fosil yakıtların neden olduğu sera gazları, ısıнын bir kısmının atmosferde tutulmasına yol açar. Böylece dünya ısınmaya ve iklim değişmeye başlar.

Diğer taraftan, İkinci Dünya Savaşı sonrasında barışçıl amaçlarla kullanılmaya başlanan nükleer enerjiye duyulan güven, bugün dünyadaki elektrik enerjisinin % 17' sini üretse de, "Çernobil Nükleer Kazası" sonucu azalmaya başlamıştır. Günümüzde 1000'i aşkın ticari, askeri ve araştırma amaçlı nükleer reaktör işletilmekte, ancak yeni tesislerin açılması yoğun tartışmalara neden olmaktadır.

2.1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımı

Petrolün 50 yıl, doğal gazın ise 200 yıl içinde tükeneceği öngörülmektedir. Bu yüzden insanoğlu doğa ile dost, temiz ve nispeten ucuz enerji kaynakları arayışı içine yönelmiştir. Bu kapsamda zaman açısından "sürdürülebilir" olmaları yanında dünyanın her bölgesinde var olabilme özelliğini de taşıyan "Yenilenebilir Enerji Kaynakları" nın daha fazla kullanılması yönünde adımlar atılmaya başlanmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları fosil ve nükleer yakıtlara karşı alternatif bir güce erişmiştir. Yaşamın sürdürülebilirliği için kaynakların sürdürülebilir olması yeterli değildir. Ekolojik denge için kaynakların yenilenebilir olması gerekmektedir. Bir şeyin sürekliliği sürdürülebilir olduğunu göstermemektedir. Sürdürülebilirlik bütün açısından ancak yenilenebilir olursa mümkündür. Bu nedenle enerji sistemlerinin sürdürülebilir, enerji kaynaklarının yenilenebilir olması gerekir.

Yenilenebilir enerji, "doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımlanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük özellikleri karbondioksit emisyonlarını azaltarak çevrenin korunmasına yardımcı olmaları, yerli kaynaklar oldukları için enerjide dışa bağımlılığın azalmasına ve istihdamın

artmasına katkıda bulunmaları ve kamuoyundan yaygın ve güçlü destek almalarıdır. Bir başka deyişle, yenilenebilir enerji kaynakları, ulaşılabilirlik (accessibility), mevcudiyet (availability), kabul edilebilirlik (acceptability) özelliklerinin hepsini taşımaktadırlar. Bu kaynaklar içinde biyokütlenin önemli bir yeri vardır.

2.2. Plastikler

Polimerler, monomer olarak bilinen küçük moleküllü grupların kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Plastikler ise, polimerlere oksitlenmeyi önleyici, kayganlaştırıcı, plastikleştirici, renklendirici gibi çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilen veya modifiye edilerek üretilen malzemelerdir. Bir monomer polimerizasyon yoluyla başka bir monomerle ya da aynı monomerlerin birbirlerine katılmasıyla, tekrarlanan ünitelerden oluşan çok uzun zincir şeklinde bir makromolekül meydana getirmektedir. Böylece çeşitli monomer veya monomer kombinasyonları kullanılarak çeşitli tipte plastikler elde edilebilmektedir [27].

Plastikler genel olarak ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termosetting plastikler olmak üzere iki grupta incelenirler. Bu gruplardaki en çok kullanılan başlıca plastikler Tablo 2.3’ de gösterilmektedir [27].

Termoplastikler; sıcaklıkla yumuşayan ve hatta erime noktalarının üstünde bir sıcaklığa maruz kaldıklarında akma özelliği gösteren ve bu özelliğinden dolayı da tekrar basınçla çeşitli formlarda şekillendirilebilen polimerlerdir. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir, “çözücü döküm” ve “enjeksiyon” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler [28] Termoplastikler, fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahiptirler ve kullanıldığı sıcaklıklar termosetlere göre daha düşük sıcaklıklardır. Termoplastik polimerlerin en önemli özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir. Bu özelliklerinden dolayı termoplastikler termosettinglere göre daha ekonomik sayılmaktadırlar [27].

Termoplastikler paketlenme, fotoğraf ve manyetik bant, meşrubat kapları, otomobillerin çeşitli parçaları, döşemecilik gibi geniş bir uygulama aralığında kullanılır. Bu yüzden günümüz modern dünyasında pazarlamanın en büyük payını oluştururlar [28].

Tablo 2.3. Plastiklerin sınıflandırılması

Termoplastik plastikler	Monomerler	Termosetting plastikler	Monomerler
Polietilenler (PE)	Etilen	Alkidler	Değişik monomerler
Polipropilen (PP)	Propilen	Dioller	Değişik monomerler
Polistiren(PS)	Stiren	Epoksiler	BisfenilA-epiklorhidrin
Polivinilklorür (PVC)	Vinil klorür	Melaminler	Üre-formaldehit
Polietilen Tereftalat (PET)		Bakalitler	Fenol-formaldehit
Polibütilen Tereftalat (PBT)		Poliesterler	Poliasit ve alkoller
Stiren Akrilonitril (SAN)		Silikonlar	Değişik monomerler
Naylon		Fenolikler	
Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS)		Amenler	
Diğer termoplastikler			
Poliakrilikler	Akrilik asit ve türevleri		
Poliamidler	Değişik monomerler		
Polikarbonatlar	Değişik monomerler		

Termosetting plastikler zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunduran (ağ yapı), ısı ile sertleşip bir daha yumuşama göstermeyen ve aldıkları şekli muhafaza eden polimerlerdir. Isı ile sertleştirildikten sonra daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar yani kimyasal olarak parçalanırlar. Bu nedenle, bu polimerlere ısı ile sertleşen anlamına gelen termosetting polimerler denir. Çapraz bağlı bir yapıya sahip oldukları için serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar ve zincirlerin birbirlerinden bağımsız olarak hareket etmeleri yani akışkan hale gelmeleri mümkün değildir. Dolayısıyla termosetting plastikler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler [29].

2.2.1. Plastiklerin Kullanımı

Günümüzde; otomotiv sanayi, elektronik sanayi, ev eşyaları, tekstil sanayi, inşaat, ziraat, ambalaj sanayi ve kimya sanayi gibi birçok alanda plastikler kullanılmaktadır. Özellikle termoplastiklerin tekrar kullanılabilirliği, termosetting plastiklerin ise tekrar kullanılamaz özelliği termoplastiklerin daha çok üretilmesine neden olmuştur. Ayrıca 1992 yılı itibari ile geri dönüşümü gerçekleştirilemeyen malzemelerin ambalaj sanayinde kullanımının yasaklanması elektronik ve otomotiv sanayi gibi sektörlerde kullanılan plastiklerin, geri kazanılması koşulunu getirmiştir [30]. Termoplastikler içinde en çok kullanılan plastikler, tanımlanmasında kullanılan kodlar ve kullanım alanları Tablo 2.4. de verilmektedir.

Tablo 2.4. Plastiklerin sınıflandırılması, tanımlama kodları ve başlıca kullanım alanları [30].

Kodu	Plastik Türü	Kullanım Alanları
1	Polietilentereftalat	Alkolsüz içecek şişeleri, yiyecek kapları, poliester fiberler, film, köpük, katı cisim
2	Yüksek yoğunluklu polietilen	Süt şişeleri, yiyecek kapları, oyun alanı malzemeleri
3	Vinil/Polivinilklorür	Yiyecek kapları, boru yapımı
4	Düşük yoğunluklu polietilen	Yiyecek ambalajlama, çöp torbaları yapımı, sera örtüsü, elektrik sanayi
5	Polipropilen	Konteyner kapakları, şişe etiketleri
6	Polistiren	Köpük izolasyon malzemesi, ofis aksesuarları, oyuncak, video kaset
7	Akrilik, polikarbonat, naylon dahil diğer tüm plastikler	Karışık plastiklerin üretiminde

2.2.2. Plastik Atıklar

Günümüz modern toplumunda yer alan plastikler, günlük aktiviteler için çok önemli katkılar sağlamaktadır. Ancak bu katkılarının yanı sıra çevre kirliliğine neden olan unsurların başında gelen katı atıkların (ağırlıkça % 7 ve hacimce % 10 civarında) büyük kısmını da oluşturmaktadırlar. Bu durum ise plastik atıkların kökenlerine göre endüstriyel ve şehirselle plastik atıklar olmak üzere iki gruba ayrılmasına neden olmaktadır. Bu atıklar birbirinden farklı kalite ve özelliğe sahip oldukları için farklı yönetim stratejilerine tabi tutulurlar [31].

2.2.2.1. Endüstriyel Plastik Atıklar

Endüstriyel plastik atıklar plastik fabrikaları ve imalathanelerindeki plastik üretimleri esnasında atılan atıklardır. Bu atıklar toplam üretimin yaklaşık % 10' unu oluşturmaktadır ve genellikle içerdikleri kirlilik oranı azdır. Bu ürünler peletleme ve kalıplama teknolojileri ile geri kazanılma ve düşük mekanik kalite ve renk özelliğine sahip olmaktadır. Fakat plastik atıklar heterojen ve karışık reçinelerden oluşursa bu söylenen yöntemleri kullanmak uygun olmaz. Bu durumda atık plastiklerden kimyasal geri kazanım olarak tarif edilen termal parçalanma ile polimerlerin monomerleri ve farklı kimyasal maddeleri elde edilir [31].

2.2.2.2. Şehirsel Plastik Atıklar

Kentsel katı atıklar içinde plastikler, kağıt, metal, cam, inşaat, ziraat, tekstil atıkları gibi atıklar bulunmaktadır. Bu atıklar içinde bulunan plastikler ise gerek ağırlık olarak (yaklaşık % 7) gerekse hacim olarak önemli bir yer tutmaktadır. Dolayısıyla bu durum toplam atık içindeki plastik atıkların diğer atıklardan ve birbirinden ayrılmasında önemli ölçüde geri kazanım problemlerine neden olmaktadır. Şehirsel plastik atıkların başlıca bileşenleri PE, PS, PP ve PVC' dir. Günümüzde plastik atıkların ayrılmasında; yoğunluk farkından yararlanılan, ıslak ayırma prosesleri kullanılmaktadır [32].

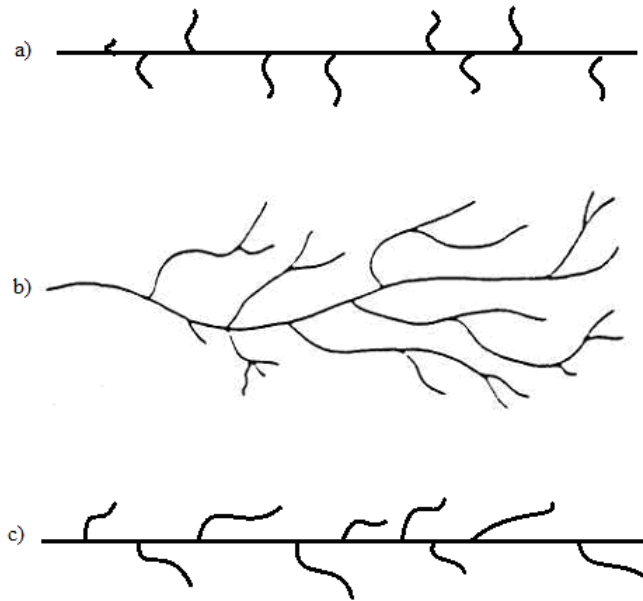
2.2.3. Polietilen

Termoplastik grubu bir plastik olan polietilen çok eski bir polimer olup ilk defa 1884'de düşük yoğunluklu polietilen olarak Kustavson tarafından sentezlenmiştir. Daha sonra ise yüksek yoğunluklu, lineer ve orta yoğunluklu olmak üzere üç yeni polietilen türü şeklinde de üretilmeye başlanmıştır. Sanayide üretimi ise 1938' de İngiltere'de yüksek basınç altında 500 atm ve 180-200°C' de gerçekleştirilmiştir. Her dört polietilen türünde de monomer etilen olup, polimer molekülünün değişik yapıları bu üç yeni türün ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Polietilen, etilen molekülünün organo-metalik katalizörler eşliğinde yüksek veya düşük basınç altında katılma polimerizasyonu ile üretilir. Polimerizasyon metodu ise,

radikal polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, iyon koordinasyon polimerizasyonu ve kationik polimerizasyon metodları ile olabilir. Bu metodların her biri farklı tipte polietilen üretimi sağlar. Yüksek basıncın uygulandığı sistemlerde kristal yapılı, balmumu görünüşünde, polimer molekülleri biraz dallanmış, sağlam ve erime sıcaklığı 110-125°C olan polimerler elde edilir. Düşük basıncın uygulandığı sistemlerde ise molekülleri dallanmamış, daha yoğun, daha az geçirgen, daha sağlam, asit ile alkalilere dayanıklı ve erime sıcaklığı 137°C olan polimerler elde edilir [33].

$[-CH_2 - CH_2 -]_n$ formülü ile ifade edilen polietilen en fazla yüksek yoğunluklu (YYPE), düşük yoğunluklu (DYPE) ve lineer düşük yoğunluklu (LDYPE) polietilen şeklinde elde edilir. Tüm bunlar birbirlerinden tamamen farklı üretim ve yapısal özelliklere sahiptirler. Polimerizasyon türü olarak ise katılma reaksiyonu vermektedirler [34]. Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları ise polietilenin çeşitliliğini sağlamaktadır. Örneğin lineer alçak yoğunluklu polietilende dallanma yok denecek kadar az iken, yüksek yoğunlukluda biraz fazla, orta yoğunluklu polietilende ise daha fazladır. Bu üç farklı polietilen zincir yapıları Şekil 2.1’ de verilmiştir.



Şekil 2.1. Farklı tipteki polietilen zincir yapıları, **a)** YYSPE, **b)** DYPE, **c)** LDYPE [35].

Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini belirler. Lineer ve yüksek yoğunluklu polietilende dallanma çok az olup molekül yapısı doğrusaldır. Dallanmanın az

olduğu molekül yapılarında ise kristallik genellikle daha fazladır. Polimer içindeki kristallik ise arttıkça sertlik artar, mekanik ve kimyasal özellikler iyileşir ve sıvı ile gazlara karşı dayanıklılık artar [36].

Bu dört cins polietilen de sağlamlıkları, asit, baz ve çözücülere dayanıklı olmaları, üstün dielektrik özellikleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları ve kolay işlenebilmeleri nedeni ile sanayinin temel polimerik malzemeleri olup çok farklı kullanım sahalarını oluşturmaktadır [36].

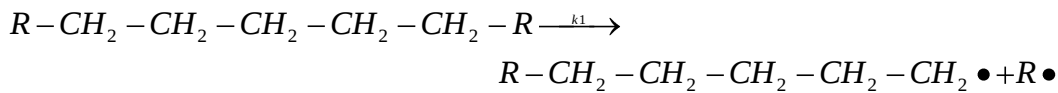
Suya karşı oldukça dayanıklı olan polietilen, oda sıcaklığında hiçbir çözücüde çözünmez iken uzun süre alifatik, aromatik ve hidrokarbonlara maruz kaldığında şişer. Toluene, ksilen ve petrol eterinde ise yaklaşık 70°C’ de çözünürler. Polietilen, UV ışınlarına maruz kaldığında kırılabilirliği artar ve üzerinde çatlaklar oluşur. Polietilen yüksek dielektrik özelliğine sahip apolar bir polimer olduğu için polar sıvıların buharını çok az geçirir, apolar sıvıların buharını ise nispeten daha fazla geçirir. Polietilen su buharını az geçirme özelliğine sahip olduğundan dolayı birçok malzemenin kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır [36].

Bu plastikler genellikle yiyecek paketlenme, inşaat örtüsü, çuval, sera örtüsü, ziraat örtüleri, çöp ve gübre torbaları imalatında ve esneklik, sertlik ve parlaklık istenen yerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca kağıt, kumaş gibi yüzeylerin kaplanmasında da kullanılırlar. Bu kaplama, yüzeye sertlik verdiği gibi yüzeyin düzgün olmasını sağlar ve dış koşullara karşı direncini artırır (süt kapları, meyve suyu kutuları) [36].

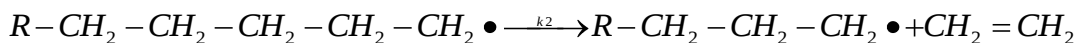
YYPE’ den üretilen en yaygın ürünler; plastik tüpler, atık torbaları, kablo yalıtımları, kovalar, parfüm ve losyon kapları, boru üretiminde kullanılan malzemelerden atık su ve basınçlı borularda, şişe, bidon, varil, süt, su, meyve suları, sıvı deterjanlar, motor yağı kapları, oyuncak, elektrik ve elektronik eşya imalatında kullanılmaktadır [36].

Polietilenin oksijensiz ortamdaki ısı bozunma mekanizması aşağıdaki gibidir [8]:

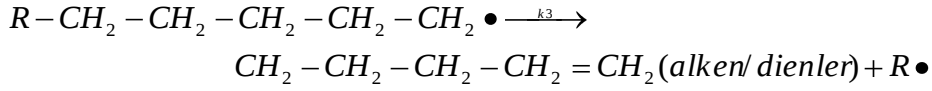
Başlangıç (Birinci Basamak)



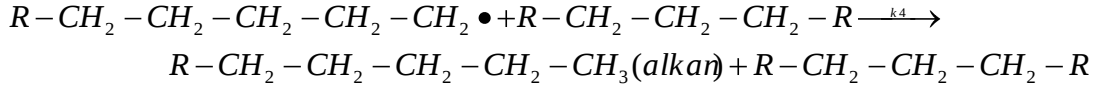
β – Zincir Ayrılması (Birinci Basamak)



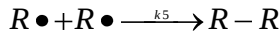
Rasgele İlerleyen Ayrılma (Birinci Basamak)



Molekül İçi Hidrojen Transferi (İkinci Basamak)



Son Reaksiyon (İkinci Basamak)

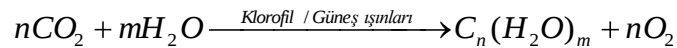


Bu ısıl bozunma mekanizmalarındaki k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 ise reaksiyon hız sabitlerini göstermektedir.

2.3. Biyokütle

Biyokütle, yüzyıllık periyottan daha kısa bir süreçte yenilenebilen biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm maddeler "biyokütle" olarak, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır [37].

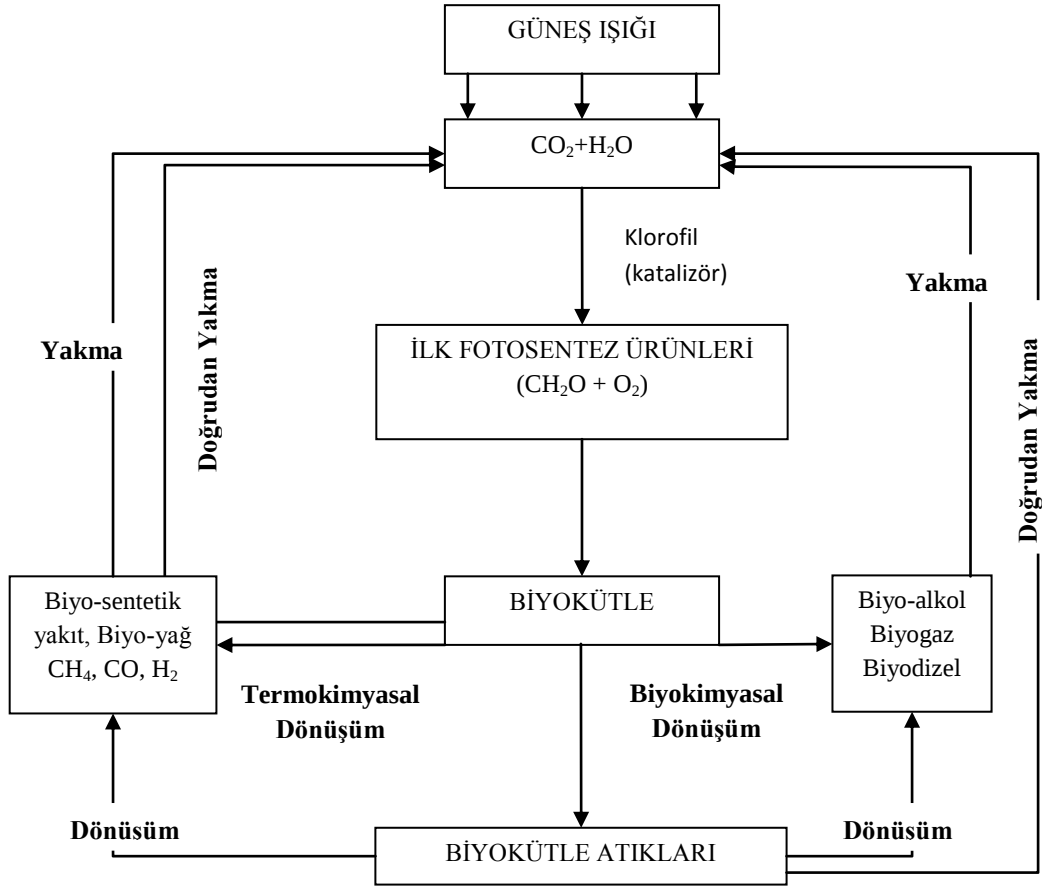
Bitkiler havadaki karbondioksit ve topraktaki suyu fotosentez yoluyla yanabilir organik ürünlere dönüştürürler. Oluşan birincil organik ürün karbonhidrattır ve aşağıdaki reaksiyon ile $C_n(H_2O)_m$ şeklinde gösterilmektedir.



Yukarıdaki denklemde her bir mol karbon başına 470 kJ enerji absorbe edilmekte ve klorofil katalizör olarak görev yapmaktadır. Bu kuru maddenin oksijenle yanması sonucu ise 16 MJ/kg'lık ısı açığa çıkmaktadır. Oluşan biyokütle türünün değeri, fotosentezle oluşan molekülün (karbonhidrat) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [37,38].

İnsanlar bu kimyasal bağlardan dolayı oluşan kimyasal enerjiyi ya yakacak olarak ya da besin değeri yüksek olan bitkileri yiyecek olarak tüketmektedirler. Ayrıca, biyokütle

enerjisi doğrudan yakılarak sağlanılabildiği gibi, termokimyasal ve biyokimyasal proseslerle katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek sağlanabilmektedir [39]. Biyokütlenin oluşum, dönüşüm ve tüketim süreçleri Şekil 2.2’ de özetlenmiştir [40].



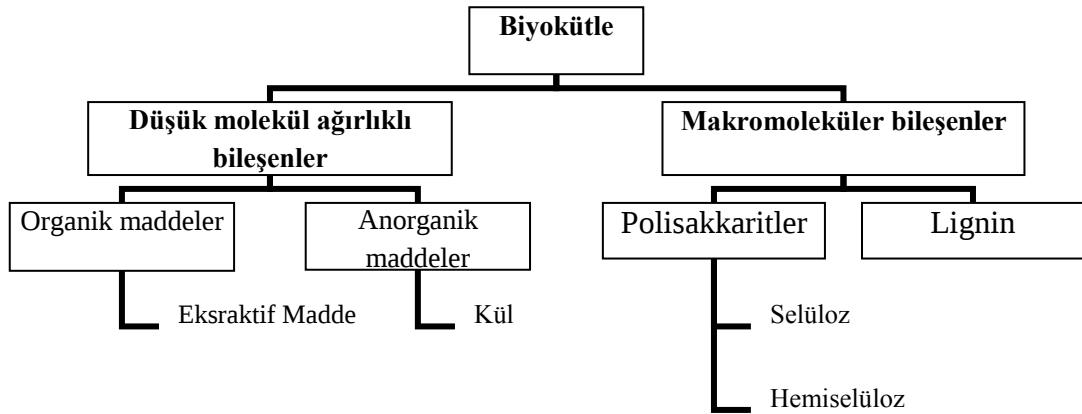
Şekil 2.2. Biyokütle oluşum, dönüşüm ve tüketim süreçleri [40].

