



**ATIK LASTİK VE PİRİNÇ KABUĞU KOPİROLİZİNDE PİRİNÇ
KABUĞUNUN ÜRÜN VERİMLERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arif SARIKAYA

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2018

Bu tez çalışması 17.KARIYER.37 numaralı proje ile BAPK tarafından kısmi olarak desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIK LASTİK VE PİRİNÇ KABUĞU KOPİROLİZİNDE PİRİNÇ
KABUĞUNUN ÜRÜN VERİMLERİNE ETKİSİ**

Arif SARIKAYA

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2018

TEZ ONAY SAYFASI

Arif SARIKAYA tarafından hazırlanan “Atık Lastik ve Pirinç Kabuğu Kopolizinde Pirinç Kabuğunun Ürün Verimlerine Etkisi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 04/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

Üye : Prof. Dr. Meltem DİLEK

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

İmza:

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim Erol
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04/06/2018



Arif SARIKAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK LASTİK VE PİRİNÇ KABUĞU KOPİROLİZİNDE PİRİNÇ KABUĞUNUN ÜRÜN VERİMLERİNE ETKİSİ

Arif SARIKAYA

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA

Bu tez çalışmasında pirinçlerden arta kalan kabukların ve dünyada önemli bir atık sorunu haline gelen ömrünü tamamlamış lastiklerin kopirolizi gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın ilk aşamasında atık lastik ve pirinç kabuğu için ön analizler yapılmıştır. Piroliz işlemi sabit yataklı reaktörde, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler 450°C piroliz sıcaklığı, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1 L/dk azot gazı akış hızında yürütülmüştür. Öncelikli olarak ağırlıkça %100 atık lastiğin pirolizi yapılmıştır. Sonrasında atık lastik içerisine ağırlıkça %25, %50 ve %75 pirinç kabuğu konularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %25 pirinç kabuğu varlığında piroliz ürün verimlerinde bir artış gözlemlenirken, ağırlıkça %50 pirinç kabuğu ile yapılan deneylerde ürün verimlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu piroliz deneyleri sonucunda yapılan kalorifik analiz sonuçlarında ağırlıkça %25 pirinç kabuğu kullanılan deneyde bir artış gözlenirken ağırlıkça %50 pirinç kabuğu varlığında bu değerde düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak atık lastik içine ağırlıkça %5 ile %20 değerleri arasında farklı miktarlarda (%5, %10, %15, %20) pirinç kabuğu eklenerek bir seri deney daha yapılmıştır. Bütün deneyler ikiye tekrar yaparak gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine karışım içinde ağırlıkça %10 pirinç kabuğu olduğunda ulaşılmıştır (%38,96). Yine %10 pirinç ilavesiyle yapılan çalışmada en yüksek kalorifik değer elde edilmiştir (39,95 MJ/kg).

Bu çalışmada elde edilen bulgular ışığında, atık lastik-pirinç kabuğu karışımının kopirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün, verimi ve kalorifik değeri yüksek alternatif bir yakıt kaynağı olabileceği saptanmıştır.

2018, xii + 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piroliz, Kopiroliz, Atık Lastik, Pirinç Kabuğu



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

EFFECT of RICE HUSK on PRODUCT YIELDS of WASTE TIRE and RICE HUSK CO-PYROLYSIS

Arif SARIKAYA

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Derya Yeşim HOPA

In this thesis study, the coprolysis of the surviving shells from brass and the tires which have become a significant waste problem in the world have been completed. Preliminary analyzes were made for waste tire and rice husk during the first phase of the study. Pyrolysis was carried out in a fixed bed reactor under a nitrogen atmosphere. The experiments were carried out at a pyrolysis temperature of 450 ° C, a heating rate of 10 ° C / min and a nitrogen gas flow rate of 1 L / min. First of all, pyrolysis of 100% waste rubber was made by weight. Then, 25%, 50% and 75% of rice husks were weighed into the waste tire. While an increase in pyrolysis yields was observed in the presence of 25% rice husks by weight, the yields of the products decreased in experiments with 50% by weight rice husks. As a result of the calorific analysis results of these pyrolysis experiments, an increase was observed in the experiment using 25% by weight of rice husk, whereas a decrease was observed in the presence of 50% by weight of rice husk. From these results, a series of experiments were carried out by adding rice husks in different amounts (5%, 10%, 15%, 20%) between 5% and 20% by weight in the waste tire. All experiments were carried out in duplicate. The highest yield of liquid product was achieved when the mixture contained 10% by weight of rice husk (38,96%). Again, the highest calorific value obtained with the addition of 10% rice was obtained (39,95 MJ / kg).

In this study, it was determined that the waste rubber-brine mixture could be a high alternative fuel source for the liquid product, the yield and the calorific value of which was the result of the coprolysis of the waste rubber-brick mixture.

2018, xii + 66 pages

Keywords: Pyrolysis, Copyrolysis, Waste Tire, Rice Husk



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA' ya araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Meltem DİLEK, Arş Gör. Dr. Nazan YILMAZ ve Tekniker İbrahim YALÇINKAYA' ya her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

17.KARİYER.37 numaralı proje ile tez çalışmamda bana destek veren Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne teşekkür ederim.

Her daim yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen canım aileme ve sevgili eşim Merve SARIKAYA' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Arif SARIKAYA

AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	4
2.2 Dünya ve Türkiye’de Enerji Kaynaklarının Durumu.....	5
2.3 Atık Lastik.....	7
2.3.1 Araç Lastiklerinin Kimyasal Yapısı	8
2.4 Biyokütle Enerjisi.....	10
2.4.1 Biyokütle Kaynakları	11
2.4.2 Biyokütlenin Yapısı	11
2.4.2.1 Selüloz	12
2.4.2.2 Hemiselüloz.....	13
2.4.2.3 Lignin	14
2.4.3 Pirinç Bitkisi	14
2.4.3.1 Pirinç Kabuğu	15
2.5 Atık Lastiklerin Pirolizi.....	16
2.5.1 Sabit Yataklı Reaktörlerde Atık Lastik Pirolizini Etkileyen Parametreler	18
2.5.1.1 Atık lastik kompozisyonu	18
2.5.1.2 Sıcaklık	19
2.5.1.3 Isıtma hızı	20
2.5.1.4 Atık lastik tane boyutu.....	21
2.5.1.5 Katalizör kullanımı	22

2.6 Literatür Araştırması	23
3. MATERYAL ve METOT	28
3.1 Hammaddelerin Özellikleri	29
3.1.1 Hammaddelerin Elek Analizi.....	29
3.1.2 Hammaddelerin Nem Miktarı Tayini	29
3.1.3 Hammaddelerin Kül Miktarı Tayini	29
3.1.4 Hammaddelerin Uçucu Madde Miktarı Tayini.....	30
3.1.5 Hammaddelerin Sabit Karbon Tayini	31
3.1.6 Pirinç Kabuğu Yağ Miktarı Tayini	31
3.1.7 Pirinç Kabuğu Selüloz Miktar Tayini	31
3.1.8 Pirinç Kabuğu Lignin Miktarı Tayini	32
3.1.9 Atık Lastik Kükürt Miktar Tayini.....	32
3.2 Hammaddelerin SEM ve EDX Analizleri	33
3.3 Hammaddelerin Termogravimetrik Analizleri	33
3.4 Piroliz İşlemi	33
3.4.1 Piroliz deneylerinin yapılışı	34
3.5 Sıvı Ürüne Uygulanan Analizler	36
3.5.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	37
3.5.2 Sıvı Ürünün Kalorimetrik Analizi	37
3.5.3 Sıvı Ürün Kükürt Analizi.....	37
4. BULGULAR	38
4.1 Hammaddelerin Analizleri	38
4.1.1 Atık Lastik Ön Analiz Sonuçları	38
4.1.2 Atık Lastik Termogravimetrik Analiz Sonuçları	38
4.1.3 Pirinç Kabuğu Ön Analiz Sonuçları	39
4.1.4 Pirinç Kabuğu Termogravimetrik Analiz Sonuçları	40
4.1.5 Hammaddelere Ait SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları	41
4.2 Piroliz Deneyleri Sonuçları	44
4.2.1 Birinci Seri Deney Sonuçları	44
4.2.2 İkinci Seri Deney Sonuçları	45
4.3 İki Deney Serisinin Sonuçlarının Karşılaştırılması	47
4.4 Katı Ürüne Ait SEM Görüntüleri	49

4.5 Sıvı Ürönlere Ait GS-MS Analiz Sonuçları.....	50
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	55
6. KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	66



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
MgCl ₂	Magnezyum klorür
CO ₂	Karbon dioksit
mg	Miligram
kj	Kilojoule
kg	Kilogram
Mj	Megajoule
dk	Dakika
L	Litre
kcal	Kilokalori
m ³	Metreküp
N ₂	Azot gazı
NaOH	Sodyum hidroksit
NaCl	Sodyum klorür
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
CH ₂ Cl ₂	Dikloro metan sülfirik asit