Biyokütle yandığında oluşan CO₂ doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrar biyokütleye dönüşmektedir. Bu nedenle atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonu değişmemektedir [41]. Ayrıca içerdiği azot ve kükürt konsantrasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olması, H/C oranının oldukça yüksek olması, yanması sonucu kömüre kıyasla çok daha düşük düzeyde kül oluşması ve oluşan külün tarlalarda toprağa katkı olarak kullanılabilmesi ve özellikle kentlerde, enerji eldesi yanında kentsel atıkların bertaraf edilmesini sağlaması biyokütleyle avantaj sağlamaktadır [40,42].

2.3.1. Biyokütlenin Yapısı

Biyokütle yapısında; selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler, lipitler, proteinler, basit sekerler, nişasta, su, hidrokarbonlar, kül ve diğer bileşenler bulunmaktadır. Özellikle bitkisel kaynaklı olan biyokütleler lignoselülozik yapıda olup, % 40–50 selüloz, % 20–25 lignin ve % 20-25 hemiselüloz içermektedirler [38]. Şekil 2.3 biyokütlenin yapısını oluşturan bu bileşenleri göstermektedir [43].

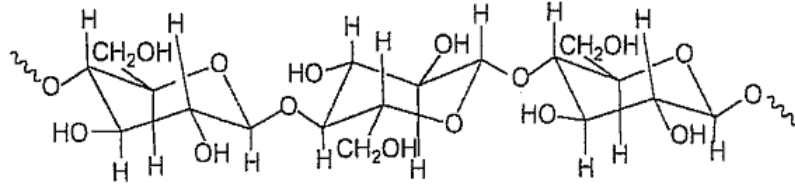
Kuru odunun % 40–50' sini oluşturan selüloz, biyokütlenin yapısındaki en yaygın glikoz biyopolimeridir ve odunun sağlamlığını arttırmaktadır. Selüloz yüksek molekül ağırlığına sahip C1 konfigürasyonu içinde glukopironiz birimlerinin lineer polimerleridir. Yapılan çalışmalar, selülozun yanıcı ve uçucu bileşenlerin oluşmasına neden olduğunu ve 325–400°C sıcaklık aralığında bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 2.3. Biyokütlenin bileşenleri [43].

2.3.1.1. Odun

Odun heterojen bir organik maddedir. Başlıca selüloz (% 40–50), hemiselüloz (% 20–35) ve ligninden (% 20-25) oluşmaktadır. Odunun elementsel analizi yaklaşık olarak % 50 karbon, % 44 oksijen ve % 6 hidrojen vermektedir. Selüloz 10000–30000 polimerizasyon derecesine sahip β -1,4-D pyranose halinde bağlanmış glikoz birimlerinin bir homopolimeridir. Selüloz zincirleri amorf ve kristal yapılarıdaki hidrojen bağları aracılığıyla düzenlenir [44].



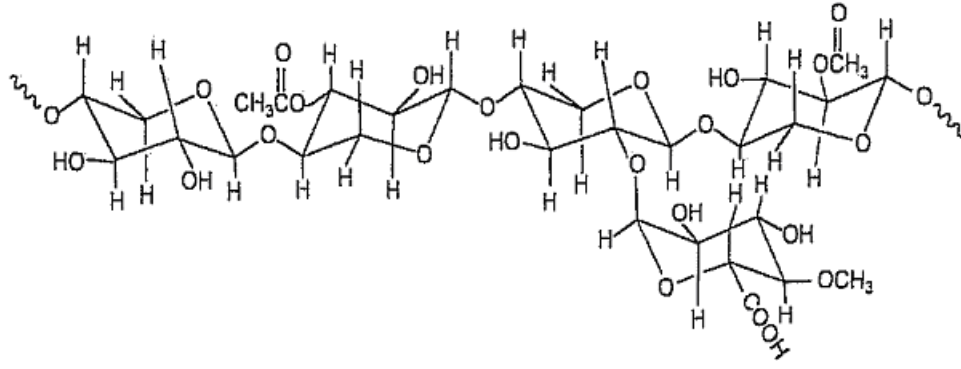
Şekil.2.4. Selülozun stereo kimyasal formülü [45].

Elde edildiği kaynağa bağlı olarak selülozun molakül ağırlığı geniş bir aralığa (50 bin– 2,5 milyon) sahiptir. Selüloz aynı cins birimlere ve bağlara sahip olduğu için düz zincirli bir polimerdir. Bu sebeple de genellikle molekül zincirinin boyu Polimerizasyon Derecesine (DP) göre belirtilir. DP değeri; selülozun molekül ağırlığının, bir glikoz biriminin molekül ağırlığına bölünmesi ile hesaplanır;

$$DP = \frac{\text{Selülozun Molekül Ağırlığı}}{\text{Bir Anhidroglikoz Biriminin Molekül Ağırlığı}}$$

Birbiri ile etkileşebilen fonksiyonel grupların varlığı molekül üstü yapıların oluşumunu ve uzun molekül zincirlerinin stabilizasyonu sağlar. Hidroksil grupları selüloz zincirinin fonksiyonel gruplarını oluşturmaktadır. Her bir glikoz birimine 3 tane serbest OH grubu bağlıdır ve bu OH grupları selüloz zincirlerinin yüzeyine dağılmış haldedir. Bu OH grupları, hem molekül üstü yapıdan sorumludur, hem de selülozun fiziksel ve kimyasal davranışından sorumludur [46].

Hemiselüloz 2000–5000 polimerizasyon derecesine sahip farklı şekerlerin (D- glikoz, D- mannoz, D- xyloz, D- galaktoz, L- arabinoz) dallanmış kopolimerleridir. Hemiselüloz, selüloz gibi termal dayanıklılığı çok yüksek olan, yani zor bozunan bir biyokütle bileşeni değildir. Hemiselülozun bozunma sıcaklığı 250-350°C aralığındadır ve bu sıcaklık aralığındaki ısı bozunmasında daha yüksek oranda yanmayan gazlar ve daha az oranda katran oluşmaktadır. Yapısında ise beş (genellikle D-ksiloz ve L-arabinoz) ve altı (D-galaktoz, D-glikoz ve D-mannoz) karbonlu şekerler ile üronik asit bulunmaktadır [47]. Hemiselülozun kimyasal yapısı şekilde görüldüğü gibidir.



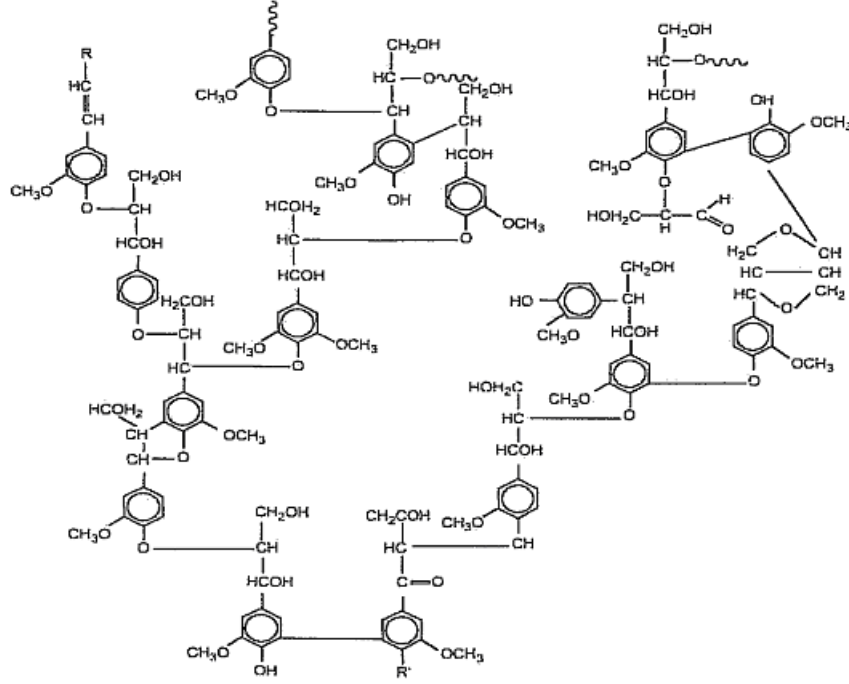
Şekil 2.5. Hemiselülozun kimyasal yapısı [45].

Hemiselülozlar sulandırılmış alkalilerde çözünürler. Sulandırılmış asitlerle ise hemen hidroliz olarak şekerleri ve şeker asitlerini oluştururlar [48]. Buda hemiselülozun yapısındaki karbonhidratların glikosidik bağlardan kolayca kopabildiğini gösterir. Ayrıca hemiselülozun yapısında bulunan çok sayıdaki su molekülü selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir [49].

Ligninin kimyasal yapısı diğer odun makro moleküllerinden oldukça farklıdır ve oldukça karmaşık bir polifenolik yapıdır. Lignin alkil fenil ünitelerinden ibaret karmaşık ve amorf bir şebeke oluşturur. Ana bağlar β -alkil-4 aril eter, α -alkil-4 aril eter, C-C bağı ve 3,5 bifenil C-C bağlarıdır. Lignin oduna sertlik kazandırır ve hemiselülozla birleşerek selüloz fiberlerini korur. Lignin yapısı Şekil 2.6' da görüldüğü gibidir [45].

Lignin pirolizinde eter ve karbon-karbon bağlarındaki ayrılma sonucu fenoller oluşmaktadır ve bu bozunma sırasında selülozun bozunmasından daha fazla miktarda atık char oluşmaktadır. Lignin genellikle $C_{10}H_{12}O_3$ formüllü alkolden türeyen ve molekül ağırlığı yaklaşık 10000 olan karmaşık bir aromatik yapıdan oluşmaktadır [50]. Bu sebeple $C_{10}H_{11}O_2$ formülü elementel analize göre ligninin kapalı formülünü oluşturmaktadır.

Yapılan çalışmalarda ligninin 200°C civarında bozunmaya başladığı ve 700°C ' ye kadar bozunmanın devam ettiği gözlenmektedir[51]. Yani α ve β aril-alkil-eter bağlarının parçalanması 150°C ile 300°C arasında gerçekleşir. Alifatik zincir aromatik halkadan 300°C civarında kopmaya başlar ve $370-400^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ligninin içerdiği karbon-karbon bağı bölünür. Lignin bozunması ekzotermik bir reaksiyonla gerçekleşir ve pirolizin yapıldığı ortam koşullarına göre pik oluşum aralığı $225-450^\circ\text{C}$ arasında değişirir [47].



Şekil 2.6. Ligninin yapısı [45].

2.3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları enerji üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu enerjinin kullanımı ise kullanım yeri ve amacına göre, geleneksel ve modern olmak üzere iki ana kategoride toplanabilir. Geleneksel biyokütleyi, evsel amaçlı kullanılan ve gelişmekte olan ülkelerde daha yaygın olan ve soba ile ocaklarda yakılan odun, tezek, tarımsal atık v.b. oluşturmaktadır. Modern biyokütle ise, daha büyük ölçekte kullanılan ve geleneksel fosil enerji kaynaklarının yerini alması hedeflenen kaynaklardır. Oldukça geniş bir kullanım alanına yayılmış olan modern biyokütlenin kullanıldığı uygulamalarda, odun ve atıkların yanı sıra “enerji bitkileri” adı verilen ve enerji üretim amacıyla hasat edilen ürünlerden de faydalanılmaktadır [39].

Biyokütle kaynakları, dünya enerji ihtiyacının yaklaşık % 14’ ünü karşılamakta olup kömür, petrol ve doğalgazdan sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Bu oranın büyük bir kısmını ise gelişmekte olan ülkelerdeki kırsal nüfusun geleneksel biyokütle kullanımı oluşturmaktadır [39,42]. Türkiye’de, evsel enerji tüketimi toplam enerji tüketiminde % 52’ lik paya sahipken, bu oranın % 37’sini biyokütle esaslı yakıtlar oluşturmaktadır [52]. Türkiye’nin modern biyokütle uygulamaları ise proje aşamasındadır [40].

Biyokütle kaynakları üç kategoriye sınıflandırılabilir [53];

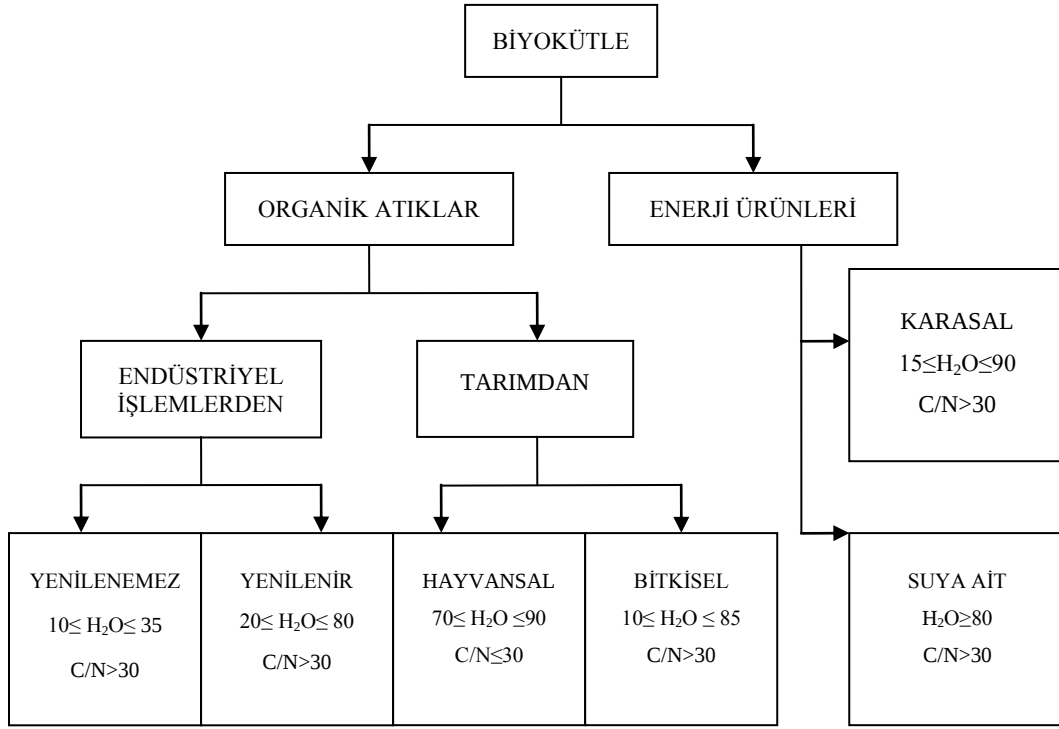
Tablo 2.5. Biyokütle kaynakları

Atıklar	Orman ürünleri	Enerji Bitkileri
Tarımsal atıklar	Kereste	Kısa dönümlü kereste harmanı
Kereste atıkları	Ağaç, dal atıkları	Bitkisel harmanlar
Kentsel ve endüstriyel atıklar	Ormanda toplanan çöpler	Çim
Hayvansal atıklar		Şeker pancarı gibi enerji verici bitkiler

Enerji üretimi için en önemli potansiyel kaynaklardan biri tarımsal atıklardır. Bu atıkların başında gelen ayçiçeği, mısır, pamuk ve ekin sapları ile meyve budama artıkları temel tarımsal atıklar olup etanol üretimi için uygundur. En yaygın yetiştirilen enerji ürünü ise şeker kamışı ve mısırdır. Brezilya'da 4 milyondan fazla araç bu ürünlerden üretilen saf etanolle çalışmaktadır. Ayrıca bu ürünler Amerika ve Avrupa'da sıvı biyoyakıt olarak kullanılmaktadır. Kanola, ayçiçeği, soya çekirdeği gibi yüksek oranda yağ ihtiva eden bitkiler ve atık yağlar ise biyodizel üretiminde kullanılmaktadır. Özellikle evsel atık yağlardan biyodizel üretimi gittikçe önem kazanmaktadır. Dünya'da yıllık 1,28 milyon ton biyodizel üreten 85 biyodizel fabrikası mevcuttur [54]. Enerji üretimi için kullanılmaya başlayan inek, tavuk gibi hayvanların atıkları ise havasız ortamda ısıtma işlemine tabi tutulmaktadır. Isıtma sonucunda açığa çıkan gaz, evsel enerji ihtiyaçları, elektrik enerjisi üretimi ve içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilecek özelliğe sahiptir [55].

Geleneksel üretim yöntemlerinin uygulandığı durumlarda ağaç biyokütlesinin köklerinin, dallarının ve yapraklarının büyük bir kısmı kesim sonrası artığı olarak ormanlara bırakılmaktadır. Bu ise biyokütlenin yaklaşık % 60' ını oluşturmaktadır [54].

Enerji üretiminde kullanılacak biyokütlenin nem oranı (% olarak su miktarı) ve karbon/nitrojen oranı (C/N) gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri iyi bilinmesi son derece önemlidir. Şekil 2.7' de enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir [56].

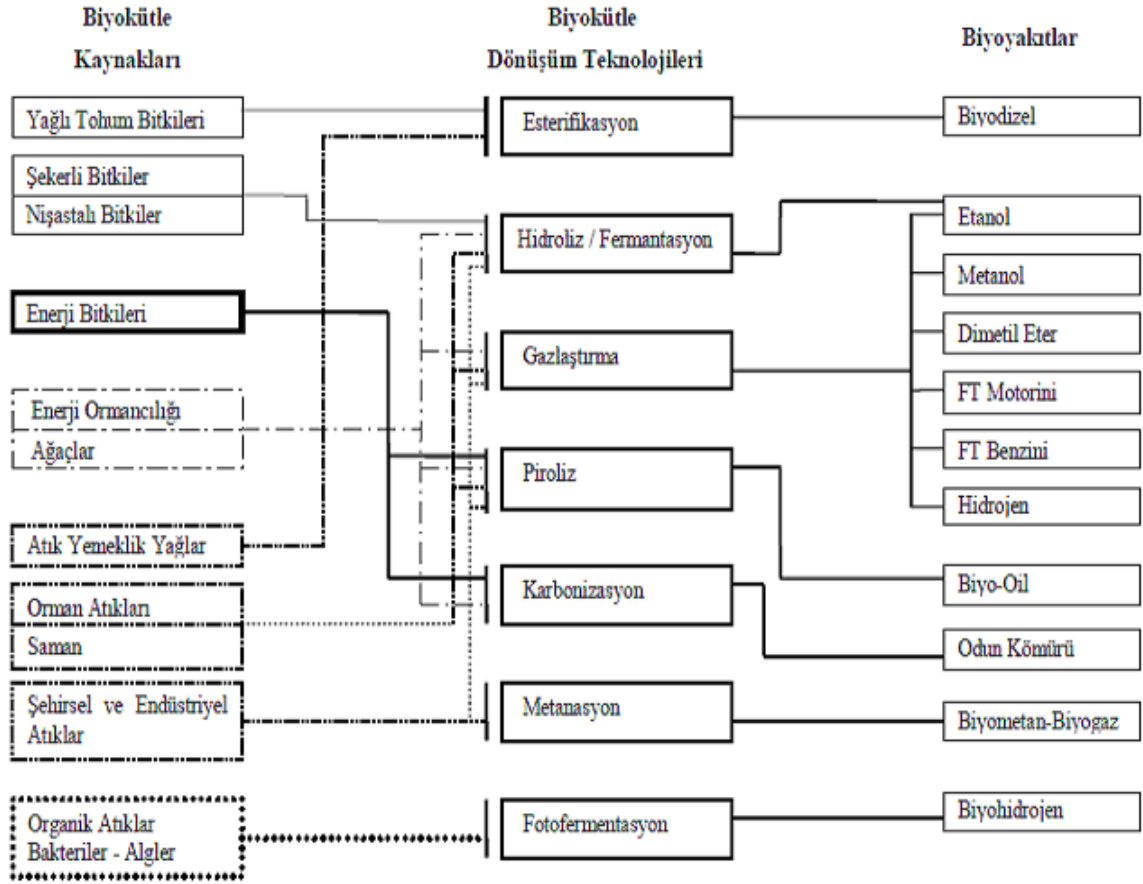


Şekil 2.7. Enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri [56].

2.3.3. Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü

Biyokütlenin enerjiye dönüşümünde birçok farklı yöntem kullanarak katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilmektedir. Örneğin; biyoetanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra; gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi birçok yakıt türü bu yakıtların başında sayılabilir. Ayrıca hangi yöntemin kullanılacağı, hammaddenin özelliklerine ve istenilen enerjinin türüne bağlı olarak değişmektedir [57]. Biyokütle kaynakları, kullanılan çevrim yöntemleri, bu yöntemlerle elde edilen yakıtlar Şekil 2.8’ de şematik olarak gösterilmektedir [58].

Biyokütle dönüşüm teknolojileri genel olarak biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir. Son enerji ürünlerinin türüne göre uygulanabilecek dönüşüm prosesleri Tablo 2.6’ da verilmektedir [59]. Termokimyasal işlemlerde, her çeşit biyokütleden yüksek enerji değerli ya da uygun ürünlere dönüşüm gerçekleştirilmektedir. Bu işlemler sonucu amaçlanan son ürüne göre gaz ya da petrol benzeri sıvı ya da katran açığa çıkar.



Şekil 2.8. Biyoyakıt teknolojisi [58].

Biyokimyasal işlemler hammaddenin gaz ve sıvı yakıtlara biyokimyasal ya da mikrobiyolojik organizmaların etkisiyle dönüşümü işlemidir. Örneğin; biyogaz, etanol ve metanole dönüşümünde bu prosesler kullanılmaktadır [60].

Biyokütlenin sahip olduğu enerji miktarının yanında; nem içeriği, selüloz/lignin oranı ve kül içeriği en önemli özelliklerindendir. Odun talaşları gibi kuru biyokütleler (nem içeriği $< 50\%$) yanma ve gazlaştırma gibi termokimyasal proseslere daha uygun iken; şeker kamışı gibi yüksek nem içerikli ($> 50\%$) biyokütleler, fermantasyon ve anaerobik çürütme gibi ıslak dönüşüm proseslerine uygundur. Selüloz/lignin oranı söz konusu olduğunda, bu parametre sadece biyokimyasal dönüşüm proseslerini etkiler. Kül içeriği bakımından ise, düşük yüzdeler hem termokimyasal hem de biyokimyasal prosesler için tercih edilmektedir.

Tablo 2.6. Biyokütle dönüşüm prosesleri [59].

Dönüşüm Prosesi	Teknik Çözümler	Ara Ürünler	Son Ürünler
Termokimyasal Prosesler	Yakma	Sıcak gazlar	Buhar Proses Isısı Elektrik Enerjisi
	Gazlaştırma	Düşük enerjili gazlar	Buhar Proses Isısı Elektrik Enerjisi Sentetik sıvı yakıtlar
		Orta enerjili gazlar	
	Piroliz	Orta enerjili gazlar	Yakıt Gazı Metan Odun Kömürü Biyokömür Yakıt yağı
		Char	
		Hidrokarbonlar	
	Sıvılaştırma	Hidrokarbonlar	Yakıt yağı
Biyokimyasal Prosesler	Fermantasyon Anaerobik Çürüme		Etanol
			Sulama Suyu
			Kompost
			Biyogaz

2.3.3.1. Termokimyasal Dönüşümler

Biyokütle yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere başlıca dört ısı dönüşüm süreci kullanılarak bazı kimyasallarla enerji içeriği yüksek, katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmektedir [61].

2.3.3.1.1. Gazlaştırma

Pirolizin farklı bir biçimi olan gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıkta gaz ürünlere dönüştürüldüğü termokimyasal bir işlemdir. Biyokütleyi karbon monoksit, hidrojen ve metandan oluşan yanabilir bir gaz karışımına dönüştürür. Pirolizden en büyük farkı ise işlem sırasında sisteme oksijen verilmesidir ve gazlaştırma sonucunda elde edilen ve bazen jeneratör gazı adı da verilen yanabilir ürünün de piroliz sonucu çıkan gazdan farklı olmasıdır [62].

Biyokütle gazlaştırma prosesleri genellikle, düşük ve orta enerjili yakıt gazları ve kimyasallar imal etmek için yapılanmış gazlar veya hidrojen üretmek için tasarlanmaktadır [63]. Bu termokimyasal dönüşüm proseslerinde biyokütle, oksijenin oldukça az olduğu sınırlandırılmış oksijen, hava, buhar veya bunların kombinasyonlarının olduğu, katalizörlü veya katalizörsüz bir ortamda, 750–850 °C sıcaklık aralığında ısı olarak bozundurulmaktadır. Bu işlem, yanma işlemine ek olarak piroliz basamağını içeren endotermik bir süreçtir ve 800°C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda katı ürün de (char) bu tepkime serisine katılarak, oluşan gaz karışımı içerisindeki katı karbon miktarını arttırmaktadır [50]. Çeşitli boyut ve tiplerde ticari gazlaştırıcılar bulunmaktadır. Tablo 2.7’ de farklı termal gazlaştırıcılar ve elde edilen gaz ürünler görülmektedir [64].

Tablo 2.7. Termal gazlaştırıcı çeşitleri ve ürünler [64].

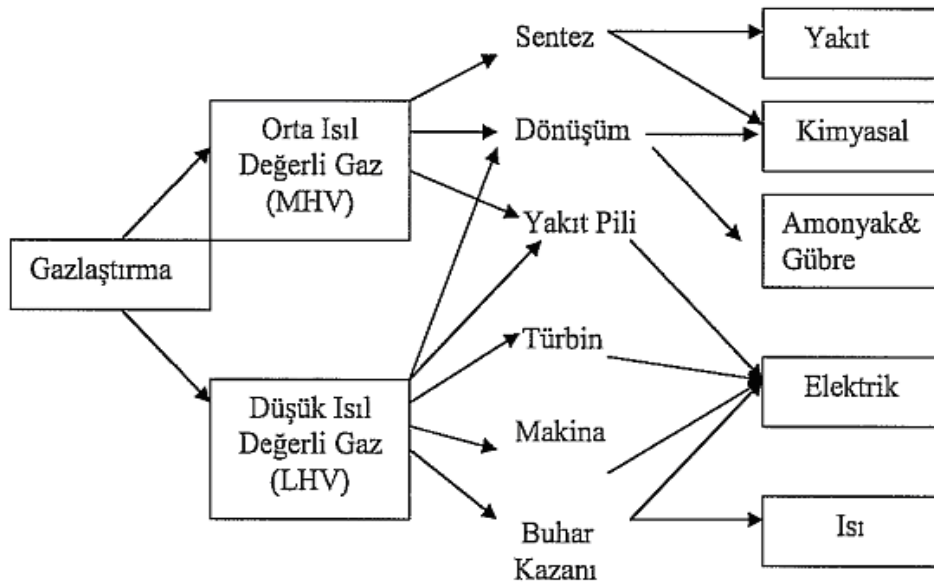
Hava ile kısmi oksidasyon	Ana Ürün: CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , N ₂ , tar Düşük ısı değerli gazlar elde edilir (~5 MJ/m ³). Özellikle gaz türbinlerinde yanma sırasında kullanım problemleri çıkabilir.
O₂ ile kısmi oksidasyon (Pirolitik gazlaştırma)	Ana Ürün: CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , tar (N ₂ oluşmaz) Orta ısı değerli gazlar elde edilir (~10~12 MJ/m ³). Daha kaliteli yakıt gazları oluşumu ile oksijen kullanımı ve maliyeti telafi edilir.
Buhar gazlaştırıcıları	Ara Ürün: CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , tar Nispeten yüksek ısı değerli gazlar elde edilir (~15~20 MJ/m ³). Proses iki aşamalı olarak gerçekleşir: Birincil reaktörde char ve gaz üretilir. İkinci reaktörde char yanar ve yeniden ısıtılmış kum sirküle edilir. Yüksek metan ve yüksek hidrokarbon gaz içeriği ile gazın ısı değeri artırılır, ancak ikinci reaktörde kaybolan karbondan dolayı verim düşmektedir.

Gazlaştırma sonucu üretilen gaz, ısı ya da buhar elde etmek için yakılabilir ya da elektrik elde etmek için gaz türbinlerinde kullanılabilir [50]. Pirolitik, yani oksijenli, gazlaştırma sonucu elde edilen orta değerli gaz ise, taşıtlar için yakıt olarak veya yararlı kimyasalların sentezi için daha uygundur. Ayrıca havanın kullanıldığı gazlaştırıcılarda oluşan gazlardan, yüksek azot içeriklerinden dolayı, amonyak sentez proseslerinde yararlanılabilir. Şekil 2.9’ da biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünlerin kullanımı özetlenmiştir [64].

Gazlaştırma yöntemleri genel olarak beş aşamadan oluşmaktadır. Bunlardan ilk aşamayı piroliz, ikinci aşamayı uçucu bileşenlerin yanması, üçüncü aşamayı katı ürünlerin

(char) bozunması (yani yanması) ve son aşamayı ise katı ürünlerin gazlaşması ve gaz-gaz reaksiyonlarının meydana gelmesi oluşturmaktadır. Diğer termokimyasal yöntemlerde olduğu gibi oluşan gazın bileşimi; sıcaklık, ortamın oksijen, hava, buhar veya bunların kombinasyonları gibi birçok işletim parametresine bağlıdır [65,66].

Gazlaştırma işlemi biyokütleden enerji elde etmede kullanılan en ilgi çekici yöntemlerden birisi olmuştur ve birçok araştırmacı bu konu ile ilgili çeşitli araştırmalar yapmıştır.



Şekil 2.9. Biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünlerin kullanımı [64].

2.3.3.1.2. Sıvılaştırma

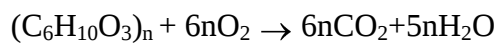
Termokimyasal bir dönüşüm işlemi olan sıvılaştırma, düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında, katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem hidrojen ilavesiyle gerçekleştirilir ve pazarlanabilir sıvı bir ürün elde edilmesini sağlar [60]. Sıvılaştırma yöntemi ile, basınç, sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun olduğu durumlarda, biyokütleden % 2-10 gaz, % 50-80 sıvı ürün, % 5-10 katı ürün elde edilebileceği gözlenmiştir [67]. Sıvılaştırma prosesinde genel amaç; reaksiyon hızını ve mekanizmasını kontrol ederek oksijen içeriğini en düşük tutarak en yüksek sıvı ürün verimi elde etmektir. Bu şekilde doğalgaz ve fuel oil yerine kullanılabilen ürünler oluşturulabilmektedir [60]. Bu yöntemle hammaddenin kurutulmasına gerek kalmadan elde edilen ürün, fiziksel ve

kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlere göre daha kararlı bir yapıya sahip olmakta ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek kalmamaktadır [68]. Örnek olarak, piroliz ile oluşan sıvı ürünün oksijen içeriği kuru temelde ağırlıkça % 35 ve ısı değeri 20-25 MJ/kg iken, sıvılaştırma ile oluşan sıvı ürünün oksijen içeriği kuru temelde ağırlıkça % 15 ve ısı değeri 35-40 MJ/kg' dır [60]. Sıvılaştırma işleminin avantajlı yanı, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu artırıcı rol oynamasıdır. Dezavantajlı yanı ise yüksek basıncın maliyeti arttırması, biyokütle besleme işleminin zorluğu, kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasındaki zorluklardır [68].

2.3.3.1.3. Yakma

Binlerce yıldır uygulanan en eski yöntemlerden biri olan yakma biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektriğe dönüştürmede kullanılır. Net dönüştürme verimleri ise % 20–40 arasında değişmektedir [60]. Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek amacı ile yeni yakma sistemleri geliştirilmektedir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler alışılagelmiş yakma sistemlerinin yerlerini almaktadır. Hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakmak olasıdır. Ancak, nem oranı yükseldikçe elde edilen ısı değeri azalır.

Biyokütlenin doğrudan yakılması; biyokütle ile oksijenin hızlı kimyasal tepkimesi sonucu ısının açığa çıkması, eşzamanlı olarak da biyokütlenin organik kısmının son oksitlenme ürünleri olan su ve karbondioksit dönüşmesidir. Yanma tepkimesi sonucu açığa çıkan enerjinin miktarı biyokütlenin yanma entalpisinin bir fonksiyonudur. Yanma entalpsi termodinamik veriler yardımıyla hesaplanabilmektedir. Doğrudan yakma, biyokütleden enerji üretiminde kullanılan en basit yöntemdir. Selülozun ($C_6H_{10}O_3$) yanması aşağıdaki formül ile ifade edilebilir.



Karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) yanma süreci boyunca enerji ile birlikte elde edilen son ürünlerdir. 1900'lerin ilk yıllarına kadar endüstrileşmiş birçok toplum, biyokütle yanmasından ve bununla ilgili ısınma, pişirme, kimyasal ve odun kömürü üretimi ve buhar oluşumu ile mekaniksel ve elektriksel güç gibi termal proseslerden geniş oranda

yararlanmıştır [69]. Zaman içinde düşük ölçekli katalitik odun fırınları düşük emisyonlu daha yüksek sıcaklıkta ve verimde çalışacak şekilde geliştirilmiştir. Orta ve büyük ölçekli yakma fırınları ise ısı dönüşüm kapasiteli ve yüksek verimli olarak, kentsel katı atıkların minimum emisyonla geri dönüşümü için tasarlanmışlardır. Modern kazan sistemleri de kentsel ve kamu hizmeti için odun, kentsel katı atıklar, kullanılmış atıklar ve diğer biyoyakıtlar için uygulanabilmektedir. Fırında kuru biyokütlenin doğrudan yanması sonucunda elde edilen ısı, biyokütle tipine bağlı olarak 16–24 GJ/t arasında değişmektedir

Alev içerisindeki sıcaklık; tepkime süresinin, yanma şiddetinin, alev hızının ve çevreye transfer olan enerjinin bir fonksiyonudur. Yakma kamarasında, katı biyokütlenin yanmasına ait mekanizmanın adım adım ilerleyen bir proses olduğu görülebilmektedir. Önce kamaraya beslenen biyokütlenin fiziksel olarak içerdiği nem buharlaşır. 423–473K 'de katı biyokütlenin termal bozunması ve bunun sonucu meydana gelen uçucu çıkışı biyokütle yüzeyinden başlar ve bu yanıcı gaz karışımı yanma kamarasında yanar. Uçucu çıkışı sonucu geriye kalan karbonlu kalıntıdaki yakıt bileşenleri, 673–1073K veya daha yüksek sıcaklıklarda oksijenin yüzeye difüzyonu ile yanmaktadır. Bu sıcaklık aralığı; sıcak yanma gazlarından ve yakma kamarası yüzeylerinden güneş enerjisinin absorplanması yoluyla sağlanmaktadır. Yakma kamarasına giren taze yakıtın kuru olması ve yakma prosesinin dikkatlice kontrol altında tutulması durumunda 1773K gibi yüksek sıcaklıklara ulaşmak olasıdır [63].

Etkin ve büyük ölçekli biyokütle yakma sistemlerinin tasarımı birçok parametrenin ve donanım bileşeninin ayrıntılı olarak analiz edilmesini gerektirmektedir. Bunlar arasında; biyokütlenin nem, uçucu madde, kül içerikleri, bileşimi ve ısıl değerinin sayısal değerleri ile değişim aralıkları; biyokütlenin kullanım, kurutma ve öğütme ekipmanları; fırın tasarımı ve buna bağlı olarak ısı transfer ihtiyacı ve konstrüksiyon malzemeleri; yanma ve emisyon kontrolleri; külün bileşimi, ergime sıcaklığı, aglomerasyon karakteristikleri ve bertaraf edilmesi; baca gazı bileşimleri ve emisyon sınırlandırmalarını karşılamak için ihtiyaç duyulabilen işlemler yer almaktadır. Ayrıca biyokütlenin doğrudan yakıldığı sistemlerin birçoğu için uygun ekipman seçimi; kullanılan yakıtın tipine, miktarına ve karakteristiklerine, istenen son enerji formuna (ısı, buhar, elektrik), sistemin tesisteki diğer sistemlerle ilişkisine (bağımsız, entegre), geri dönüşümün uygulanıp uygulanmamasına, atıkların yok edilmesi için gereken yöntemlere ve çevresel faktörlere bağlıdır [69]. Aynı zamanda işlenmemiş biyokütle ve kompleks atık biyokütle hammaddelerini ısıya

dönüştürmek, buhar ve elektrik gücü elde etmek için geliştirilmiş ileri yakma sistemleri ve fosil yakıtlarla beslenen bileşik yakma sistemleri yakma prosesleri şeklinde uygulanabilir. Bu tür yakma sistemleri ise kısa dönemde biyokütle enerjisinin kullanımını artırabilecek nitelikteki uygulamalardır.

Biyokütle hammaddesi, bir buhar kazanında kullanılan kömürün % 20'sinin yerine kullanılabilir. Kömür/biyokütle karışımının birlikte yakılması, tek başına biyokütle yakan güç santrallerindeki biyokütle yakılması ile karşılaştırıldığında, daha yüksek verimli ve düşük maliyetli olmaktadır. Diğer yandan yakıt karışımlarında biyokütle içeriği yaklaşık % 10 olan mevcut sistemlerde, partikül boyutu sınırlamaları sorun olmaktadır. Biyokütlenin diğer yakıtlarla birlikte yakılmasının faydaları; daha düşük işletme giderleri, zararlı emisyonların azaltılması ve daha büyük enerji güvenliği olarak sıralanabilmektedir [63].

2.3.3.1.4. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulmasıdır. Bu bozunma sonucunda biyokütlenin yapısında gerçekleşen bağ kopmaları ile çok sayıda ve oldukça reaktif olan radikaller oluşur ve bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek kullanışlı gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşürler. Bu bozundurma işlemi; katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır. Bu şekilde elde edilen çeşitli yakıtlar, solventler, kimyasallar ve diğer ürünler ticari amaçlar için kullanılabilir [67].

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Ancak bu konuda en çok kabul gören kurama göre önceliği birincil uçucular alır. Bu uçucuların özellikleri ısıtma hızına göre değişim gösterir. Daha sonra bu birincil uçucular yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürünlere dönüşürler. Katran ve gaz ürünlerin özellikleri sıcaklığın ve zamanın fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atıklara 500°C'de piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşir ve atomların gelişigüzel yerleşmesine neden olur. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda gaz ürün (karbon atom sayısı <4), sıvı ürün (karbon atom sayısı <20) ve katı ürün (uzun karbon zincirleri) olmak üzere üç farklı fazda toplanabilirler. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır. Böylece elde edilen piroliz ürünleri; güç santrallerinde,

rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler [70].

Oksijensiz ortamda ısı bozunma ile gerçekleşen piroliz işlemi (500-800°C), gazlaştırma işleminden (800-1100°C) daha düşük sıcaklıklarda yürümektedir. Ürünlerin miktarları piroliz yöntemlerine ve tepkime parametrelerine bağlı olarak değişmektedir [71]. Bir piroliz veya gazlaştırma işleminin termal verimi, yanma ısısının; orijinal yakıttaki ürünlerin en yüksek yanma ısılarına oranı olarak tanımlanır. Sistemin karmaşıklığına bağlı olmakla birlikte bu oran 0,6 ile 0,85 arasında değişmektedir.

Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütle ve atıkların daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir yoldur. Elde edilen ürünlerin taşınma, depolama ve yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pek çok sentezlerde kullanılabilinir olması pirolizin önemini artırmaktadır [71,72].

2.3.3.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Piroliz reaksiyonunun mekanizma ve kinetiğini ve piroliz verimini etkileyen değişik etkenler vardır. Bu etkenler içinde piroliz sıcaklığı başta olmak üzere, biyokütle bileşimi, parçacık boyutu, ısıtma hızı, basınç, piroliz ortamı, reaksiyon süresi ve katalizör piroliz verimlerini etkileyen parametrelerdir. Diğerleri arasında bu etkenler, reaksiyon kinetiği ve reaksiyon sırası ve oluşan ürün verimleri üzerinde en etkin olanlarıdır. Bu değişkenlerin proses üzerinde etkilerinin anlaşılması ile piroliz koşulları anlaşılabilir. Bu koşullar kontrol edilebilir olduğundan dolayı istenmeyen ürünler azaltılmış olur ve istenilen ürünlerin oluşumu arttırılır [73].

Piroliz sıcaklığı

Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Odunun aktif termal bozunması 20°C/dk ısıtma hızlarında 250°C dolaylarında başlamakta ve 450°C' ye kadar devam etmektedir. Benzer şekilde, DYPE' nin aktif termal bozunması 350°C dolaylarında başlamakta ve 450°C' ye kadar devam etmektedir. YYPE' nin aktif termal bozunması 450°C dolaylarında başlamakta ve 550°C ye

kadar devam etmektedir. Buna karşılık polipropilen gibi plastiklerin aktif termal bozunması 400-500°C gibi daha dar bir aralıkta sürmektedir. Ancak, ısıtma hızının azalması ile bu sıcaklık aralıkları genişlemekte ve ayrıca belirli ısıtma hızlarında bozunma hızı tane büyüklüğü ile azalmaktadır [10]. Tüm bunlara aktif termal bozunma safhası denir. Pirolizin başlıca üç safhası vardır: 1. kademe 100–300°C arasındadır. Uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmayıp, salınan genellikle karbon oksitler ve sudur. Bozunmanın 2. evresini oluşturan aktif safhada bütün uçucu maddenin % 75' i salınır. 3. kademe genellikle kömür için geçerlidir. Burada char oluşumuyla birlikte ikinci bir gazlaştırma meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle hidrojen, oluşur. Pirolizin bütün safhalarında ve özellikle yüksek sıcaklıkta olanlarda birincil uçucu ürünlerle ikincil kreaking reaksiyonları ve char' dan meydana gelen gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin ayrılması önemlidir [74].

Parçacık boyutu

Parçacık boyutu piroliz verimini etkiler ve ısıtma hızıyla ilgilidir. Isıtma hızına bağlı olarak büyük parçalar çok daha yavaş ısınmakta ve ortalama partikül boyutunun sıcaklıkları düşük olmaktadır. Partikül boyutları yeterli derecede küçük olduğunda, düzgün bir sıcaklık dağılımı görülecektir [75].

Biyokütle bileşimi

Biyokütle yapısı ve derişimi biyokütlenin türediğı bitkiye göre değişir. Odunsu dokuların % 40–50 selüloz, % 20–35 hemiselüloz ve geriye kalanı lignindir. Biyokütlenin pirolizi sırasında oluşan ürünlerin çeşitliliğı ve karmaşıklığından bu bileşenler sorumludur. 300°C'nin üzerinde selüloz ve hemiselüloz hafif şeker türevleri içeren katransı piroliz ürününe ve az miktar char üretmek üzere parçalanırken, lignin karbonsu chara kondense olur ve fenolik bileşikler içeren az miktarlarda sıvı piroliz ürünleri verir. Buna rağmen biyokütlenin heterojenliğı kimyasal olarak değerlendirilmesinde en büyük engeldir, çünkü her bir bileşenin verimi düşüktür. Bu aynı zamanda char verimini ve biyokütle pirolizinin ürünleri olan sıvı yakıtın bileşenlerindeki etkiler [73].

Isıtma hızı

Isıtma süresinin uzunluğu, yoğunluğu ve hızı piroliz reaksiyonlarını, bu reaksiyonların sırasını ve son ürünlerin bileşimini etkiler. Piroliz reaksiyonları geniş bir sıcaklık aralığında oluşur. Böylece oluşan ürünler hemen daha ileri taşınım ve bir seri ardı ardına bozunma reaksiyonlarına girerler. Bunun da ötesinde başlangıçta oluşan ürünlerin sürekli ısıtılmasıyla ikincil ürünler olarak adlandırılan çeşitli ürünler oluşur. Hızlı ısıtma bu ikincil reaksiyonların ve önceden oluşmuş ürünlerin azalmasını sağlar. Uzun ısıtma süreleri ise bu reaksiyonların ardı ardına gerçekleşmesine izin verir [73].

Eğer flash piroliz sırasında ısı yeterince hızlı sağlanır ise char ya çok az ya da hiç üretilmez ve seri prosesler büyük ölçüde basitleşir [73].

Reaktör sıcaklığı ve biyokütle sıcaklığı arasında önemli bir fark olabilir. Dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda, reaksiyonun hızı reaksiyon kinetiğinden ziyade ısı transfer hızı ile kontrol edilebilir [73].

Biyokütle pirolizinin başlıca ürünleri; char, katran, pirolignoz asit ve gazdır. Düşük sıcaklıklarda, char en baskın üründür, bunu ise su izler. Sert odunlar yumuşak odunlara göre daha az char daha fazla asit üretirler. Isıtma hızının artmasıyla uçucu ürünlerin (gaz ve sıvılar) verimi artarken katı kalıntı azalır. Isıtma hızının etkisi alıkonma zamanı ve sıcaklığın etkisi olarak incelenebilir. Isıtma hızı arttırıldığında, uçucuların düşük ya da orta sıcaklıkta alıkonma zamanı azalır. Düşük ısıtma hızlarında, uçucuların önemli oranda parçalanma olmadan önce reaksiyon bölgesinden kaçması için yeterli zamanları vardır. Isıtma hızı hammadde boyutu ve piroliz donanımına bağlıdır. Bir parçacığa ısı difüzyon hızı, parçacık boyutunun artmasıyla azalır. Bu da düşük ısıtma hızlarına neden olur. Düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda büyük parçacıkların pirolizlenmesi ile maksimum char elde edilirken, yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıklarda, ufak parçacıkların pirolizlenmesi ile sıvı ürünler maksimuma çıkar [73]. Bu nedenle biyokütleden elde edilen sıvı ve gaz ürünleri maksimize etmek için hızlı (1000°C/s) ve flash (10000°C/s) piroliz uygulanır. Son piroliz sıcaklığının etkisinin ısıtma hızının etkisinden çok daha önemli olduğu bildirilmektedir [76].

Basınç

Biyokütle pirolizi üzerinde basıncın önemli etkisi vardır. Piroliz ürünleri üzerinde basıncın etkisi uçucu ürünlerin alıkonma zamanı ile ilişkilendirilebilir. Blackadder ve Rensfelt, odun, lignin ve selülozu basınçlı termobalansta pirolizlemişler ve verilen bir sıcaklıkta char kalıntısının basınçla arttığını bulmuşlardır. Selülozun pirolizinin basınca en fazla, lignin pirolizinin ise en az bağımlı olduğu saptanmıştır [77]. Basıncın etkisi, piroliz sıcaklığı yaklaşık 350°C' nin üzerinde iken gözlemlenebilir. Daha yüksek basınçlar, reaksiyon bölgesinde uçucuların alıkonma zamanını arttırır, böylece artan parçalanma reaksiyonları nedeni ile sıvı ürünler azalır ve düşük molekül ağırlıklı gaz ürün verimi artar. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda gaz-katı reaksiyonları oluşur. Düşük basınç ve düşük alıkonma zamanında, katran molekülleri ve ağır sıvı ürünler daha ileri bozunma tepkimelerine girmeden ortamdan uzaklaşır. Ürün gazları katı kalıntı (char) ile tepkimeye girmeden önce uzaklaşır [73].

Piroliz ortamı

Piroliz ortamı ısı transferini ve ikincil reaksiyonların doğasını etkiler. Piroliz başlıca vakum, inert ortam ya da reaktif bir bileşenli ortamda gerçekleştirilebilir. Vakum pirolizde birincil ürünler hızla uzaklaştırılır ya da gaz fazına gönderilir, böylece daha ileri bozunma reaksiyonlarının önüne geçilmiş olur [62].

Pirolizin gerçekleştiği ortam ürün dağılımı ve yapısını etkileyen bir parametredir. Piroliz; normal, sürükleyici gaz (H_2 , He gibi) , hidrojen ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilir. Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına oranla sürükleyici gaz ortamında daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimeleri önlemesi ve kütle aktarım sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır [78]. Su buharının bulunması biyokütlenin hidrolizi ya da ara ürünlerin yeniden düzenlenmesi ile moleküllerin parçalanmasını hızlandırdığı bilinmektedir. Bu hidrotermoliz olayı asit ya da alkali bir aracı ile katalizlenebilir. Su buharı ortamında gerçekleştirilen pirolizde, sıvı ürün verimi artışı belirgin şekilde gözlenmektedir. Su buharı hidrojen bağlarını kırarak, polimerleşmeyi önler. Sıvı ürün miktarı uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırdığından dolayı artar [79].