Kısaltmalar

TGA	Termogravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ASTM	American Society for Testing and Materials
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
AKÜ	Afyon Kocatepe Üniversitesi
TS	Türk Standardı
TP	Türkiye Petrolleri
XRF	X Işını Floresans Analizi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ÖTL	Ömrünü Tamamlamış Lastik
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
ODTÜ	Ortadoğu Teknik Üniversitesi
PK	Pirinç Kabuğu
EDX	Enerji Yayımlımlı X-Işını Analizi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Tüm yenilenebilir enerji türlerinde ülkeler bazında kapasiteler.	5
Şekil 2.2 2015 yılı Türkiye birincil enerji talebi (TP 2017).	6
Şekil 2.3 2016 yılı Dünya birincil enerji tüketim oranları (TP 2017).	7
Şekil 2.4 Selülozun kimyasal yapısı (Mohan <i>et al.</i> 2006).	12
Şekil 2.5 Zincir içindeki ve dışındaki hidrojen bağları (Mohan <i>et al.</i> 2006).	13
Şekil 2.6 Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan <i>et al.</i> 2006).	14
Şekil 3.1 Piroliz reaktörünün şematik gösterimi.	34
Şekil 4.1 Atık lastiğe ait TG ve DTG analiz eğrileri.	39
Şekil 4.2 Pirinç kabuğuna ait TG ve DTA analiz eğrileri.	40
Şekil 4.3 Atık lastiğe ait EDX sonuçları.	42
Şekil 4.4 Pirinç kabuğuna ait EDX sonuçları.	43
Şekil 4.5 Piroliz sonrası elde edilen ürün verimleri.	47
Şekil 4.6 Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin kalorifik değerleri.	48
Şekil 4.7 Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin kükürt değerleri.	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Farklı tür lastiklerin elementel analiz sonuçları.	10
Çizelge 2.2 Farklı tür lastiklerin ön analiz ve kalorifik analiz sonuçları.	10
Çizelge 2.3 Dünya biyokütle potansiyeli.	11
Çizelge 2.4 Biyokütle kaynakları (Demirtaş 2010).	11
Çizelge 2.5 2002-2010 yılları arası Türkiye çeltik üretim istatistikleri.	16
Çizelge 2.6 Atık lastiklerin pirolizi sırasında farklı sıcaklıklardaki dönüşümler.	18
Çizelge 2.7 Lastiklerin kimyasal kompozisyonu.	19
Çizelge 3.1 GC-MS Cihaz Özellikleri.	37
Çizelge 4.1 Atık Lastik Ön Analiz Sonuçları.	38
Çizelge 4.2 Pirinç Kabuğu Ön Analiz Sonuçları.	39
Çizelge 4.3 Atık lastiğe ait EDX sonuçları.	42
Çizelge 4.4 Pirinç kabuğuna ait EDX sonuçları.	43
Çizelge 4.5 Piroliz sonrası elde edilen ürün verimleri (%0-%75 pirinç kabuğu).	44
Çizelge 4.6 Sıvı ürüne ait kalorifik analiz sonuçları (%0-%75 pirinç kabuğu).	45
Çizelge 4.7 Sıvı ürünlere ait kükürt analiz sonuçları (%0-%75 pirinç kabuğu).	45
Çizelge 4.8 Piroliz sonrası elde edilen ürün verimleri (%5-%20 pirinç kabuğu).	46
Çizelge 4.9 Sıvı ürüne ait kalorifik analiz sonuçları (%5-%20 pirinç kabuğu).	46
Çizelge 4.10 Sıvı ürünlere ait kükürt analiz sonuçları (%5-%20 pirinç kabuğu).	47
Çizelge 4.11 %10 pirinç kabuğu pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.	50
Çizelge 4.11 (Devam) %10 pirinç kabuğu pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu. .	51
Çizelge 4.11 (Devam) %10 pirinç kabuğu pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu. .	52
Çizelge 4.12 %100 Atık lastik pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.	52
Çizelge 4.12 (Devam) %100 Atık lastik pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.	53

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 Pirinç kabuğu görseli.	15
Resim 3.1 Piroliz reaktör ünitesi.....	33
Resim 3.2 Evaporatör.....	35
Resim 3.3 Sıvı ürüne ait görsel.	36
Resim 3.4 Katı ürüne ait görsel.....	36
Resim 4.1 Atık lastiğe ait SEM görüntüsü.....	41
Resim 4.2 Pirinç kabuğuna ait SEM görüntüsü.	43
Resim 4.3 Piroliz sonrası katı ürün (char)’e ait SEM görüntüsü.	50

1. GİRİŞ

Son yıllarda enerji tüketimi oldukça artmaktadır. Buna paralel olarak; artan nüfus ve ekonomik büyümelerle birlikte fosil yakıt rezervlerinin bir süre sonra yetmeyeceği öngörülmektedir. Enerji kaynaklarını yenileyebilmek ve sürdürülebilir gelişme güvenliğini yakalayabilmek için yenilenebilir enerji geniş çaplı olarak araştırılmalıdır. Son yıllardaki enerji krizi ve yakıt sorunu; biyokütlenin ve karbon içerikli atık malzemelerin sentetik sıvı ürüne dönüştürülmesi işleminin önemini arttırmakta ve alternatif çalışmalar geliştirilmektedir.