Katalizör

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanarak ikincil ürünlere daha kolay dönüşebilmektedir [80]. Katkı maddeleri veya doğal kül içeriği olan inorganik maddelerin varlığı biyokütlenin pirolizini oldukça etkilemektedir. Alkali bileşiklerin ve asitli reaktiflerin etkisi daha fazladır. Dolayısıyla doğal safsızlıklar ve kül içeriği önemli etkiler yaratsa da, bu durum proses sıcaklığının düşürülmesi ve char oluşumunun artmasıyla daha da netleşir. Bu değerlendirme için, termogravimetri (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) gibi termal analiz yöntemleri kullanılabilir. Ayrıca bu yöntemler, reaksiyon ve buharlaşma ısılarını da gösterir [73].

Doğal katalizör kullanılması ile yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdaki uzaklaştırılması ürün verimini ve bileşimini negatif yönde etkilemiştir. Bu katalizörlerin yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz sırasında çıkan buharlar katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir. En yaygın olarak kullanılan katalizörler, alkali metal karbonatları ve boraktır [80].

2.3.3.3. Piroliz Yöntemleri

Tüm piroliz işlemleri sonucu katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Ancak ürün dağılımı, kullanılan piroliz metodu ve reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Yavaş ısıtma hızının olduğu ve uzun sürelerde gerçekleşen piroliz işlemlerinde sıvı ürün verimi azalırken, katı ürün veriminin arttığı; yüksek ısıtma hızları veya kısa reaksiyon sürelerinde yapılan işlemlerde ise sıvı ürün veriminin yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre piroliz işlemleri yavaş piroliz ve hızlı veya flash piroliz olmak üzere iki temel başlık altında incelenebilir. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler Tablo 2.8’ de verilmiştir.

Hızlı veya flash piroliz işlemi biyokütlenin yüksek sıcaklıklara hızlı bir şekilde ısıtılmasıyla, buharların, gazların ve charın elde edildiği bir termal parçalanma işlemidir. Temelde ise hızlı veya flash piroliz maksimum sıvı ürün elde etmek için kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda ve hızlı ısıtma hızında yapılan pirolizde moleküler parçalanma çok hızlı oluşmakta ve flash piroliz veya flash hidropiroliz bir kaç saniyelik veya daha az reaksiyon

sürekli işlemlerdir. Tüm flash piroliz süreçleri yüksek sıcaklıklarda kısa etkileşim zamanına sahiptirler. Flash piroliz genellikle atmosferik basınçta, hidropiroliz ise çoğu 20 MPa'lık bir basınçta gerçekleşmektedir.

Tablo 2.8. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler [67].

Yöntem	Alıkonma Zamanı	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ara Ürün
Karbonizasyon	Saatler-Günler	Çok Düşük	400	Aktif Kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, Aktif Kömür ve Gaz
Hızlı	0,5-5 s	Biraz Yüksek	650	Biyoyakıt
Flash	Sıvı	<1 s	<650	Biyoyakıt Kimyasal Maddeler ve Yakıt Gazı
	Gaz	<1 s	<650	
Ultra	<0.5 s	Çok Yüksek	1000	Kimyasal Maddeler ve Yakıt Gazı
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Biyoyakıt ve Kimyasal Maddeler
Metanla Piroliz	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasal Maddeler

Flash pirolizde etkileşim zamanı ile birlikte tepkime sıcaklığı da önemlidir. 400°C nin altındaki flash piroliz işlemlerinde, reaksiyon yavaş olmakta ve gaz ile katı ana ürünü oluşturmaktadır. 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda ise, yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşmakta ve daha sonra düşüş göstermektedir. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış görülmekte ve 650°C den sonra gaz ana ürün olmaktadır. 700°C nin üzerindeki sıcaklık, yüksek ısıtma hızları ve kısa alıkonma zamanlarında maksimum verimde gaz ürünler (ağırlıkça % 80' e kadar) elde edilmekte ve bu sıcaklıklarda moleküler parçalanma çok hızlı olmaktadır. Flash piroliz işlemleri istenilen ürüne bağlı olarak, 400-1200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir [67,81].

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasındaki hızlı piroliz bir ara basamak olarak bilinmektedir [82]. Bu tür piroliz işlemlerinde kuru besleme temeline göre, ağırlıkça %70 in üzerinde sıvı ürün elde edilmektedir. Bu işlem kısa alıkonma süresinde, yüksek ısıtma

hızında (1000°C/s veya 10000°C/s), 650°C' nin altındaki sıcaklıklarda ve sıvı piroliz ürünlerinin hızla soğutulması ile gerçekleşmektedir [67,83].

Karbonizasyon, maksimum aktif kömür üretimi için düşük ısıtma hızlarında yapılan piroliz işlemidir. Dolayısıyla karbonizasyonda odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda farklı sıcaklık bölgelerinde parçalanmaya uğrarlar. 170°C'de suyun buharlaşması tamamlanarak, 180°C' den yüksek sıcaklıklarda odun polimerinin parçalanma tepkimeleri ortaya çıkmaya başlar. 200-350°C sıcaklık aralığında metanol, asetik asit, katran, CO, su açığa çıkararak ekzotermik tepkime meydana gelir. 500°C' den yüksek sıcaklıklarda dehidratasyon tepkimeleri oluşur. Odun kömürü verimi kuru odun temelinde yaklaşık olarak % 28-38 arasında değişir. Bu verim aralığı odun tipine ve karbonlaştırma işleminin son sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterir. Karbonizasyon işlemi sonucunda açığa çıkan gaz bileşenleri % 50 CO₂, % 35 CO, % 10 CH₄ ve % 5 diğer hidrokarbonlar ve H₂' dir. Odun kömürünün kalorifik değeri 30 kJ/kg, gaz karışımının ise 8,9 MJ/m³ tür. Odunun karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler sulu faz ve katrandır [81].

Yavaş piroliz, uzun yıllar kömürlerde uygulanan klasik bir yöntemdir. İnsanlığın taş devrinden sonra metalleri üretmeye başlaması ile daha kaliteli yakıtı ihtiyaç duymuş ve koklaştırma yöntemlerini uygulamaya başlamıştır. Zamanımızda metalürjide, özellikle çelik endüstrisinde gerekli olan kokun üretiminde uygulanan karbonizasyon işlemi yavaş pirolizin en bilinen, tipik bir örneğidir. Ayrıca SASOL prosesinde gazlaştırma ve piroliz işlemi beraber uygulanmaktadır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı 1–10 °C/dk' dır [84,85]. Geleneksel piroliz, 600°C den düşük sıcaklıklarda ve uygun ısıtma hızlarında yapılmakta ve eşit miktarlarda gaz, sıvı, katı ürün elde edilmektedir. Gaz ürün için 650°C nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir [75,81].

2.3.3.4. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz işlemi sonucu elde edilen birincil ürünler, doğrudan kullanılabileceği gibi, çeşitli saflaştırma işlemlerinden sonra ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Elde edilen ürünler çeşitli kimyasal bileşikler veya yakıtları oluşturmaktadır.

2.3.3.4.1. Birincil ürünler

Uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak birincil ürünler; gaz, sıvı, katı ürün şeklinde olabilir. Birincil ürünler, bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri Tablo 2.9’da verilmiştir.

Tablo 2.9. Birincil ürünler bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri [67].

Ürün	Tanımlama	Bileşenleri	Isıl Süreç
Yakıt Gazı	LHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂	Piroliz, Hava ile Gazlaştırma
	MHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ ve daha yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar	Piroliz, O ₂ ile Gazlaştırma
Sıvı	Piroliz Sıvısı, Birincil	Su-Çözünmeyen Oksijenli Bileşikler	Piroliz, Flash
	Piroliz Sıvısı, İkincil	Su-Çözünmeyen Oksijenli Bileşikler	Piroliz, Yavaş
	Piroliz Sıvısı	Suda Çözünmeyen Oksijenli Bileşikler	Sıvılaştırma
	Katı Ürün-Katran Bulamacı	Aktif Karbon, Katran	Piroliz, Flash
	Katı Ürün-Su Bulamacı	Aktif Karbon, Su	Piroliz
Sulu	Atık Su	Su-Çözünebilen Oksijenli bileşikler; Asetik asit gibi	Piroliz, Sıvılaştırma, Gazlaştırma
Katı	Aktif Karbon		Piroliz
Isı	Sıcak Gaz		Yanma

Katı ürün

Piroliz, aktif karbon üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça % 30-40’ı oranında ürün verimi sağlanabilir. Katı ürün daha çok yavaş piroliz yoluyla günler ya da saatler süren reaksiyonlarla elde edilebilmektedir. Ürünün ısı değeri 22-28 MJ/kg ve kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak % 2-20 arasında değişmektedir. Hızlı veya flash piroliz işlemleri ise yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştiği için bu işlemler sonucunda çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir. Katı ürünün metalürjide (bakır, bronz, çelik, nikel ve elektro manganiz üretiminde) ve kimya endüstrisinde (CS₂, CO, CaC₂, SiC, sodyum siyanat, aktif karbon, karbon siyahı, gaz kimyasalları, adsorbent, gübre ilacı üretimi) kullanım alanı bulmaktadır [67].

Gaz ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürün besleme ve süreç parametrelerine bağlı olarak 15–22 MJ/Nm³ civarında orta ısı değerli bir yakıt gazıdır. Gaz ürün karmaşık parçalanma süreçlerinden elde edilen, CH₄, H₂O, CO, CO₂, doymuş ve doymamış hidrokarbonları içermektedir. Gaz ürün güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde, beslemenin kurutulmasında kullanılmaktadır [67,86].

Sıvı ürün

Piroliz sıvısı su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, biyo-yakıt olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşan bir karışımdır. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin bozunması ve fenolik bileşiklerin oluşması ve bunların karşılıklı etkileşiminden kaynaklanmaktadır [72,81,86].

Elde edilen sıvı ürün piroliz sıvısının, biyo-yakıt, biyo-ham yakıt, biyo yakıt odun sıvısı, odun distilatı, pirolitik katran olmak üzere birçok ismi bulunmaktadır. Ham piroliz sıvısı koyu kahverengi, kompleks yapıda oksijenli hidrokarbonlarla, yüksek miktarda su içeren bir sıvıdır. Biyoyakıtın içerisinde bulunan asılı katı, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bundan dolayı petrolden türeyen yakıtlar ile odunun pirolizinden elde edilen biyo-yakıt elementel bileşimi arasında farklılıklar görülmektedir. Ayrıca piroliz buharlarının oluşumu sırasındaki zaman ve sıcaklık profili de, meydana gelecek olan sıvı ürünün bileşimini ve kalitesini etkilemektedir.

Sıvı ürünün bünyesinde bulunan su, ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitelerinin düşmesinde, pH' ında, fiziksel-kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olmaktadır. Ortamdaki su, normal sıcaklıkta distilasyon ile veya 100°C dolaylarında buharlaştırma ile uzaklaştırılamamaktadır. Çünkü 100°C ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerde, sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler olmaktadır. Bu durum ise piroliz sıvısının kullanılmadan önce giderilmesi gereken bir problemdir [81,87].

Piroliz sıvısının kullanımındaki bir diğer problem ise piroliz sıvılarının oksijen içeriğinin ağırlıkça % 35–40 aralığında yüksek bir değer olması ve biyokütle sıvı ürününün enerji içeriğinin düşmesine neden olmasıdır. Biyokütle sıvı ürünün enerjisi konvansiyonel

yakıtlardan yaklaşık % 50 daha düşüktür. Kuru veya düşük nem içeriğine sahip bir biyokütleden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 16–25 MJ/kg arasında değişmektedir. Düşük pH' a sahip sıvı ürün organik asitler içerdiğinden korozyona neden olmaktadır. Yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak 100°C dolaylarında sıvı ürün bozunmakta veya daha yüksek sıcaklıklarda, polimerizasyona uğramaktadır. Ortamda hava bulunması da bozunmaya neden olmaktadır [81].

2.3.3.4.2. İkincil ürünler

İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtları, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddeleri içermektedir. Tablo 2.10' da ikincil ürünler ve saflaştırma teknolojileri verilmektedir. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılmaktadır.

Tablo 2.10. İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri [67].

İkincil Ürün		Isıl Süreç	Saflaştırma Teknolojileri
Hidrokarbon yakıtları	Benzin	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile Gazlaştırma	Hidrojen ile zenginleştirme+Arıtma Zeolit katalizörü kullanımı+Arıtma Hidrojen ile zenginleştirme+Arıtma Mobil yöntemi ile benzine dönüşüm
	Dizel	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile Gazlaştırma	Hidrojen ile zenginleştirme+Arıtma Zeolit katalizörü kullanımı+MOGD Hidrojen ile zenginleştirme+Arıtma MOGD
	Fuel oil	Piroliz Sıvılaştırma	Kararlı hale getirme
Oksijenli Yakıtlar	Metanol	Gazlaştırma	Sentez
	Yakıt alkolü	Gazlaştırma Piroliz Gazlaştırma	Sentez Türbin Motor, Türbin veya Rankine Çevrimi
	Güç	Yanma	Rankine Çevrimi
Kimyasal Maddeler	Hidrojen	Gazlaştırma	Dönüşüm
	Amonyak	Gazlaştırma	Sentez
	Özel Kimyasallar	Piroliz Sıvılaştırma	Özütleme veya Dönüşüm

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Encinar ve Gonzalez doğal polistiren, geri kazanım plastikleri, düşük yoğunluklu polietilen, akrilonitril bütadien stiren, polietilenteraftalat ve propilen gibi plastiklerin termal bozunma davranışlarını incelemişlerdir. Farklı ısıtma hızlarında hem dinamik hem de izotermal deneyler ile piroliz sırasındaki ağırlık değişimini ölçerek hem piroliz ürünlerinin verimlerini hem de her bir plastik için aktivasyon enerjisini belirlemişlerdir. Piroliz edilen farklı plastiklerin her biri farklı davranış gösterse de piroliz sonucunda genel olarak ürünün % 30-95' inin sıvı/vaks, % 2-65' inin gaz ve % 10' undan daha küçük kesrinin ise katı üründen oluştuğunu bulmuşlardır. Ayrıca gaz ürünün hidrojen, metan, etan, propan, propen ve CO ile CO₂' den oluştuğu, gaz ürün miktarının ısıtma hızı ile arttığı; sıvı ürün miktarının ise azaldığı gözlenmiştir. Tüm bunlarla birlikte sürükleyici inert gaz olarak kullanılan azot akış hızının ve örneğin başlangıç kütlesinin ürün verimleri üzerine etkisinin tüm çalışma aralıklarında önemsiz olduğu bulunmuştur. Pirolizleri incelenen plastikler içinde en yüksek aktivasyon enerjisine düşük yoğunluklu polietilenin sahip olduğu sonucuna varmışlardır [13].

Zhou ve arkadaşlarının çalışmasında, plastik-biyokütle karışımlarının birlikte piroliz davranışları, oda sıcaklığından 650°C' ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında termogravimetrik yöntem uygulanarak incelenmiştir. Biyokütle olarak çam odunu tozunu, plastik olarak yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) ve polistiren kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre plastiğin 438-521°C sıcaklık aralığında, biyokütlenin ise 292-480°C sıcaklık aralığında parçalandığını belirlemişlerdir. Böylece çam odunu tozundaki organik uçucu maddelerin plastiktekilere göre daha geniş bir sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığı ve yüksek sıcaklık bölgesinde plastik ve biyokütle arasında önemli ölçüde sinerjik etki olduğu sonucuna varmışlardır [88].

Ohmukai ve arkadaşları ise belediye atıkları içinden seçmiş oldukları plastiklerin ve biyokütlenin pirolizini bir şaft fırınında gerçekleştirerek, sıcaklığın plastik ve biyokütlenin davranışını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Böylece bu fırında, oldukça farklı özelliklere sahip olan katı ve gaz fazların sıcaklık dağılımlarını ayrı ayrı kontrol edebilmişlerdir. Şaft fırınında sıcaklığın bu şekilde kontrol edilebilmesi katı fazdan çıkan katranın bozunması için uygun bir sıcaklık dağılımı sağlamaktadır. Bu şekilde farklı sıcaklıklara ayarlanabilen iki kademeli bir reaktörün avantajından yararlanarak biyokütle ve bazı plastiklerin pirolizinden elde edilen uçucuların ileri pirolizini ve su buharı ile işlemini

gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca bu amaç için seçilen polietilen, polipropilen ve polistirenin piroliz sırasındaki davranışlarını ve aralarında herhangi bir sinerjik etki olup olmadığını incelemişlerdir. 700 ve 900°C’ sıcaklıklarda plastikler arasında herhangi bir etkileşim görülmemiş ve plastiklerin pirolizi sonucu oluşan katranın katalizörsüz 900°C’ deki buhar reformingi prosesinde bozunduğunu ve artan fırın sıcaklığında miktarının azaldığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri deneysel verileri kullanarak ikincil gaz fazı reaksiyonları için bir kinetik model geliştirmişlerdir. Uyguladıkları bu yöntemin simülasyon modelinin biyokütle ve polimerden elde uçucuların gaz fazı reaksiyonlarının ürün dağılımını artırmada faydalı olabileceğini doğrulamıştır [89].

Sharypov ve arkadaşlarının çalışmasında, döner otoklavda biyokütle ve sentetik polimer karışımlarının termal davranışı incelenmiştir. Deneylerde hammadde olarak kayın ağacı, çam, selüloz, hidrolitik lignin, ortalama yoğunluklu polietilen, izotaktik ve ataktik polipropileni kullanmışlardır. Deneylerde biyokütlenin plastiklerden daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu ve 400°C’ de hem hafif hem de ağır sıvıların maksimum verimlere ulaştığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda sıvı ürün ve özellikle de hafif sıvılar için en önemli faktörün beslemenin karışım oranı olduğunu (biyokütle/plastik) belirlemişlerdir. % 20 biyokütle-% 80 plastik karışımlarını kullanarak gerçekleştirdikleri deneylerde % 40’ a ulaşan hafif sıvı verimi elde etmişlerdir. Ayrıca hem biyokütlenin hem de plastiğin kaynağının birlikte pirolizin ürün dağılımı üzerine büyük etkisi olduğu gözlenmiştir. Böylece yüksek verimle sıvı ürün oluşumu için lignoselülozikler ve plastik atığın birlikte piroliz edilmesi gerektiği sonucuna varmışlardır [90].

Marin ve arkadaşlarının yaptıkları diğer bir çalışmada, döner otoklavda biyokütle ve poliolefinlerin birlikte pirolizi gerçekleştirilmiş ve char, su, gaz ve polimerden oluşan gaz ile sıvılar incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre biyokütlenin poliolefinden (polietilen veya polipropilen) daha düşük sıcaklıklarda termal olarak bozunduğunu ve biyokütlerde bağ kopmaları sonucu meydana gelen radikallerin polimerlerden elde edilen hidrojen ile doyurulduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca ortalama polimer kütlesinin % 50’ sinin distile edilebilen hidrokarbonlara dönüştüğünü ve distile edilebilen sıvıların kimyasal bileşiminin başlıca kaynağının polimer olduğunu bulmuşlardır. Odun ve poliolefinlerin birlikte pirolizinden elde edilen ürünlerin biyokütle ile karıştırılan sentetik polimerlerin parçalanma prosesinden elde edilenlerle aynı olduğunu tespit etmişler ve oluşan ürünlerden katı, su ve gazın biyokütleden, sıvının ise polimerden oluştuğunu bulmuşlardır [91].

Sharypov ve arkadaşlarının başka bir çalışmasında döner otoklavda hidrojen atmosferi altında çam odunu ve sentetik polimer karışımlarının pirolizi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının odun-polimer karışımlarının pirolizine etkisini ve katalizörlerin sıvı ve gaz ürünlere dönüşüme etkilerini incelemeyi amaçlamışlardır. Odun-plastik karışımının pirolizinde maksimum toplam sıvı ürün verimine karşılık gelen en uygun sıcaklığın 400°C olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca birlikte hidropiroliz prosesinde odun-plastik karışımının dönüşüm oranının arttığını ve distile edilebilen kısım verimlerinin odun ve polietilenin termal bozunmasından oluşan radikal parçaları arasında kimyasal bir etkileşimi gösterdiği sonucuna varmışlardır. Katalizörlerin kullanıldığı deneylerde ise distile edilebilen ürün veriminde % 14-21 oranında önemli bir artış gözlenmiştir. Tüm bunlarla birlikte odun-polimer karışımının hidropirolizinden elde edilen sıvı ürün içerisinde olefinlerin ve sikloparafinlerin keskin bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen distile edilebilen sıvıların parafin içeriğinin yüksek olduğunu, olefinlerin ve heteroatomik organik bileşen içeriğinin düşük olduğunu bulmuşlardır. Distile edilebilen sıvılar kimyasal bileşim yönünden motor yakıtları ve kimyasal ürünler için değerli bir hammadde olduğundan önemlidirler. Elde edilen sonuçlar lignoselülozik ve plastik atıkların birlikte pirolizleri için katalitik hidropiroliz prosesinin bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [92].

Ballice düşük (DYPE) ve yüksek (YYPE) yoğunluklu polietilenin izotermal olmayan koşullardaki termal bozunmasını araştırmıştır. Ağırlık kaybı verilerini Flaynn ve Wall yöntemleri ile analiz etmiş ve DYPE ile YYPE' nin tamamen bozunması için gerekli aktivasyon enerjilerini belirlemiştir. Bunun yanı sıra 1-olefinlerin ve n-parafinlerin kazanılmasını sağlamak için sıcaklık programlaması ile polietileni pirolizlemiştir. Bu yüzden DYPE ve YYPE örneklerini argon gazı akışı altında sabit yatak reaktöründe pirolizlemiştir. Ayrıca gaz fazı örnekleme için özel bir teknik kullanarak sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak reaktörde oluşan ürünlerin bileşimini belirlemiştir. Elde edilen hidrokarbonu coats-Redfern ve Chen- Nuttal kinetik modellerini kullanarak analizlemiştir. Sonuçta kullandığı bu metodun pirolizin her aşamasında faydalı olabileceğini ve kinetik parametre sonuçlarını elde edebileceğini tespit etmiştir [8].

Anderson ve arkadaşları, YYPE ve karışık plastik atıkların farklı tip reaktörlerdeki ısı ve katalitik bozunmasını incelemişlerdir. Deneyler 27 cm³ hacimli borusal bir reaktör ve 150 cm³ hacimli bir otoklavda azot ve hidrojen gazı atmosferinde 400-435°C sıcaklıklarda

60 dakika süre ile yürütülmüştür. Katalitik çalışmalarda $TiCl_3$ ve HZSM-5 zeolit katalizörleri kullanılmıştır. Otoklavda $TiCl_3$ katalizörü eşliğinde $435^{\circ}C$ sıcaklıktaki piroliz sonucunda yağ veriminin YYPE için % 88,7, karışık plastik örnekleri için % 86,6 olduğu bulunmuştur. Aynı çalışmada azot gazı atmosferinde yapılan deneylerin hidrojen atmosferine göre daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Buna karşılık HZSM-5 zeolit katalizörü ile yapılan deneylerde ise en yüksek yağ verimi % 77,8 olarak elde edilmiştir. $TiCl_3$ katalizörü ile yapılan deneylerde elde edilen yağ fraksiyonunda % 84 oranında n-parafinlerin; HZSM-5 katalizörü ile yapılan çalışmalarda ise elde edilen yağ fraksiyonunda yaklaşık % 34 oranında aromatik ürünlerin bulunduğu ve bunların yaklaşık % 22' sinin naftalin ve naftalin türevleri olduğu belirlenmiştir [93].

Williams ve arkadaşları, DYPE' in pirolizle petrokimyasal ürünlere dönüşümünü araştırmışlardır. Çalışmada, akışkan yataklı bir reaktör de kullanılmıştır. Sıcaklığın $500-700^{\circ}C$ aralığında değiştirilmesinin ürün dönüşümüne ve dağılımına etkisi tartışılmıştır. Gaz ürünün temel bileşenlerinin H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} ve C_4H_8 olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık artışı ile gaz ürüne dönüşümünün hızla arttığı bulunmuştur. DYPE' in pirolizinden elde edilen yağ ve vaks kesiminin analizi sonunda bu fraksiyonların temel bileşenlerinin alifatik yapılı alkan, alken ve alkadienler olduğu ve bu ürünlerin miktarlarının sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklığın $700^{\circ}C$ nin üzerinde olduğu koşullarda yağ kesimindeki tek halkalı aromatik bileşenlerin konsantrasyonunun arttığı ve polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlendiği bildirilmektedir [94].

Pinto ve arkadaşları, atık plastiklerin dünya genelinde tehlikeli miktarlarda birikimlerinin çevre üzerinde olumsuz etkilerinin olduğunu bildirmektedirler. Yaptıkları çalışmada, plastik atıkların pirolizi ile değişik yapılardaki hidrokarbonların üretimini amaçlamışlar ve bu atıkların petrokimya endüstrisinde kullanılmasının ve ekonomik olarak geri kazanımlarının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Plastik atıkların pirolizinden elde edilen ürünlerin, atıkların bileşimine bağlı olarak değiştiğini gözlemişlerdir. Polietilenin pirolizinde alkanların fazla miktarda oluştuğunu; polistiren pirolizinde daha çok yüksek aromatiklerin oluştuğunu ve polipropilenin pirolizinde ise alkenlerin fazla miktarda oluştuğunu bildirmektedirler. Bunun yanında polistiren ve polipropilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oktan sayılı olduğunu bildirmektedirler [95].

Kiran vd. (2000), Gray-King piroliz cihazı ve termogravimetrik analiz cihazı (TGA) kullanarak polietilen (PE) ve polistirenin (PS) termal davranışlarını incelemişlerdir. Deneylerde 5g örneğin $5^{\circ}C/dk$ lık ısıtma programıyla pirolizi gerçekleştirilmiştir. Gaz,

sıvı ve vaks (kremsi, mumsu yapıda) olarak üç grup ürün elde edilmiştir. Ürünler gaz kromotografi-kütle spektrometresi (GS/MS) ve NMR' ile analiz edilmiştir. PE' nin kütle kaybının başladığı sıcaklık 398°C, yarılanma sıcaklığı 449°C, maksimum bozunma hızının görüldüğü sıcaklık 465°C ve tamamen gaz, sıvı ve vaks ürünlere dönüştüğü sıcaklık 475°C olarak belirlenmiştir [96].

Walendziewski ve Steinirger, bir otoklavda hidrojen atmosferinde polietilen ve polistiren atıklarının ısııl veya katalitik krakingini incelemişlerdir. Elde edilen ürünlerin analizi sonucu yapılarının, doymamış hidrokarbonlar ve kaynama noktası dizel yakıtı aralığında olan hidrokarbonlar olduğu gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin Pt katalizörlüğünde benzin ortamında hidrojenlenmesini incelemişlerdir. Atık poliolefinlerin ısııl krakinginde optimum sıcaklığın 410-430°C aralığında olduğunu; katalitik prosesin daha düşük sıcaklıklarda (390°C) gerçekleştiğini ve reaksiyon süresinin ise 1,5 saat olduğunu belirlemişlerdir. Gaz ürünlerle birlikte sıvı ürünlerin % 90'ından fazlasının kaynama sıcaklıklarının 360°C' den düşük olduğu bulunmuştur [97].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Materyal ve Yöntem

Deneysel çalışmalarda atık yüksek yoğunluklu polietilen (AYYPE) ve ham yüksek yoğunluklu polietilen (HYYPE), atık düşük yoğunluklu polietilen (ADYPE) ve çam odunu tozu kullanıldı. Çam odunu Elazığ Sanayi Bölgesi kereste işletmelerinden farklı tane büyüklüklerinde toz halinde temin edildi. AYYPE ve ADYPE olarak ise sırasıyla evsel atıklar arasından seçilen şampuan şişeleri ve poşetler kullanıldı. HYYPE ise PETKİM Petrokimya Holding A.Ş' den temin edilmiş olup, Tablo 4.1' de verilen özelliklere sahiptir.

Tablo 4.1. Kullanılan HYYPE' nin özellikleri [98].

Yoğunluk (23 °C), g/cm ³	0,962 – 0,966
Erime Akış Hızı (2160 g, 190 °C), g/10dk	0,25 – 0,45
Erime Noktası, °C	134

Çam odunu tozu 75°C sıcaklıktaki etüvde azot atmosferinde 48 saat kurutulduktan sonra elenerek boyutlandırıldı. Ham yüksek yoğunluklu polietilenden yapılmış şampuan şişeleri ve ham düşük yoğunluklu polietilenden yapılmış olan poşetler ise parçalanıp öğütüldükten sonra elenerek boyutlandırıldı. Daha sonra çam odunu-AYYPE, çam odunu-ADYPE ve çam odunu-HYYPE malzemeleri piroliz deneylerinde kullanılmak üzere ağırlıkça farklı oranlarda (% 30, % 50, % 70) karıştırıldı. Ham maddelerden ve bu karışımlardan hidrolik pres kullanılarak 10 ton basınç altında 13 mm çap ve 8,3 mm yükseklikte yaklaşık 1,0 g' lık silindirik pelletler hazırlandı. Hazırlanan pelletler piroliz deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edildi. Ham maddelerin ve karışımların kül ve uçucu madde miktarları sırası ile ASTM-D3174 ve ASTM-D3175 standart yöntemlerine göre, nem miktarları ise 105°C' de METTLER LJ 16 nem tayin cihazı ile belirlendi [99,100].

Ayrıca -16+30 mesh'lik tane büyüklüğüne sahip çam odunu ve AYYPE malzemeleri eşit oranlarda (% 50-% 50) karıştırıldı. Bu karışımlardan 10 ton basınç altında 13 mm çap

ve 8,3 mm yükseklikte yaklaşık 1,0 g' lık kütleye sahip silindirik pelletler hazırlandı. Hazırlanan pelletler yakma deneylerinde kullanılmak için desikatörde muhafaza edildi.

Tablo 4.2' de ise çam odunu – AYYPE karışımlarının kısa analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçlarından, karışımın sabit karbon içeriğinin büyük bir kısmının çam odunundan kaynaklandığı ve geride az miktarda kül bıraktığı açıkça görülmektedir. Ayrıca kül içeriğinin düşük olması biyokütlenin enerji içeriğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. Örneklerin kısa analizi

	<u>Çam odunu</u>	<u>AYYPE</u>	<u>%50 Çam odunu</u> <u>%50 AYYPE</u>
% Nem	7,50	0,50	4,00
% Uçucu Madde	77,65	95,04	86,34
% Kül	2,95	1,22	2,08
% Sabit Karbon	11,89	3,24	7,56

4.2. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri, 22 mm çaplı 275 mm uzunluğunda kuvars bir boru içine yerleştirilmiş paslanmaz çelikten bir elek sepet üzerinde gerçekleştirildi. Kuvars boru, içinde direnç telleri bulunduran refrakter tuğladan yapılmış dikey bir fırın kullanılarak ısıtıldı. Fırının sıcaklık kontrolü değişken voltaj transformatörü ve otomatik kontrol sistemi kullanılarak yapıldı. Piroliz ortamı sıcaklığını ölçmek için fırının içine kontrol sistemine bağlı bir termoçift (NiCr) yerleştirildi. Piroliz sırasında oluşan sıvı ürünün toplanması amacıyla buz banyosu içine yerleştirilmiş U biçimli cam borular tuzak olarak kullanıldı. Deney düzeneğinin şekli ve resmi sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4' de verilmiştir.

Piroliz deneylerine başlamadan önce kuvars boru ile U boruları tartıldı ve ilk ağırlıkları belirlendi. Ağırlığı bilinen kuvars boru dikey fırın içine yerleştirilerek, alt kısmına buz banyosu içerisindeki soğutucular (U boruları) takıldı. Sistem ısıtmaya başlanmadan önce azot gazı geçişi sağlandı. Kuvars boru içindeki sepet üzerine ağırlığı bilinen bir pellet atıldı ve kapağı kapatıldı. Sonra otomatik kontrol sistemi yardımıyla ısıtma başlatıldı. Sistem öngörülen son sıcaklığa ulaşp bu sıcaklıkta 10 dakika bekledikten sonra otomatik olarak soğumaya başlamaktadır. Soğuma tamamlandınc, piroliz borusunun kapağı açılarak, sepet üzerindeki karbon içeriği yüksek katı ürün (char) alınıp tartıldı ve katı ürün verimi

hesaplandı. Sıvı ürün verimini belirlemek için kuvars boru ile U boruları sökölerek tartıldı. Son ağırlıkları ile deney öncesi ağırlıkları arasındaki farktan sıvı ürün miktarları belirlendi. Gaz ürün miktarı ise toplam miktar ile katı ve sıvı ürün miktarları toplamının farkı olarak alındı. Belirli bir deney en az iki kez tekrarlanarak elde edilen sonuçların tutarlı olup olmadığı denetlendi.

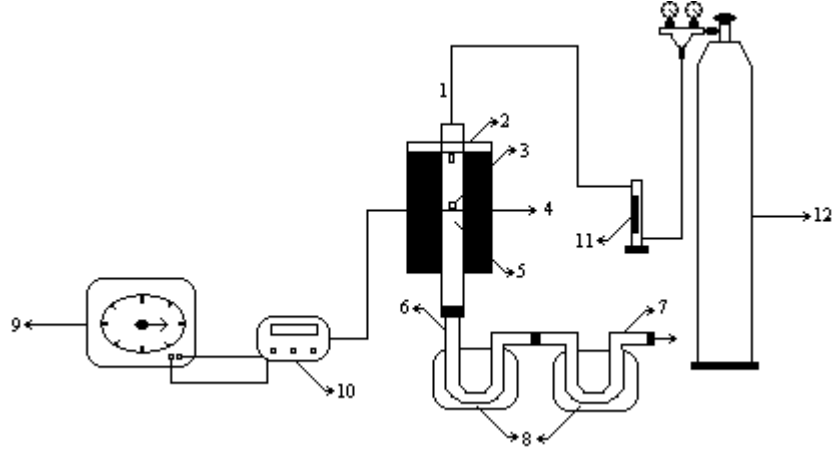


Şekil 4.1. Çam odunu-AYYPE karışımlarından hazırlanan pelletler

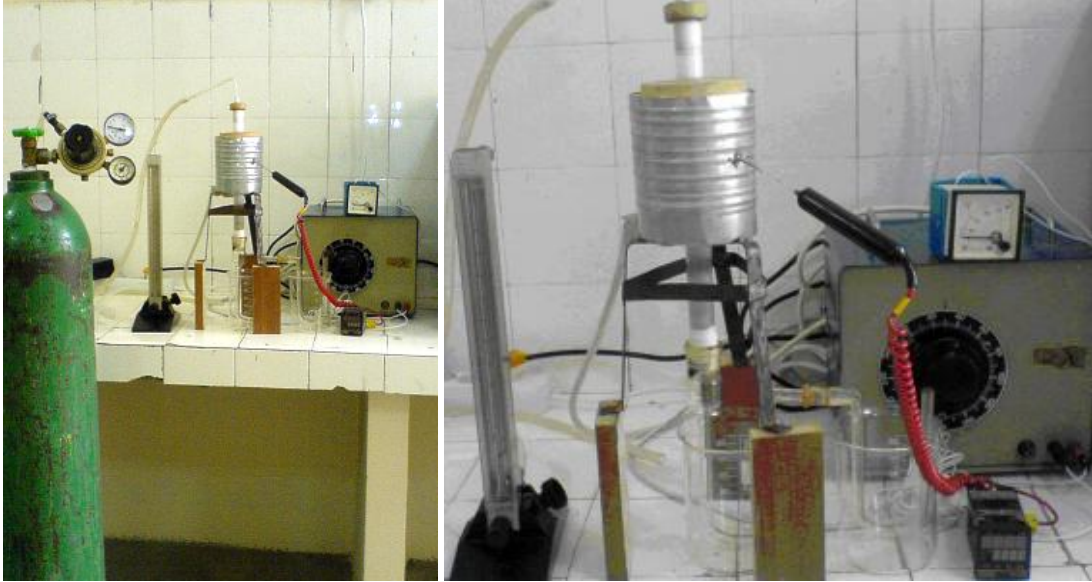


Şekil 4.2. Çam odunu-ADYPE karışımlarından hazırlanan pelletler.

Piroliz deneylerinde dört farklı malzemeden hazırlanan çam odunu-AYYPE, çam odunu-ADYPE ve çam odunu-HYYPE pelletleri olmak üzere üç farklı örnek kullanıldı. Öncelikle bu üç örneğe farklı piroliz parametreleri uygulayarak bu parametrelerin piroliz ürün verimleri üzerine nasıl bir etki oluşturacağı ve katı ürün veriminin ne şekilde artırılacağı araştırıldı.



Şekil 4.3. Piroliz deney düzeneği: 1. azot girişi, 2. kapak, 3. pellet, 4. sepet, 5. kuvars boru, 6,7. U borusu, 8. buz banyosu, 9. voltaj değıştirici, 10. sıcaklık programlama cihazı, 11. akış ölçer, 12. azot tüpü.



Şekil 4.4. Piroliz deney düzeneği resmi

4.2.1. Çam Odunu-AYYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri

Buradaki deneyler çam odunu-AYYPE örneklerini içermektedir. Bu örneklerle ısıtma hızı, azot akış hızı, son sıcaklık, farklı karışım oranı, ortalama tane büyüklüğü ve pellet sayısı şeklindeki farklı piroliz parametreleri uygulanmış ve deneyler birbirini destekleyecek şekilde yürütülmüştür. Bu yüzden deneyler altı farklı aşamadan oluşmuştur.

İlk aşamada farklı ısıtma hızının (1, 5, 10°C/dk ve Flash) etkisi incelendi. Burada, -16+30 mesh' lik tane büyüklüğüne sahip malzemelerden eşit oranda karıştırılarak

hazırlanan (% 50 -% 50) çam odunu-AYYPE pelletlerinin pirolizleri, 20 ml/dk'lık azot akış hızı altında, 700°C'lik son sıcaklığa kadar yürütüldü. Deneylerin sonucunda maksimum katı ürünün elde edildiği iki farklı ısıtma hızı (5 ve 10°C/dk) belirlendi.

İkinci aşamada ise farklı azot akış hızının (0, 10 ve 20 ml/dk) etkisi incelendi. Buradaki deneylerde yine -16+30 mesh'lik tane büyüklüğüne sahip eşit oranda karıştırılmış pelletlerden hazırlanan örnekler kullanılmıştır. Bu piroliz deneyleri ilk aşamadaki bulgulara göre en yüksek katı ürün veriminin elde edildiği 5 ve 10°C/dk'lık ısıtma hızları altında, 700°C'lik son sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Üçüncü aşamada son sıcaklığın (500, 600 ve 700°C) etkisi araştırıldı. Burada önceki aşamalarda en iyi katı ürün veriminin elde edildiği koşullar uygulandı. Deneyler yine -16+30 mesh'lik tane büyüklüğüne sahip eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanmış pelletlerle 1 ve 5°C/dk'lık ısıtma hızı ve 10 ml/dk'lık azot akış hızı altında gerçekleştirildi. Böylece en yüksek oranda katı ürün verimine yönelik olarak son sıcaklığın 500°C, azot akış hızının 10 ml/dk ve ısıtma hızının 1°C/dk alınmasına karar verildi ve daha sonraki aşamalar bu parametreler kullanılarak gerçekleştirildi.

Dördüncü aşamada -16+30 mesh'lik tane büyüklüğündeki ham materyaller ile % 30 ve % 70 AYYPE bulunduran karışımlardan hazırlanan pelletler 10 ml/dk'lık azot akış hızı altında, 1°C/dk'lık ısıtma hızında ve 500°C'lik son sıcaklığa kadar pirolizlendi.

Beşinci aşamada ortalama tane büyüklüğünün katı ürün verimi üzerine nasıl bir etki yaratacağı araştırıldı. Bu sebeple -8+16 mesh, -16+30 mesh ve -30+50 mesh'lik tane büyüklüğüne sahip AYYPE ve çam odunu eşit oranlarda (% 50-% 50) karıştırıldı. Karışımlardan hazırlanan pelletlerin pirolizleri 10 ml/dk'lık azot akış hızı altında, 1°C/dk'lık ısıtma hızında ve 500°C'lik son sıcaklığa kadar gerçekleştirildi.

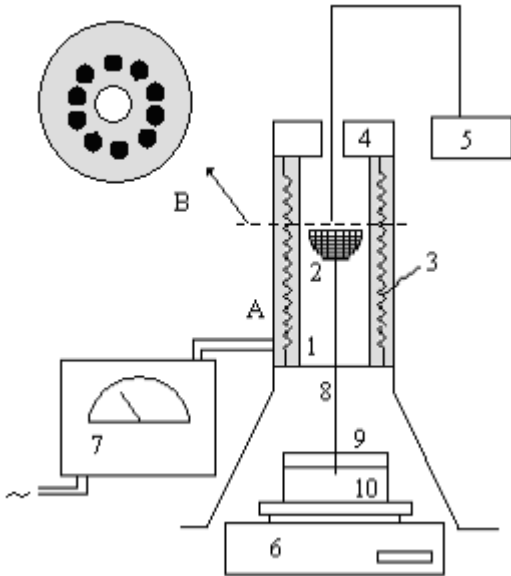
Altıncı aşamada pellet yüklemesinin katı ürün verimine etkisini araştırmak amacıyla, yine -16+30 mesh'lik örneklerden eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanan pelletler ikili veya beşli pelletler halinde 10 ml/dk'lık azot akış hızı altında, 1°C/dk'lık ısıtma hızında ve 500°C'lik son sıcaklığa kadar pirolizlendi.

4.2.2. Diğer Piroliz Deneyleri

Çam odunu- ADYPE örneklerine farklı ısıtma hızlarının ve farklı karışım oranlarının uygulandığı piroliz deneylerinde çam odunu-AYYPE deneylerinden elde edilenlerle aynı sonuçların çıktığı görüldüğünden sonraki aşamalar tekrarlanmamıştır. Ayrıca çam odunu-HYYPE örnekleri için de benzer sonuçlar elde edildiği için bu deneylere de sonraki piroliz aşamaları uygulanmamıştır.

4.3. Yakma Deneyleri

Şekil 4.5’ de görüldüğü gibi yakma deneyleri de piroliz deneylerinde kullanılan fırın içerisinde gerçekleştirildi. Ancak burada 3 mm çapında ve 250 mm uzunluğundaki çelik çubuğun ucuna takılmış olan 22 mm çapındaki paslanmaz çelikten yapılmış elek, bir destek ve paslanmaz çelik çubuk yardımıyla fırının içerisine dikey olarak yerleştirildi. Bir ucunda elek bulunan çubuğun diğer ucu desteğe sabitlendi ve yanma sırasındaki ağırlık kaybını ölçmek için fırının altına yerleştirilen üstten kefeli elektronik terazi üzerine oturtuldu. Fırının kontrollü olarak ısınmasını sağlamak için değişken voltaj transformatörü ve sıcaklığını ölçmek için termocift (NiCr) kullanıldı.



Şekil 4.5. Yakma düzeneği: A. dikey kesit, B. yatay kesit, 1. refrakter tuğla, 2. sepet, 3. direnç teli, 4. refrakter kapak, 5. termocift, 6. terazi, 7. gerilim değiştirici, 8. sepet çubuğu, 9. ayna, 10. destek

Yakma deneylerinde -16+30 mesh' lik tane büyüklüğüne sahip çam odunu ve AYYPE örneklerinin eşit oranlarda karışımlarını içeren pelletler kullanıldı ve deneyler 700, 800 ve 900°C' lik başlangıç sıcaklığında yürütüldü. Belirli bir deney en az iki kez tekrarlanarak elde edilen sonuçların tutarlı olup olmadığı denetlendi. Yakma deneylerine başlamadan önce fırın değişken voltaj transformatörü yardımı ile başlangıç sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra hazırlanan pellet fırın içerisine yerleştirilmiş sepete düşürüldü, kronometre çalıştırıldı ve ilk andaki ağırlığı ölçüldü. Daha sonra pelletin yanması sırasında alev görünme süresi, alev sönme süresi, kor sönme süreleri ve 5 saniye aralıklarla ağırlığı kaydedildi. Zamana bağlı olarak kaydedilen ağırlık değişimi verileri kullanılarak uçucu madde ve karbon yanma hızları hesaplandı.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Odun-plastik karışımlarının alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesine yönelik olarak, yanma ve piroliz sırasındaki davranışlarının incelenmesi amaçlandı ve bu amaç için gerçekleştirilen deneyler ve deney bulguları aşağıda verildi.

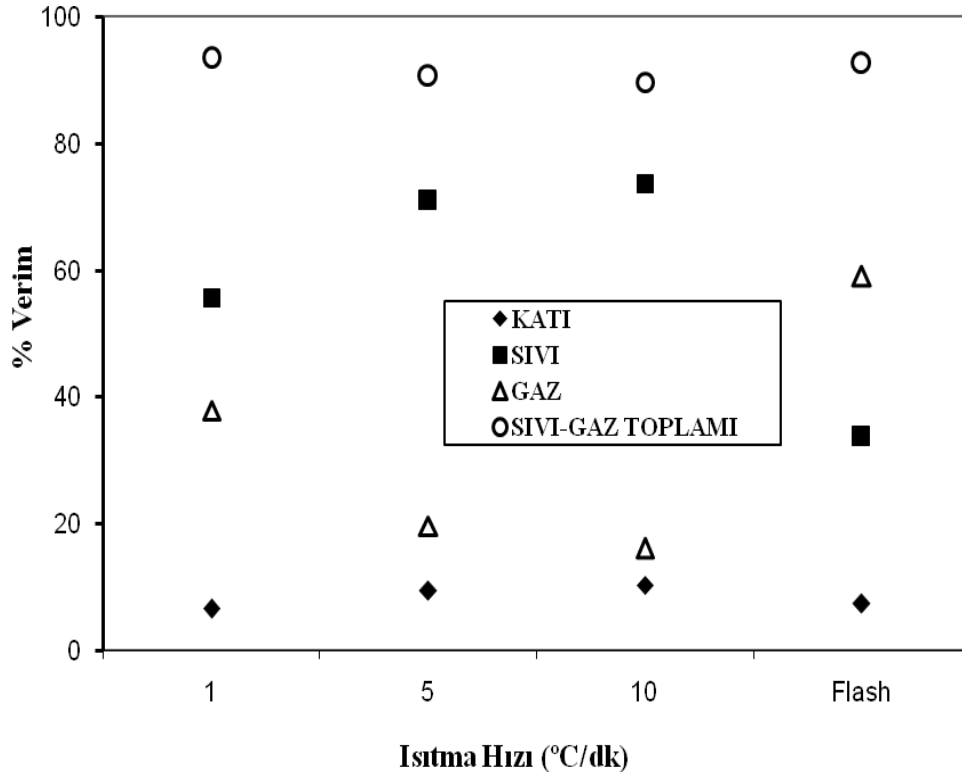
5.1. Piroliz Deneyleri

Üç farklı polietilen örneği için ayrı ayrı gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda ısıtma hızı, azot akış hızı, son sıcaklık, karışım oranı, ortalama tane büyüklüğü ve pellet sayısı şeklindeki farklı piroliz parametrelerinin çam odunu-atık polietilen pelletlerinin piroliz ürün verimlerine ve özelliklerine etkisi incelenmiştir.

5.1.1. Çam Odunu-AYYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri

İncelenen ilk parametre ısıtma hızıdır. Isıtma hızının oluşan ürünlere ve katı kalıntıya etkisi incelenirken sıcaklık 700 °C’ de, azot akış hızı 20 ml/dk’ da tutuldu ve -16+30 mesh’ lik tane büyüklüğüne sahip, % 50 çam odunu-% 50 AYYPE içerikli pelletler pirolize uğratıldı. Katı kalıntı (char), sıvı, gaz ve toplam verimlerin ısıtma hızı ile değişimi Şekil 5.1’ de verilmektedir. Buradan ısıtma hızının artmasıyla birlikte gaz ürün veriminin 10°C/dk’ lık ısıtma hızından sonra arttığı, sıvı ürün veriminin ise 10°C/dk’ lık ısıtma hızından sonra keskin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Bu durum sıvı ürünün artan ısıtma hızı ile parçalanarak gaz ürüne dönüştüğü şeklinde açıklanabilir. Aynı zamanda katı ürün veriminin ise ısıtma hızından bağımsız olduğu görülmektedir.

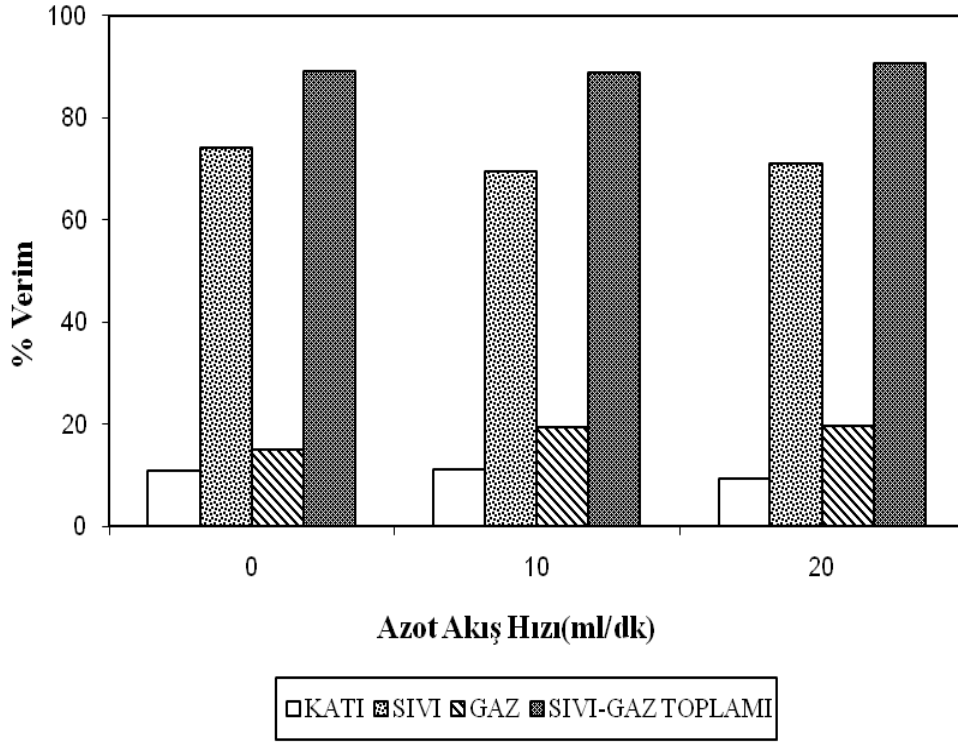
Günümüze kadar yapılan araştırmalarda da gaz ürün veriminin ısıtma hızı ile arttığı, sıvı ürün veriminin azaldığı, katı ürün veriminin ise ısıtma hızından bağımsız olduğu bildirilmektedir [13]. Ancak düşük ısıtma hızlarında dikkate değer bir katı ürün elde edildiği de göze çarpmaktadır. Buradaki sonuçlar bazı küçük farklılıklar dışında literatür ile uygunluk göstermektedir. Bu farklılıkların en belirgin olanı katı ürün veriminin ısıtma



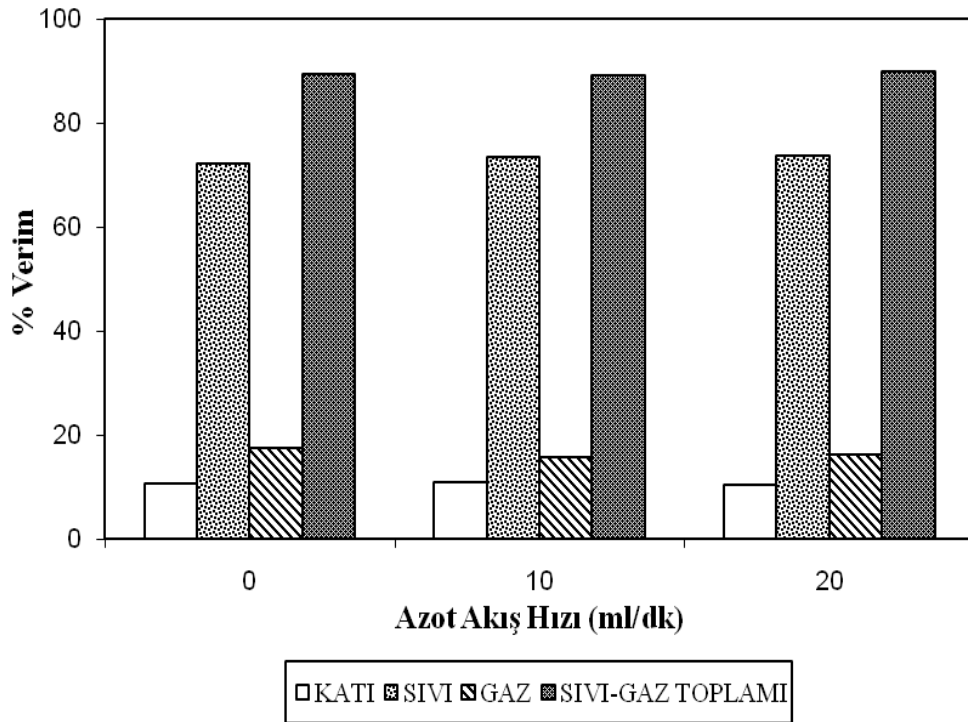
Şekil.5.1. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ısıtma hızının(°C/dk) etkisi (sıcaklık: 700°C, azot akış hızı: 20ml/dk)

hızıyla birlikte flash deneylere kadar artması ve flash deneylerde tekrar azalmasıdır. Bunun sebebi olarak da düşük ısıtma hızlarında ve yüksek sıcaklıklarda termal bozunma süresinin uzaması, buna bağlı olarak da yavaş bir şekilde oluşan ürünlerin yüksek azot akışıyla süpürülüp götürüldüğü söylenebilir. Tüm bu farklılıkların uygulanan reaktöre ve parametrelerin farklılığına bağlı olduğu öngörülebilir.

İncelenen ikinci parametre azot akış hızıdır. Azot akış hızının oluşan ürünlere ve katı kalıntıya etkisi incelenmiştir. Böylece piroliz deneyleri sıcaklığın 700°C’ de, ısıtma hızının ilk parametreye göre en yüksek katı ürün veriminin elde edildiği 5 ve 10°C/dk’ da tutulduğu durumlarda, -16+30 mesh’ lik tane büyüklüğüne sahip, % 50 çam odunu-% 50 AYYPE içerikli pelletler için gerçekleştirildi. Katı kalıntı (char), sıvı, gaz ve toplam verimlerin azot akış hızı ile değişimini veren Şekil 5.2 ve 5.3’ de 20 ml/dk ile 10 ml/dk hızlardaki piroliz ürünleri verimleri arasında çok küçük bir değişimin gerçekleştiği, 10 ml/dk ile 0 ml/dk arasında ise önemli bir farkın olmadığı görülmektedir. Yüksek gaz



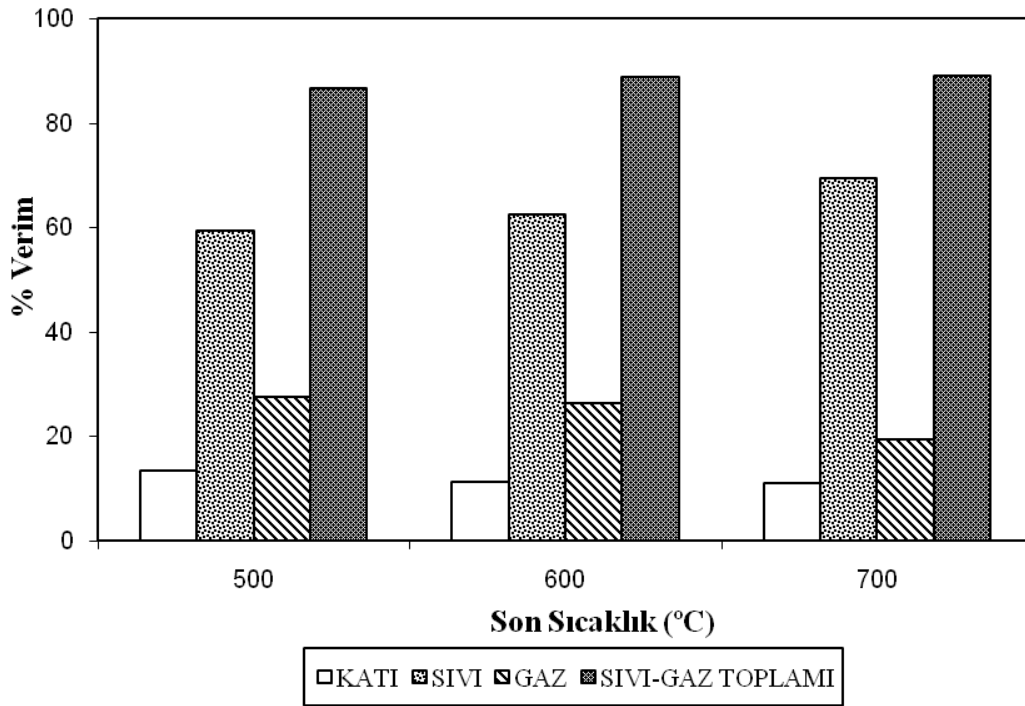
Şekil 5.2. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine azot akış hızının(ml/dk) etkisi (sıcaklık: 700°C, ısıtma hızı: 5 °C/dk)



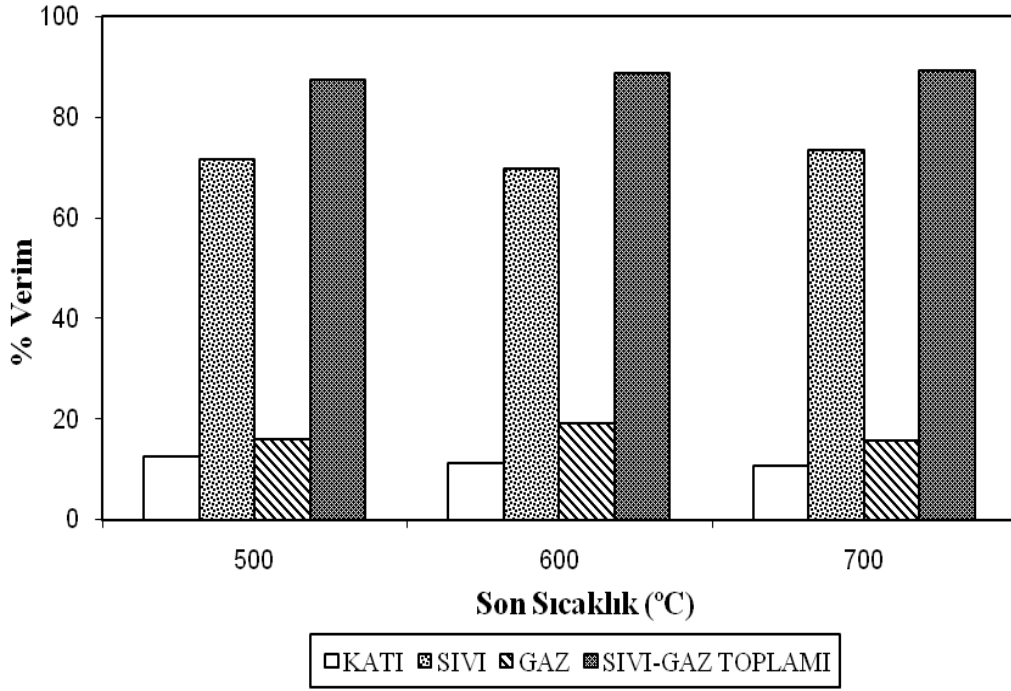
Şekil 5.3. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine azot akış hızının(ml/dk) etkisi (sıcaklık: 700°C, ısıtma hızı: 10 °C/dk)

hızlarının yapıdan kopan moleküllerin pellet etrafında ikincil reaksiyonlara izin vermeyip, daha hızlı süpürüp götürmesine neden olduğu bildirilmektedir [13]. Böylece kraking ve char oluşumu gibi ikincil reaksiyonlar azalmaktadır. Burada kullanılan azot akış hızlarının ürünlerin verimi üzerine fazla bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Üçüncü parametre olarak incelenen üç farklı son sıcaklık (500, 600 ve 700°C) için 1 ve 5°C/dk'lık ısıtma hızı, 10 ml/dk'lık azot akış hızı altında -16+30 msh'lik tane büyüklüğüne sahip, % 50 çam odunu-% 50 AYYPE içerikli pelletlerden elde edilen verimlerin bu sıcaklıklarla değişimi Şekil 5.4 ve 5.5' de gösterilmektedir. Burada katı ürün veriminin sıcaklıkla pek değişmediği, sıvı ürün veriminde ise önemli artışların meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuç bugüne kadar elde edilen bulgularla paralellik göstermektedir. Odun-YYPE karışımının pirolizinde odun 250°C civarında aktif olarak



Şekil 5.4. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine son sıcaklığın (°C) etkisi (azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1 °C/dk)

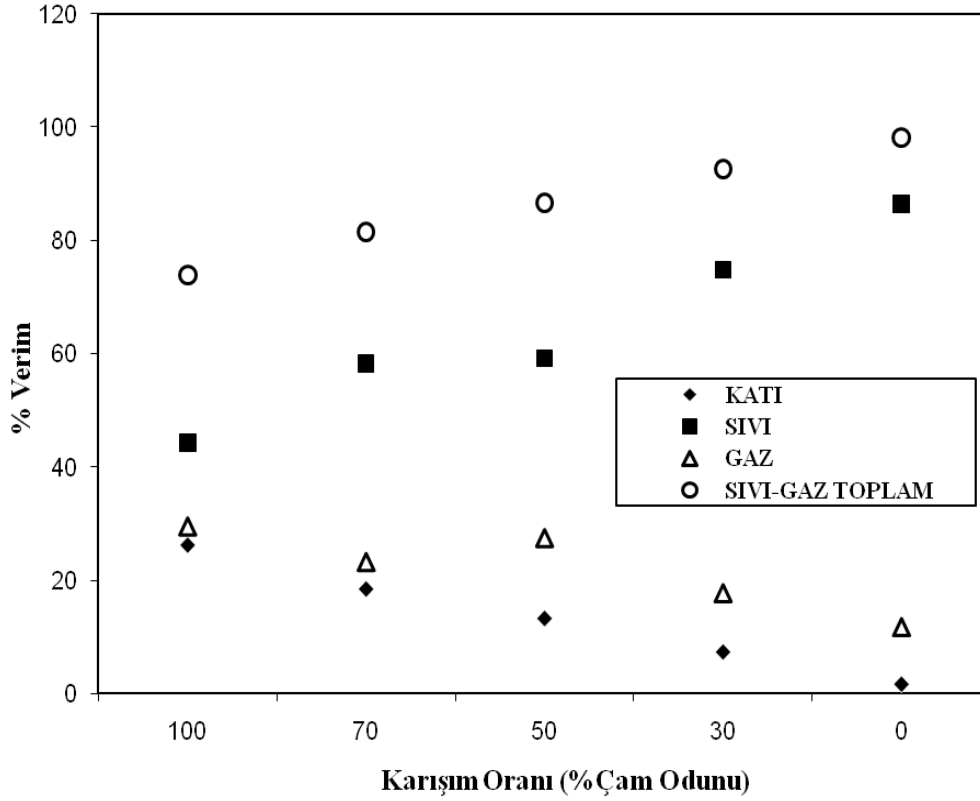


Şekil 5.5. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine son sıcaklığın (°C) etkisi (azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 5 °C/dk)

termal parçalanmaya başlamakta ve yüksek oranda odun kaynaklı katı ürün oluşumuna neden olmaktadır. 400°C ve üzerinde ise artık odunun aktif termal parçalanması yavaşlamakta ve YYPE daha hızlı bir şekilde aktif termal parçalanmaya başlamaktadır. Sonuçta odunun yapısındaki bağlar parçalanarak serbest radikaller oluşmakta ve bu radikallerin YYPE den sağlanan hidrojenle kararlı hale dönüşmesi ile sıvı ürünlere dönüşüm yüzdesi ve sıcaklığın artışı ile de bu ürünlerin daha küçük moleküllü ürünlere parçalanarak gaz ürünlere dönüşümü artmaktadır. Buda sıvı ve gaz ürün miktarının nasıl arttığının bir göstergesidir [13].

Beş farklı karışım oranı için 10 ml/dk'lık azot akışı, 1°C/dk'lık ısıtma hızında ve 500°C'lik son sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen katı ürün (char), sıvı, gaz ve toplam verimleri Şekil 5.6' da verilmektedir.

YYPE içeriği arttıkça katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ürün veriminin arttığı ve bunun paralelinde gaz ürün veriminin ise azaldığı görülmektedir. Toplam verimin ise artan sıvı ürün verimiyle arttığı belirlenmiştir. Bu durum yapıdaki H/C oranı ile rahatlıkla açıklanabilir. Çünkü H/C oranı düşük olan maddelerin pirolizleri sonucu oluşan sıvı ürünün verimi, H/C oranı yüksek olanlara göre düşüktür. Katı ürün verimleri ise yüksektir.

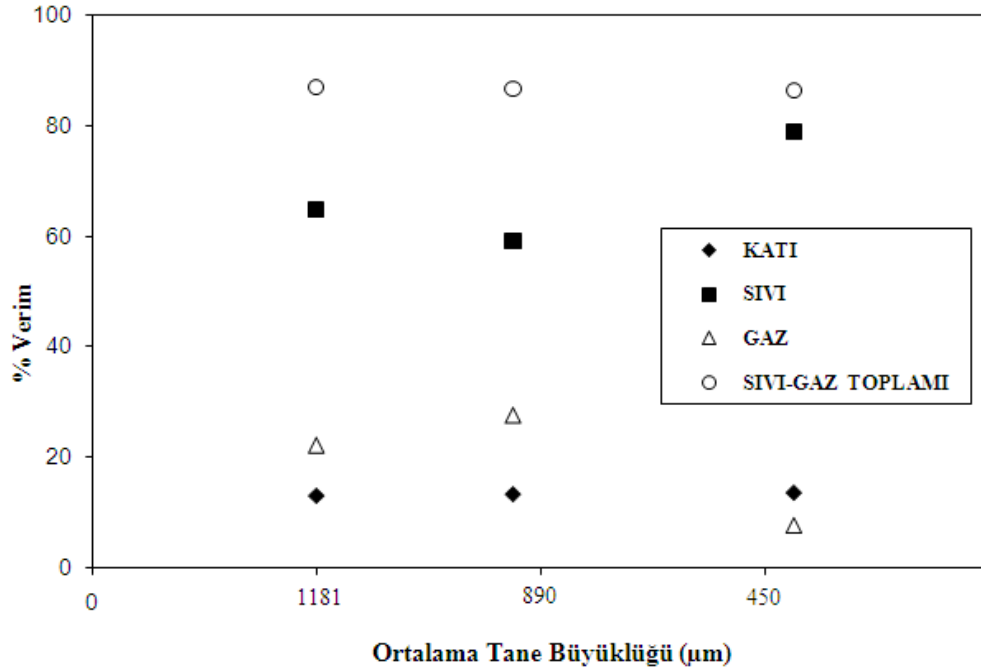


Şekil 5.6. Farklı oranlarda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine karışım oranının etkisi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk)

Çam odununun H/C oranı düşük, YYPE' nin ise yüksektir. Bu nedenle çam odununun pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün verimi, YYPE' nin pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün veriminden azdır. Çam odununa, YYPE' nin eklenmesi ile karışımın H/C oranı artmakta dolayısı ile sıvı ürün verimi de artmaktadır. Katı ürün verimi ise aynı nedenden dolayı düşmektedir [101,102]. Dolayısıyla katı ürün miktarının artması için odun içeriğinin yüksek olması, sıvı ürün miktarının artması için de piroliz koşullarında oluşan radikallerin kararlı hale gelmesi ve odun ile YYPE yapısında yer alan bağların ise azalması gerekmektedir. Ancak odunun yapısında yer alan ve piroliz ortamında oluşan hidrojen miktarı, bu radikallerin doyurularak kararlı hale getirilmesinde yeterli olmamaktadır. Bu durumda da YYPE' nin sağladığı hidrojen odundan oluşan radikalleri kararlı hale getirerek bir hidrojen verici gibi davranıp sıvı ürün veriminin artmasına katkıda bulunmaktadır. Bu durum karışımdaki YYPE miktarının artmasıyla daha belirgin bir hal almaktadır [13].

Ortalama tane büyüklüğünün ürün verimleri üzerine etkisinin incelendiği deneylerde farklı tane büyüklüklerindeki (-8+16, -16+30, -30+50 mesh) AYYPE ve çam odununun

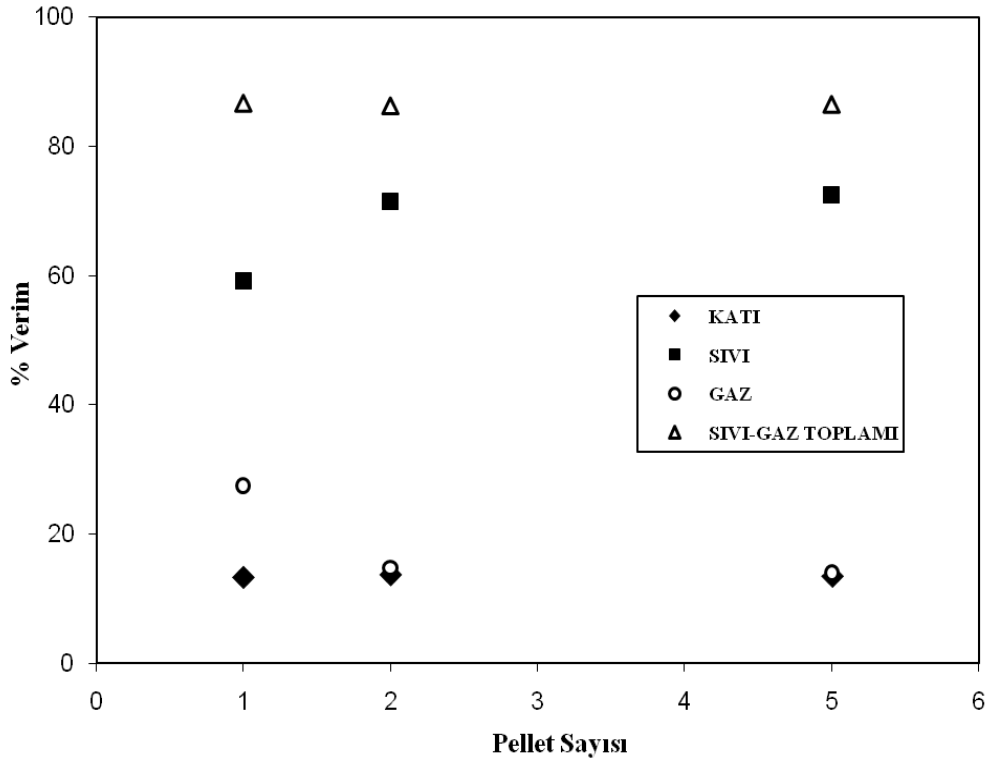
eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanmış olan pelletlerinin pirolizi 500°C sıcaklıkta, 10 ml/dk azot akış hızı altında ve 1°C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirildi. Katı (char), sıvı, gaz ve toplam ürün verimlerinin farklı tane büyüklükleri ile değişimi Şekil 5.7' de verilmiştir. Burada katı ürün veriminin azalan tane büyüklüğü ile değişmediği, gaz ürün veriminin -16+30 mesh' den sonra azaldığı, sıvı ürün veriminin ise -16+30 mesh' den sonra arttığı görülmektedir. Bu durum küçülen tane büyüklüğüyle yapıda daha sıkı bir bağlanmanın oluşmasına neden olur. Bu ise tanelerin yapıdan kopmasını ve kopan tanelerin ise daha küçük tanelere parçalanarak gaz ürüne dönüşmesini zorlaştırır. Bu sebeple azalan tane büyüklüğü ile sıvı ürün verimi artarken bunun paralelinde gaz ürün verimi azalır.



Şekil 5.7. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ortalama tane büyüklüğünün etkisi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk)

İncelenen son parametre ise tane sayısıdır. Bu deneylerde, çoklu tanelerin sıvı, gaz, katı ürün ve toplam verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. -16+30 mesh'lik tane büyüklüğüne sahip, eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanmış çam odunu-AYYPE pelletlerinin piroliz deneyleri 500°C sıcaklıkta, 10 ml/dk azot akış hızı altında, 1°C/dk'lık ısıtma hızında tek bir pellet, ikili pelletler ve beşli pelletler için uygulandı. Katı (char), sıvı, gaz ve toplam ürün verimlerin aynı anda piroliz edilen pellet sayısı ile değişimi Şekil 5.8' de

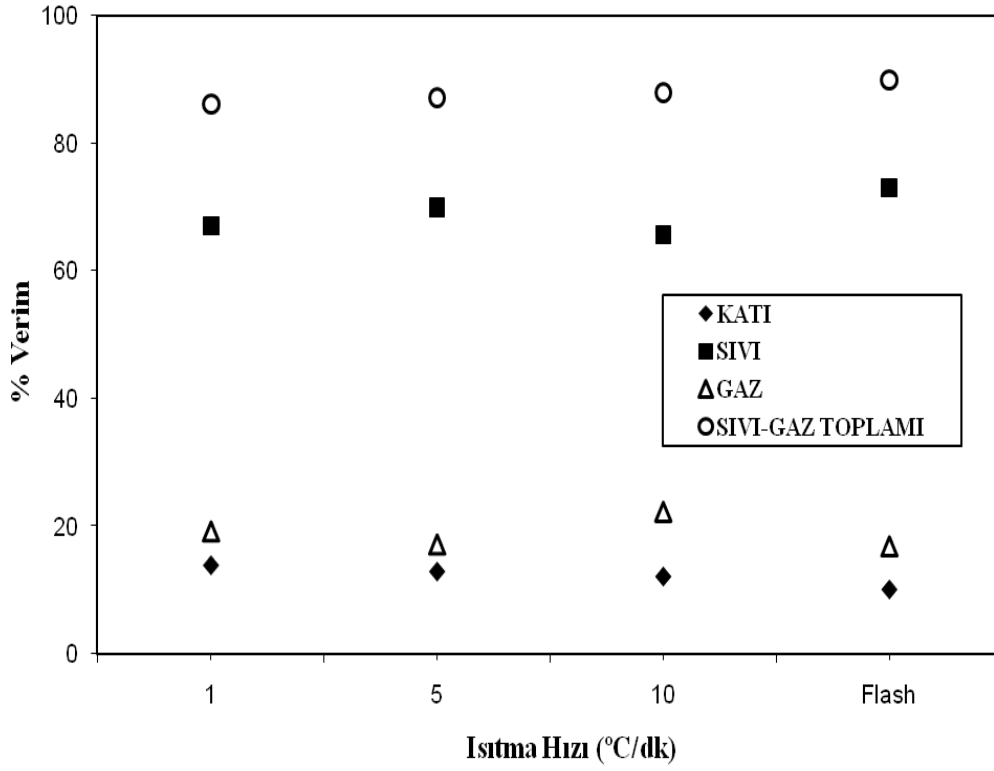
verilmektedir. Katı ürün veriminde dikkate değer bir değişme olmadığı, sıvı ürün verimi artarken gaz ürün veriminin azaldığı görülmektedir. Bu durum ise yapıdan kopan moleküllerin daha hızlı bir şekilde sistemi terk ederek daha az oranda ikincil parçalanma reaksiyonlarına uğradığını ve böylece sıvı ürün veriminin arttığını göstermektedir.



Şekil 5.8. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine pellet sayısının etkisi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk)

5.1.2. Çam Odunu-ADYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri

Çam odunu-ADYPE piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlara göre çam odunu-ADYPE piroliz deneylerinde sıcaklık 500°C, azot akış hızı 10 ml/dk, tane büyüklüğü -16+30 mesh olarak tercih edildi ve ilk olarak azot akış hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırıldı. Şekil 5.9’ da verilen katı (char), sıvı, gaz ve toplam ürün verimlerinin ısıtma hızı ile değişimi çam odunu-ADYPE deneylerinden elde edilenlere benzer sonuçların ortaya çıktığını göstermektedir.

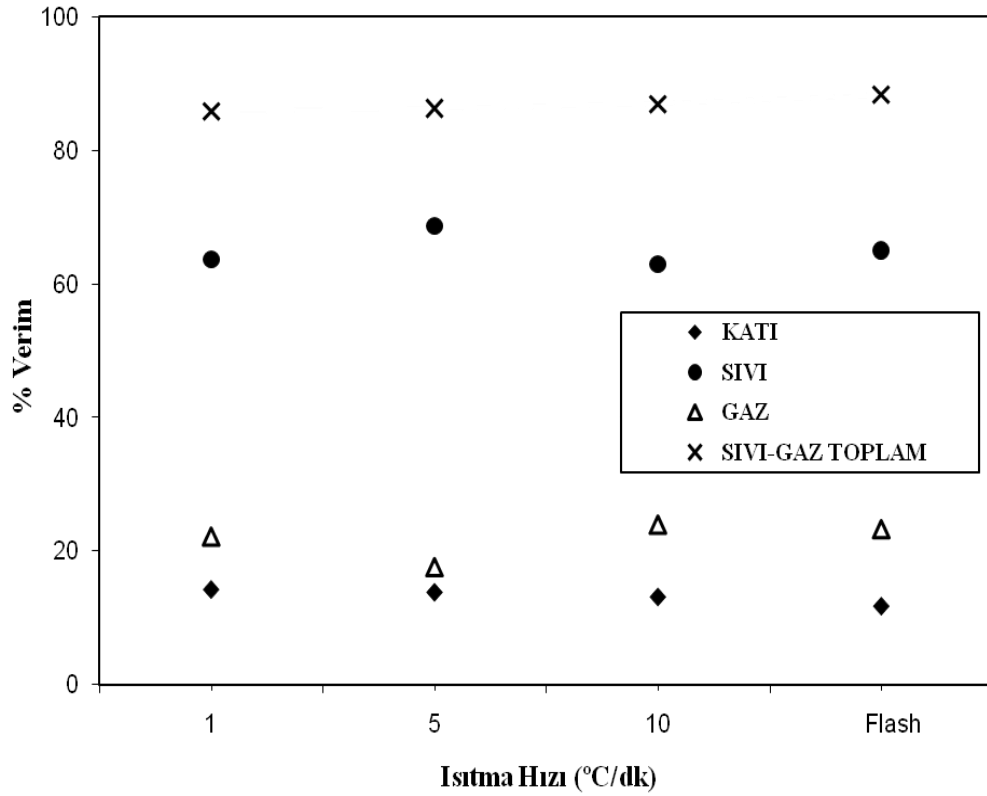


Şekil 5.9. Eşit oranda çam odunu ve ADYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ısıtma hızının (°C/dk) etkisi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -16+30 mesh)

5.1.3. Çam Odunu-HYYPE Örneklerinin Piroliz Deneyleri

Çam odunu-HYYPE örnekleri için yapılması planlanan deneylerde de yukarıdaki parametrelerin uygulanması amaçlanmıştır. Ancak diğer deneyler ile benzer sonuçlar elde edildiği için bu deneylerin de devam ettirilmesinin gereksiz olduğuna karar verilmiştir. Bu yüzden yalnızca farklı ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Katı ürün (char), sıvı, gaz ve toplam verimlerin ısıtma hızı ile değişimi Şekil 5.10’ da verilmektedir.

Şekil 5.10 katı ürün verimi açısından incelendiğinde maksimum oranda bir katı ürün oluşumu görülmemektedir. Ancak piroliz süresine bağlı olarak sıvı ve gaz ürün verimlerinde birbirine paralel bir değişim gözlenmektedir. Isıtma hızı arttıkça sıvı ürün miktarı artmış ve daha da arttıkça sıvı ürün yapısından kopmalar artmış ve buna bağlı olarak da gaz ürün verimi artmıştır.



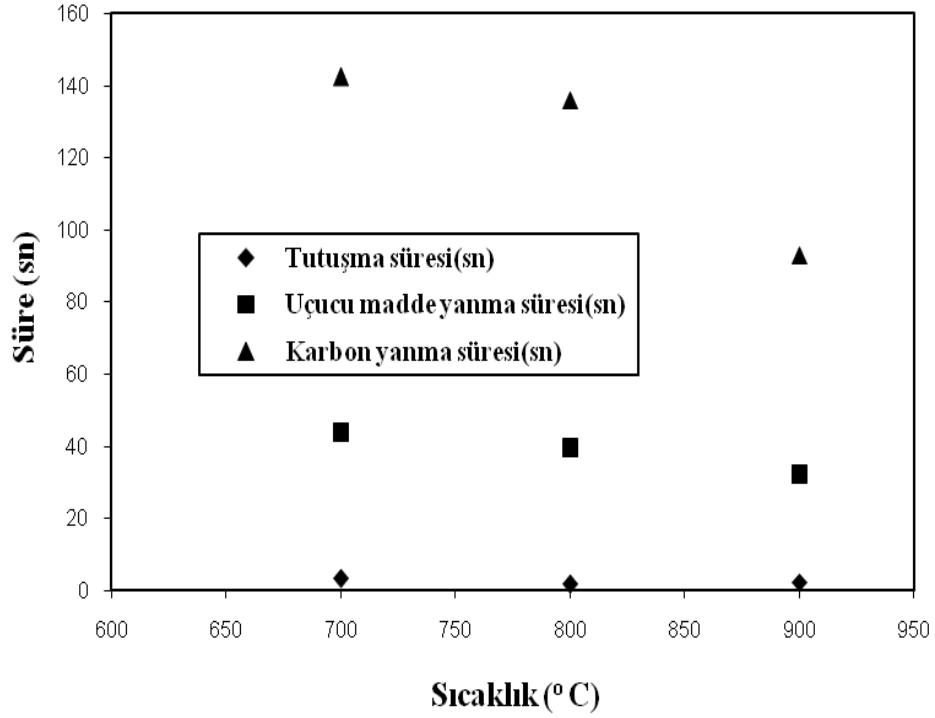
Şekil 5.10. Eşit oranda çam odunu ve HYYPE içeren karışım pelletlerin piroliz ürünleri üzerine ısıtma hızının (°C/dk) etkisi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -100+200 mesh)

5.2. Yakma Deneyleri

Deneysel çalışmalarda, eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanan çam odunu-AYYPE pelletlerinin yanma davranışları üzerine fırın başlangıç sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

Şekil 5.11’ de eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanan çam odunu-AYYPE pelletlerinin 700, 800 ve 900°C ’ lik fırın başlangıç sıcaklıklarında yapılan yakma deneylerinde tutuşma, uçucu madde ve karbon yanma sürelerinin sıcaklıkla değişimi verilmektedir.

Deneysel çalışmalarda, eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanan çam odunu-AYYPE pelletlerinin yanma davranışları üzerine fırın başlangıç sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, eşit oranlarda karıştırılarak hazırlanan çam odunu-AYYPE pelletlerinin yanma davranışları üzerine fırın başlangıç sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bu durum tane çevresinde tutuşmaya yeterli uçucu madde konsantrasyonlarına ulaşma yönünden belirgin bir fark olmadığını göstermektedir [102,103].

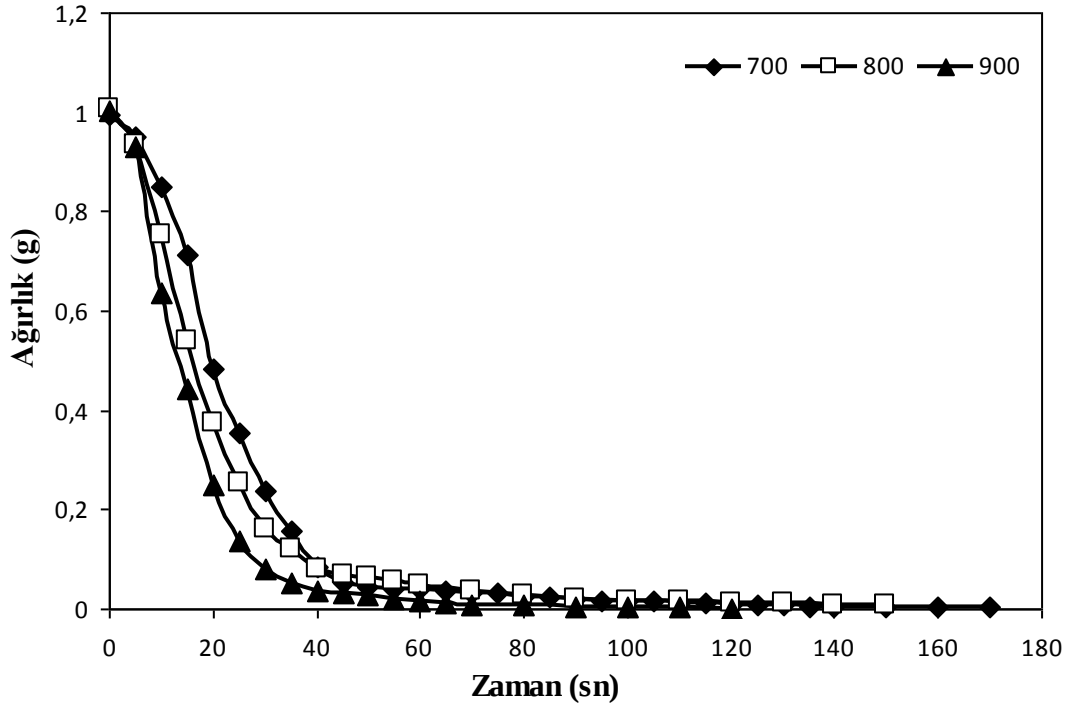


Şekil 5.11. Eşit oranda karıştırılarak hazırlanan çam odunu ve AYYPE içerikli pelletlerin tutuşma, uçucu madde ve karbon yanma sürelerinin farklı fırın başlangıç sıcaklıkları ile değişimi

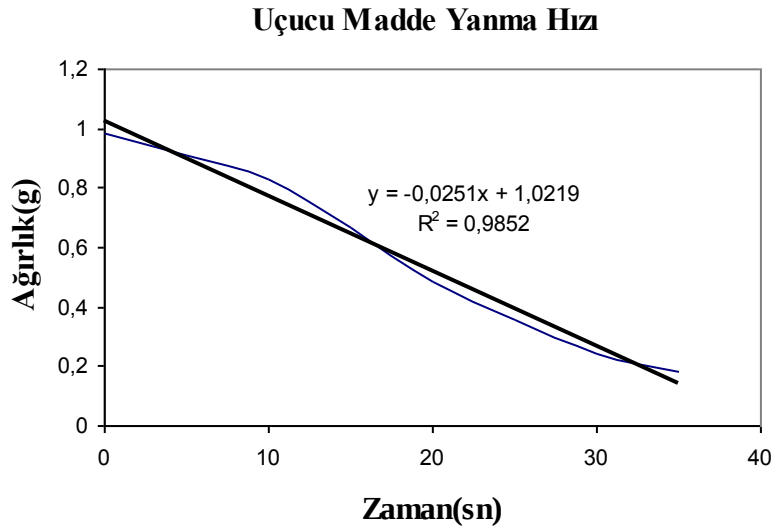
Çam odunu-AYYPE karışımlarından hazırlanan pelletlerin farklı fırın başlangıç sıcaklıklarında yanması esnasında zamanla ağırlıklarında meydana gelen değişim Şekil 5.12’ de gösterilmektedir.

Şekil 5.12’ deki eğriler incelendiğinde, başlangıçta her üç fırın sıcaklığında da ağırlığın zamanla hızlı bir şekilde azaldığı ve uçucu madde yanma süresine karşılık gelen bölgede sıcaklığa bağlı olarak belirgin bir ayrılma gerçekleştiği; karbon yanma süresine karşılık gelen bölgenin ise fırın başlangıç sıcaklığından fazla etkilenmediği gözlenmektedir.

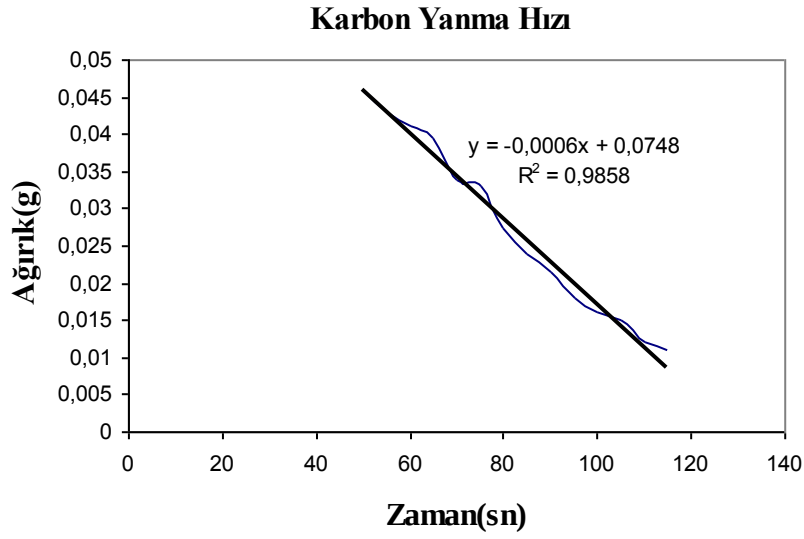
Ayrıca zaman-ağırlık eğrilerinin eğimleri kullanılarak hesaplanan uçucu madde ve karbon yanma hızları ise 700°C’ lik fırın başlangıç sıcaklığı için Şekil 5.13 (a) ve (b)’ de verilmekte ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.2’ de gösterilmektedir.



Şekil 5.12. Eşit oranda karıştırılarak hazırlanan çam odunu ve AYYPE içerikli pelletlerin farklı fırın başlangıç sıcaklıklarında yanması esnasında pellet ağırlığının zamanla değişimi



Şekil 5.13 (a). Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren pelletlerin 700°C fırın başlangıç sıcaklığında yanması sırasında ağırlıklarının zamanla değişiminden uçucu madde yanma hızının bulunması



Şekil 5.13 (b). Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren pelletlerin 700°C fırın başlangıç sıcaklığında yanması sırasında ağırlıklarının zamanla değişiminden karbon yanma hızının bulunması

Tablo 5.2. Eşit oranda karıştırılarak hazırlanan çam odunu ve AYYPE içerikli pelletlerin uçucu madde ve karbon yanma hızlarının fırın başlangıç sıcaklığıyla değişimi

Sıcaklık (°C)	Tutuşma Zamanı (s)	Uçucu madde yanma hızı (s ⁻¹)	Uçucu madde yanma zamanı (s)	Karbon yanma hızı (s ⁻¹)	Karbon yanma zamanı (s)
700	3,15	0,0301	43,6	0,0073	142,3
800	1,1	0,0347	39,3	0,0151	136
900	2,25	0,0423	31,85	0,0106	92,9

Tablo 5.2’ de uçucu madde yanma hızının artan fırın başlangıç sıcaklığı ile arttığı, karbon yanma hızının ise 800°C’ ye kadar arttığı ve daha sonra 900°C’lik sıcaklıkta tekrar azaldığı belirlenmiştir. Bugüne kadar yapılan araştırmalarda uçucu madde yanma hızındaki artışın artan sıcaklıkla birlikte uçucu maddenin pellet dışına difüzyon hızının artmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [104]. Karbon yanma hızının da sıcaklıkla önce arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Artışın nedeni sıcaklık artışının karbon-oksijen yüzey reaksiyonunun hızında neden olduğu artış gösterilebilir. Burada yanan karbon tanesi yüzeyine oksijenin difüzyon hızı da sınırlayıcı olabilmektedir. Çünkü uçucu maddelerin tane dışına çıkışı ve tane dışında oluşan kül tabakası tane çevresindeki oksijenin tane yüzeyine ulaşmasını sıcaklığın artışı ile daha fazla zorlaştırmaktadır [105]. Sıcaklık 900°C’ ye yükseltildiğinde hızda gözlenen azalma bu durumu yansıtmaktadır.

6. SONUÇLAR

Bu çalışma, her yıl binlerce ton plastiğin atık olarak ortaya çıktığı ülkemizde odun-plastik karışımlarının alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesine yönelik olarak, piroliz sırasındaki davranışlarının incelenmesini ve katı ürün verimini artırmayı amaçlamaktadır. Bu nedenle, belirli oranlarda polietilen bulunduran odun tozu pelletlerinin hazırlanmasını, bu pelletlerin geride yüksek oranda katı artık bırakmayı özendiren piroliz koşulları uygulayarak uçucu maddesinin giderilmesini ve bu proses sırasında odun ile polietilen arasındaki karşılıklı etkileşimin araştırılmasını kapsamaktadır. Ayrıca, elde edilen pellet artığının (char) havadaki reaktivitesi de önemlidir. Bu nedenle pelletlerin yanma davranışlarının incelenmesinden elde edilen sonuçları da içermektedir. Polietilen - odun tozu pelletlerinin pirolizi ve yakılmalarının incelendiği bu çalışmada pelletlerin,

1. Birlikte pirolizleri sırasında;

- AYYPE ile çam odunu veya ADYPE ile çam odunu arasında herhangi bir etkileşim bulunmamaktadır. Elde edilen katı, sıvı ve gaz piroliz ürünlerinin alternatif bir enerji kaynağı olma potansiyeli ayrıntılı yapılarının anlaşılması ile ortaya konulabilecektir.
- Katı ürün verimi açısından AYYPE ve ADYPE arasında önemli farklılıklar bulunmamaktadır.
- Eşit oranda AYYPE ve çam odunu bulunduran pelletler ile en yüksek katı ürün verimi 1°C/dk ısıtma hızında, 10 ml/dk azot akışı altında ve 500°C son sıcaklıkta elde edilmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi ise 5°C/dk ısıtma hızında, azotsuz ortamda (0 ml/dk) ve 700°C son sıcaklıkta elde edilmektedir.
- Katı ürün verimi karışımdaki plastik miktarıyla azalmakta, sıvı ürün miktarı ise artmaktadır. Bu durum plastiğin çok iyi bir sıvı yakıt kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.
- Tane büyüklüğü ve sayısı katı ürün verimi üzerine etkili değildir.
- HYYPE ile çam odunu arasında da herhangi bir etkileşim bulunmamakta ve katı ürün veriminin artan ısıtma hızından bağımsız olduğu görülmektedir.

2. Birlikte yanmaları sırasında;

- Eşit oranda çam odunu-AYYPE bulunduran pelletlerin uçucu madde ve karbon yanma süreleri sıcaklıkla belirgin bir şekilde azalmaktadır. Buna karşılık tutuşma süreleri ise fazla etkilenmemektedir.
- Karbon yanma hızının 800°C' ye kadar artması ve 900°C de azalması yanan karbon tanesi yüzeyine oksijenin difüzyon hızının sınırlayıcı olabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hartmann, D. and Kaltschmitt, M.,** 1999. Electricity generation from solid biomass via co- combustion with coal: Energy and emission balances from a German case study, *Biomass and Bioenergy*, 16(6), 397-406.
- [2] **Collot, A.G., Zhuo, Y., Dugwell, D.R. and Kandiyoti, R.,** 1999. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed bed and fluidized bed reactors, *Fuel*, 78(6), 667-679.
- [3] **Cliffe, K.R. and Patumsawad, S.,** 2001. Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a fluidised bed, *Waste Management*, 21(1), 49-53.
- [4] **Skodras, G., Grammelis, P., Samaras, P., Vourliotis, P., Kakaras, P. and Sakellaropoulos, G.P.,** 2002. Emissions monitoring during coal waste wood co-combustion in an industrial steam boiler, *Fuel*, 81(5), 547-554.
- [5] **Armesto, L., Bahillo, A., Cabanillas, A., Veijonen, K., Otero, J., Plumed, A. and Salvador, L.,** 2003. Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidized bed, *Fuel*, 82(8), 993-1000.
- [6] **DPT,** Sekizinci beş yıllık kalkınma planı (2001-2005), Yıyın no: DPT: 2547-ÖİK: 563, Ankara, Türkiye, 2001.
- [7] **DPT,** Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Yayın no: DPT: 2779-ÖİK: 708, Ankara, Türkiye, 2008.
- [8] **Ballice, L.,** 2001. A kinetic approach to the temperature-programmed pyrolysis of low –and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: Determination of kinetic parameters for n-paraffins and 1-olefins evolution, *Fuel*, 80, 1923-1935.
- [9] **Demirbaş, A.,** 2005. Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis, *Energy Sources*, 27, 1313-1319.
- [10] **Tillman, D.A.,** 2000. Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences, *Biomass and Bioenergy*, 19, 365-384.
- [11] **Meesrii C. and Moghtaderi, B.,** 2002. Lack of synergeticeffects in the pyrolytic characteristics of woody biomass coal blends under low and high heating rate regimes, *Biomass and Bioenergy*, 23(1), 55-66.

- [12] **Garcia-Perez, M., Chaala, A., Yang, J. and Roy, C.,** 2001. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue: Part I. Thermogravimetric analysis, *Fuel*, 80(9), 1245-1258.
- [13] **Encinara, J.M. and González, J.F.,** 2008. Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes Kinetic study, *Fuel Processing Technology*, 89, 678–686.
- [14] **Williams, P.T. and Slaney, E.,** 2007. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures, *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 754–769.
- [15] **Berberoğlu, C.N.,** 1982. Türkiye'nin ekonomik gelişmesinde elektrik enerjisi sorunu, *E.İ.T.İ.A.*, Yayını No:245/165, Eskişehir.
- [16] **Türk Dil Kurumu,** 1994. Okul Sözlüğü, Türk Dil Kurumu Yayınları No:603, Ankara.
- [17] **O' Bockris, M., John, T.N.V. and Smith, D.,** 1993. Güneş enerjisi, *Yeni Yüzyıl Kitaplığı*, İletişim Yayınları, İstanbul.
- [18] www.pplweb.com/glossary.htm Energy. 15.02.2006.
- [19] http://www.youthforhab.org.tr/yayinlar/enerji/gecmisten_bugune/gecmisten.html Geçmişten bugüne enerji kullanımı. 19 Mart 2005.
- [20] **Yaman, T.,** 2006. Türkiyenin alternatif enerji kaynakları potansiyeli ve ekonomik özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- [21] **Kasapoğlu, İ.,** 1996. Enerji tüketiminde ithalatın yeri ve etkileri, *Türkiye Enerji Sempozyumu '96*, TMMOB, Ankara, 12-14 Kasım, 1.
- [22] **Doğanay, H.,** 1994. Türkiye Ekonomik Coğrafyası, Atatürk Üniversitesi, Yayın No:767, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Yayın No: 39, Ders Kitapları Serisi No: 33, Erzurum.
- [23] Türkiye 4. Enerji Kongresi, 1986. Türkiye'nin bugünkü ve gelecekteki enerji durumu, *Dünya Enerji Konferansı*, Türk Milli Komitesi, İzmir, 17-21 Kasım, 1.
- [24] **Safi, M.H.,** 2007. Türkiye de enerji kaynakları ve ithal kömürün yeri, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- [25] **Başol, K.,** 1994. Doğal kaynaklar Ekonomisi, 4.Baskı, *Anadolu Matbaası*, İzmir.

- [26] **Taşdemiroğlu, E.**, 1988. Solar energy utilization: Tecnical and economic aspects, *Mechanical Engineering Department*, M.E. T.U. , Ankara.
- [27] **Basan, S.**, 2001. Polimer kimyası, *Cumhuriyet Üniversitesi yayını*, Sivas.
- [28] **Fried, R.J.**, 1995. Polymer science and technology, *Prentice Hall Professional*, New Jersey, 232-243.
- [29] **Anık, S., Oğur, A. ve Karakaya, Ç.**, 2003. Plastik malzeme kaynağının memleketimizdeki uygulamaları ve önemi, *Kaynak Teknolojisi IV. Ulusal Kongresi*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Kocaeli, 24-25 Ekim, 215-223.
- [30] **Karaduman, A.**, 1998. Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [31] **Bennet, R.A.**, 1992. Recycled plastics: Product applications and potential emerging Technologies in plastic recycling, *ACS Symposium*, 513, 26-38.
- [32] **Buekens, A.G. and Huang, H.**, 1998. Catalytic plastic cracking for recovery of gasoline range hydrocarbons from municipal plastic wastes resources, *Conservation and Recycling*, 23, 163-181.
- [33] **Baysal, B.**, 1994. Polimer kimyası. *ODTÜ Yayını*, Ankara.
- [34] **Sungur Ceylan, M.**, 2006. Linyit-düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi, *Yüksek lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [35] **Smith, F.W.**, 1986. Principle of materials science and engineering, *Mc Graw Hill Companies*, 32-40.
- [36] **Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkiran, İ., Yağcı, M.A., Cöbek, M. ve Bilgiç, T.**, 1999. Polimerler I, *PAGEV Yayınları*, İstanbul.
- [37] **Othmer, K.**, 1980. Encylopedia of chemical technology, *John Wiley and Sons Incorporated*, New York, 12, 326.
- [38] **Mckendry, P.**, 2001. Energy production from biomass conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83, 37- 46.
- [39] **Demirbaş, A.**, 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.

- [40] **Demirbaş, A.**, 2008. Importance of biomass energy sources for Turkey, *Energy Policy*, 36, 834-842.
- [41] **Baxter, L.**, 2005. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy, *Fuel*, 84, 1295-1302.
- [42] **Saxena, R.C., Adhikari, D.K. and Goyal, H.B.**, 2009. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 167-178.
- [43] **Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H.**, 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels*, 20, 848-889.
- [44] **Bouvier, J.M., Gelus, M. and Maugendre, S.**, 1988. Wood liquefaction-an overview, *Applied Energy*, 30, 85-98.
- [45] **Morf, P.O.**, 2001. Secondary reactions of tar during thermochemical biomass Conversion, *Doktora tezi*, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich.
- [46] **Fengel, D. and Wegener, G.**, 1984. Wood chemistry, ultrastructure, reactions, *Walter de Gruyter*, Berlin New York, 3-11.
- [47] **Anonim**, Thermal degradation, forest product laboratory, 2007
<http://www.fbl.fs.fed.us-documnts-pdf.1989-levan89a.pdf>.
- [48] **Bakır, F.**, 2007. Odunun kurutulmasının deneysel ve matematiksel incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [49] **Anonim**, Enviromental regulations 2004-multi purpose trainning centre emmisions, 2006.
<http://www.westyorksfire.gov.uk/new/aboutUs/documents/ProductsofCombustion.pdf>.
- [50] **Işıkdag, M.A.**, 2007. Değişik biyokütle kaynaklarından piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi ve elde edilen ürünlerin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [51] **Sampath, S.S. and Babu, B.V.**, 2005. Energy and useful products from waste using pyrolysis: a state of the art review, *Proceedings of International Symposium & 58th Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2005)*, New Delhi.
- [52] **Demirbaş, A.**, 2006. Turkey's renewable energy facilities in the near future, *Energy Sources*, 28, 527-536.

- [53] **Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi**, 2007. DEK-TMK Çalışma Grupları Raporları, Poyraz Ofset, Ankara.
- [54] **Benk A., Delibaş, A., Özkan, M. ve Çoban, A.**, 2003. Bitki atıklarının katı yakıt olarak değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB, Kayseri, 3-4 Ekim, 259-265.
- [55] **Anonim**, 2008. Biyokütle enerjisi, Türkiye.
<http://www.fizik.us/alternatif-enerji/index.php>.
- [56] **Kun, E., Çiftçi, Y., Birsen, M., Ülger, A.C., Karahan, S., Zincirci, N., Öktem, A., Güler, M., Yılmaz, N. ve Atak, M.**, 2005. Tahıl ve yemelik dane üretimi, *Türkiye Ziraat Mühendisliği Kongresi*, Ankara, 6-7 Ocak, 367-408.
- [57] **Ture, S.**, 2001. Biyokütle enerjisi, *Boğaziçi Üniversitesi Temiz Enerji Vakfı*, 7, 1- 27.
- [58] **Karaosmanoğlu, F.**, 2006. Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, *ENKÜS 2006-İTÜ Enerji Çalıştayı ve sergisi*, İstanbul, 22-23 Haziran, 110-125.
- [59] **Arslan, I., Aslan, S. ve Topal, M.**, 2007. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi, 1. *Türkiye iklim değişikliği kongresi*, TİKDEK, İstanbul, 11-13 Nisan, 485-492.
- [60] **Akgül, M.**, 2003. Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi, *Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları sempozyumu ve sergisi bildiriler kitabı*, TMMOB, Kayseri, 3-4 Ekim, 281-283.
- [61] **Mckendry, P.**, 2002. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83, 47-54.
- [62] **Öztürk Tophaneciğlu, S.**, 2009. Tarımsal atıklardan hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesinde piroliz parametrelerinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [63] **Çağal, F.E.**, 2009. Biyokütle enerjisi potansiyelinin Türkiye açısından değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [64] **Bridgwater, A.V.**, 2006. Thermal Conversion of biomass and waste: The status.
<http://www.icheme.org./literature/conferences/gasi/Gasification%20Conf%20Papers/Session%202%20presentation-Bridgewater.pdf>.

- [65] **Vigouroux, R.Z.**, 2001. Pyrolysis of biomass, Kungl Tekniska Högskolan, Royal Institute of Technology, *Doktora tezi*, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Stockholm.
- [66] **Encinar, J.M. and Gonzalez, J.**, 2002. Steam gasification of cynara cardunculus L; influence of variables, *Fuel Processing Technology*, 75, 27-43.
- [67] **Bridgewater, A.V. and Bridge, S.A.**, 1991. A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A.V., Bridgewater ve G.Grassi (Eds), *Elsevier Applied Science*, London, 11-92.
- [68] **Meier, D. and Rupp, M.**, 1991. Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, A.V., Bridgewater ve G.Grassi (Eds), *Elsevier Applied Science*, London, 155- 176.
- [69] **Klass, D.L.**, 1998. Biomass for renewable energy, *Fuels and Chemicals*, Academic Press, London, 12, 5-9.
- [70] **Apaydın, E.V.**, 2007. Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 14-16.
- [71] **Buekens, A.G. and Schoeters, J.G.**, 1986. European experience in the pyrolysis and gasification of solid wastes, *Conversation and Recycling*, 9, 253-269.
- [72] **Bridgewater, A.V. and Beenackers, A.A.C.M.**, 1985. Research priorities in thermal conversion technology, Energy From Biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), *Elsevier Applied Science*, London and New York, 247-259.
- [73] **Samy, P.E.S.**, 2009. Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada. <http://bioweb.sungrant.org>.
- [74] **Probstein, R.F. and Hicks, R.E.**, 1983. Synthetic Fuels, *Mc Graw Hill*, 96, 381-400.
- [75] **Bridgewater, A.V. and Peacocke, G.V.C.**, 2000. Fast pyrolysis processes for biomass, *Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1-73.
- [76] **Ayllón, M., Aznar, M., J. Sánchez, G.G. and Arauzo, J.**, 2006. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal, *Chemical Engineering Journal*, 121, 85–96.

- [77] **Blackadder, W. and Rensfelt, E.**, 1985. A pressurized thermo-balance for pyrolysis and gasification studies of biomass, wood and peat. In: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge (eds), *Elsevier Applied Science Publishers*, London, 747–759.
- [78] **Ateş, F.**, 2001. Euphorbia rigida'nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- [79] **Sunol, Z.S.G. and Sunol, A.K.**, 1994. Pyrolysis of Coal, *Coal Resources, Properties, Utilization*, O.Kural (Eds.), İstanbul, 337-351.
- [80] **Çağlar, A.**, 2004. Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine etkisi, *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 12(2), 385-392.
- [81] **Soltes, E.D.J., Wiley, A.T. and Kennylin, S.C.**, 1981. Biomass pyrolysis towards an understanding of its versatility and potentials, *Third Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation*, John-Wiley, Sons.Inc., 125-136.
- [82] **Bridgwater, A.V.**, 1996. Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, *Catalysis Today*, 29, 285-295.
- [83] **Scott, D.S. and Piskorz, J.**, 1984. The continuous flash pyrolysis of biomass, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62(3), 404-412.
- [84] **Oktit, Ş.**, 2000. Fotovoltaik güneş pilleri ve güç sistemleri dün, bugün, yarın, *Türkiye'de 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, Cilt II*, Ankara.
- [85] **Alaçakır, F.B.**, 1991. Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biomass teknolojisi ve dünyadaki uygulama çalışmaları, *E. İ. E. Bülteni*, Ankara, 153, 19.
- [86] **Bridgwater, A.V., Meier, D. and Radlein, D.**, 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry*, 30, 1479-1493.
- [87] **Zhang, Q., Chang, J., Wang, T.V. and Ying, X.**, 2006. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion & Management*, 48, 87-92.
- [88] **Zhou, L., Wang, Y., Huang, Q. and Cai, J.**, 2006. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 87, 963-969.

- [89] **Ohmukai, Y., Hasegawa, I. and Mae, K.,** 2008. Pyrolysis of the mixture of biomass and plastics in countercurrent flow reactor. Part I: Experimental analysis and modeling of kinetics, *Fuel*, 87, 3105-3111.
- [90] **Sharypov, V.I., Marin, N., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L. and Weber, J.V.,** 2002. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: Influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64, 15-28.
- [91] **Marin, N., Collura, S., Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L. and Weber, J.V.,** 2002. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part II: Characterisation of the liquid phases, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65, 41-55.
- [92] **Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Kuznetsov, B.N., Baryshnikov, S.V., Cebolla, V.L., Weber, J.V., Collura, S., Finqueneisel, G. and Zimny, T.,** 2006. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 265-270.
- [93] **Anderson, L.L., Liang, J. and Ding, W.,** 1997. Thermal and catalytic degradation of HDPE and comingled post-consumer plastic waste, *Fuel Processing Technology*, 51, 47-62.
- [94] **Williams, P.T. and Williams, E.A.,** 1998. Fluidised bed pyrolysis of LDPE to produce petrochemical feedstock, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 107-126.
- [95] **Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I.,** 1999. Pyrolysis of plastic wastes. I Effect of plastic waste composition on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 39-55.
- [96] **Kiran, N., Ekin, E. and Snape, C.E.,** 2000. Recycling of plastic wastes via pyrolysis, *Resources Conservation and Recycling*, 29, 273-283.
- [97] **Walendziewski, J. and Steinirger, M.,** 2001. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines, *Catalysis Today*, 65.
- [98] www.petkim.com.tr. 06.03.2010.

- [99] **ASTM D 3174-04**, 2004. Standart test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal, Gaseous Fuels; Coal and Coke, Section 05-Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Volume 05.06, Annual Book of ASTM Standarts, Easton, M.D., USA.
- [100] **ASTM D 3175-02**, 2002. Standart test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke, Gaseous Fuels; Coal and Coke, Section 05-Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Volume 05.06, Annual Book of ASTM Standarts, Easton, M.D., USA.
- [101] **Ballice, S. and Sağlam, M.**, 2003. Co-pyrolysis of Göynük-oil shale and Şırnak-asphaltite from Turkey and analysis of co-pyrolysis products by capillary GC total stream sampling technique, *Fuel*, 82, 511-522.
- [102] **Solomon, P.R., Serio, M.A. and Suuberg, E.M.**, 1992. Coal Pyrolysis: Experiments, Kinetics and Mechanisms, *Progres in Energy and Combustion Science*, 18, 133-220.
- [103] **Eatough, C.N. and Smoot, L.D.**, 1996. Devolatilization of large coal particles at high presure, *Fuel*, 75, 1601-1605.
- [104] **Davidson, J.F.**, 1993. Reflection on fluidized combustion a lesson for the future, *Institute of Energy-Combustion and Emissions Control*, 297-310.
- [105] **Blackham, A.U., Smoot, L.D. and Yousef, P.**, 1994. Rates of oxidation of milimetre –sized char particles: simple experiments, *Fuel*, 73, 602-612.

EKLER

Ek.1. Piroliz Deney Sonuçlarına Ait Sayısal Değerler

Tablo E.1.1. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerden elde edilen ürün verimlerinin ısıtma hızı (°C/dk) ile değişimi (sıcaklık: 700°C, azot akış hızı: 20ml/dk)

Isıtma Hızı (°C/dk) Verim	1	5	10	Flash
Katı Ürün	6,5	9,4	10,27	7,3
Sıvı Ürün	55,66	70,98	73,69	33,72
Gaz Ürün	37,84	19,62	16,05	58,97
Sıvı-Gaz Toplamı	93,5	90,6	89,74	92,69

Tablo E.1.2. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerden elde edilen ürün verimlerinin azot akış hızı (ml/dk) ile değişimi (sıcaklık: 700°C, ısıtma hızı: 5 °C/dk)

Azot Akış Hızı(ml/dk) Verim	0	10	20
Katı Ürün	10,86	11,12	9,4
Sıvı Ürün	74,08	69,48	70,98
Gaz Ürün	15,05	19,4	19,62
Sıvı-Gaz Toplamı	89,13	88,88	90,6

Tablo E.1.3. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerin elde edilen ürün verimlerinin azot akış hızı (ml/dk) ile değişimi (sıcaklık: 700°C, ısıtma hızı: 10 °C/dk)

Azot Akış Hızı(ml/dk) Verim	0	10	20
Katı Ürün	10,66	10,89	10,27
Sıvı Ürün	72,05	73,38	73,69
Gaz Ürün	17,29	15,73	16,05
Sıvı-Gaz Toplamı	89,34	89,11	89,74

Tablo E.1.4. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin son sıcaklık (°C) ile değişimi (azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1 °C/dk)

Son Sıcaklık(°C) Verim	500	600	700
Katı Ürün	13,32	11,18	11,12
Sıvı Ürün	59,21	62,51	69,48
Gaz Ürün	27,47	26,32	19,4
Sıvı-Gaz Toplamı	86,68	88,83	88,88

Tablo E.1.5. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin son sıcaklık (°C) ile değişimi (azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 5 °C/dk)

Son Sıcaklık(°C) Verim	500	600	700
Katı Ürün	12,57	11,31	10,89
Sıvı Ürün	71,46	69,68	73,38
Gaz Ürün	15,96	19,02	1573
Sıvı-Gaz Toplamı	87,42	88,7	89,11

Tablo E.1.6. Farklı oranlarda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin karışım oranı ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk)

Karışım Oranı(%) Verim	100	70	50	30	0
Katı Ürün	26,23	18,5	13,32	7,41	1,74
Sıvı Ürün	44,24	58,23	59,21	74,84	86,49
Gaz Ürün	29,53	23,26	27,47	17,75	11,77
Sıvı-Gaz Toplamı	73,77	81,49	86,68	92,59	98,26

Tablo E.1.7. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin ortalama tane büyüklüğü ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk)

Ortalama Tane Büyüklüğü(µm) Verim	1181 (-8+16mesh)	890 (-16+30 mesh)	450 (-30+50mesh)
Katı Ürün	13,02	13,32	13,59
Sıvı Ürün	64,87	59,21	78,67
Gaz Ürün	22,11	27,47	7,74
Sıvı-Gaz Toplamı	86,98	86,68	86,41

Tablo E.1.8. Eşit oranda çam odunu ve AYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin pellet sayısı ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, ısıtma hızı: 1°C/dk)

Pellet Sayısı Verim	1 Pellet	2 Pellet	5 Pellet
Katı Ürün	13,32	13,74	13,50
Sıvı Ürün	59,21	71,53	72,52
Gaz Ürün	27,47	14,74	13,98
Toplam(Sıvı+Gaz)	86,68	86,26	86,50

Tablo E.1.9. Eşit oranda çam odunu ve ADYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin ısıtma hızı (°C/dk) ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -16+30 mesh)

IsıtmaHızı(°C/dk) Verim	1	5	10	Flash
Katı Ürün	13,85	12,89	12,13	10,14
Sıvı Ürün	67,01	69,98	65,70	73,02
Gaz Ürün	19,14	17,13	22,17	16,84
Sıvı-Gaz Toplamı	86,15	87,11	87,87	89,86

Tablo E.1.10. Eşit oranda çam odunu ve HYYPE içeren karışım pelletlerinden elde edilen ürün verimlerinin ısıtma hızı (°C/dk) ile değişimi (sıcaklık: 500°C, azot akış hızı: 10ml/dk, pellet büyüklüğü: -100+200 mesh)

IsıtmaHızı(°C/dk) Verim	1	5	10	Flash
Katı Ürün	14,17	13,77	13,09	11,74
Sıvı Ürün	63,64	68,69	62,90	64,95
Gaz Ürün	22,19	17,54	23,99	23,30
Sıvı-Gaz Toplamı	85,83	86,23	86,90	88,26

Ek.2. Yakma Deneylerine Ait Deneysel Sonuçlar

Tablo E.2.1. Eşit oranda Çam odunu-AYYPE karışımlarından hazırlanan pelletlerin 700, 800 ve 900°C' lik fırın başlangıç sıcaklıklarında yanması sırasında kaydedilen ağırlıklar (g)

Zaman (s)	700°C		Zaman (s)	800°C		Zaman (s)	900°C	
	Deney 1	Deney 2		Deney 1	Deney 2		Deney 1	Deney 2
0	0,983	1,008	0	1,006	1,008	0	1,005	1,001
5	0,913	0,924	5	0,894	0,918	5	0,893	0,852
10	0,828	0,827	10	0,742	0,765	10	0,665	0,605
15	0,665	0,68	15	0,538	0,545	15	0,428	0,458
20	0,485	0,479	20	0,364	0,388	20	0,278	0,218
25	0,358	0,352	25	0,243	0,263	25	0,169	0,105
30	0,243	0,232	30	0,168	0,155	30	0,085	0,078
35	0,18	0,138	35	0,12	0,122	35	0,052	0,05
40	0,105	0,068	40	0,086	0,075	40	0,035	0,037
45	0,052	0,051	45	0,071	0,069	45	0,032	0,03
50	0,046	0,042	50	0,064	0,061	50	0,028	0,025
55	0,043	0,04	55	0,059	0,054	55	0,023	0,02
60	0,041	0,038	60	0,05	0,048	60	0,018	0,016
65	0,0394	0,033	70	0,037	0,035	65	0,014	0,012
70	0,034	0,03	80	0,025	0,029	70	0,01	0,01
75	0,033	0,028	90	0,02	0,02	80	0,006	0,007
80	0,0273	0,026	100	0,017	0,018	90	0,005	0,005
85	0,024	0,024	110	0,014	0,016	100	0,003	0,004
90	0,0214	0,022	120	0,013	0,013	110	0,002	0,003
95	0,018	0,017	130	0,012	0,011	120	0,001	0,002
100	0,016	0,015	140	0,01	0,009			
105	0,015	0,014	150	0,009	0,008			
110	0,012	0,012						
115	0,011	0,01						
120	0,01	0,009						
125	0,008	0,008						
130	0,007	0,007						
135	0,006	0,006						
140	0,005	0,005						
150	0,004	0,003						
160	0,003	0,003						
170	0,003	0,003						

Ek.3. Yakma Deneylerinde Yapılan Hesaplamalar

Uçucu madde ve karbon yanma hızı hesaplamalarında kullanılan yöntem 700°C' lik fırın başlangıç sıcaklığı için aşağıda gösterilmiştir.

Uçucu Madde Yanma Hızı Hesabı

$$Uçucumadde\ yanma\ hızı = \frac{E}{(U.M) * m} \quad (E.1)$$

E = Eğim

U.M = % Uçucu Madde Miktarı (g)

m = Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

$$Uçucumadde\ yanma\ hızı = \frac{0,0251}{(86,34) * 0,983} = 0,0296\ s^{-1}$$

Karbon Yanma Hızı Hesabı

$$Karbon\ yanma\ hızı = \frac{E}{(C.M) * m} \quad (E.2)$$

E = Eğim

C.M = % Sabit Karbon Miktarı (g)

m = Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

$$Karbon\ yanma\ hızı = \frac{0,0006}{(7,56) * 0,983} = 0,00807\ s^{-1}$$

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuba ERŞEN

Doğum Yeri : ELAZIĞ

Doğum Tarihi : 23 Temmuz 1985

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Elazığ Balakgazi Lisesi (1998-2002)

Lisans : Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
(2003-2007)

Yüksek Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim
Dalı (2008-2011)

Çalıştığı Kurum ve Yıl

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü,
2010-devam etmektedir.