Bununla birlikte dünyada yarattığı katma değer ve doğal kaynak tüketimi bakımından en dikkat çeken sektörlerden biri de otomotiv sektörüdür. Her yıl küresel ölçekte milyonlarca araç üretilmekte, buna paralel olarak yaklaşık olarak 1 milyar adet araç lastiği atık lastik olarak kullanımdan çıkmaktadır. Otomotiv üretimi dolaylı yoldan birçok sektörün dayanağı durumundadır. Gelişmiş ülkelerin ön plana çıktığı bu sektörde yakıt olan petrol ve türevi kaynakların sahibi birçok ülke de kısa zamanda büyük zenginlik elde etmiştir. Fakat otomotiv sektörü çevresel ve ekonomik yükü oldukça fazla olan bir sektördür. Çünkü yakıt olarak fosil yakıt kullanılmakta, aynı zamanda en önemli parçalarından biri olan ve sık sık yenilenen lastikler de petrol türevlerinden üretilmektedir. Geri dönüştürülmeyen milyarlarca adet atık lastik birçok ülkede atık sahalarında toplanmaktadır (Panyaliyev 2014).

Türkiye’de her yıl ortalama 30 milyon lastik ömrünü tüketmektedir. Hurda lastiklerin yığıldığı ve atıldığı yerlerde önemli iki çevre zararı söz konusu olmaktadır. Bunlar; bu yığınlarda meydana gelen şiddetli yangınlar ve diğeri ise bu yığınlarda rahatça çoğalma fırsatı bulan böcekler nedeniyle toplum için oldukça tehdit edici hastalıkların yayılma ihtimalidir. Yığınlarda üreyen böceklerden kaynaklanan hastalıklar, özellikle yağmurlardan sonra görülmektedir. Ohio’da, çocuklarda meydana gelen rahatsızlıkların nedeninin %80 oranında yakında bulunan hurda lastik yığınları olduğu görülmüştür (Sugözü ve Mutlu 2009).

Biyokütle en kullanışlı ve kolay elde edilebilen yegane ana yenilenebilir enerji kaynağıdır. Petrole benzer olarak kompleks bir yapıya sahiptir. Petrol bir kaynaktan elde edilirken biyokütle çoğunlukla tarımsal ürünlerin ısı dönüşüm işlemleriyle petrol benzeri ürünler verir. Biyokütle (tarımsal artıklar, orman ürünleri, suda yaşayan bitkiler ve şehir atıkları) direkt yanma ve modern gazlaştırma ve ısı bozundurma (piroliz) gibi değişik yöntemler sayesinde enerji üretiminde kullanılabilmektedir.

Biyokütleden maksimum enerji eldesi için etkin teknik ve ekonomik prosesin seçimi önemlidir. Direkt yanma ile biyokütlenin %10-15' inin ısıya dönüştürülmesi mümkündür. Bu nedenle günümüzde bu proses ekonomik olmayan bir ticari enerji üretim yöntemidir. Hızlı piroliz ve gazlaştırma, biyokütleyi yanıcı sıvı ürüne ve/veya gaz yakıta yakmadan dönüştüren modern tekniklerdir (Tophanecioğlu 2009).

Alternatif enerji kaynakları arasında biyokütle enerjisi, özellikle gelişmekte olan ülkelerde büyük bir öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütlenin dünyadaki yıllık üretiminin 1011-1012 ton olduğu tahmin edilmektedir. Dünya enerji tüketiminin %15, gelişmekte olan ülkelerde ise %43' ü biyokütleden sağlanmaktadır. Sanayileşmiş ülkelerde, biyokütle enerjisinin birincil enerji kaynakları içerisindeki kullanım payı %3' ün altındadır (Açıkgöz vd. 2000). Dünyada bazı ülkelerde enerji tüketiminin büyük bir kısmı biyokütle enerjisinden karşılanmaktadır. Örneğin; Nepal enerji üretiminin %95' ini, Kenya %75' ini, Hindistan %50' sini, Çin %33' ünü, Brezilya %25' ini, Mısır ve Fas %20' sini biyokütleden karşılamaktadır (Şimşek ve Yorgun 2002).

Bu tez çalışmasında pirinçlerden arta kalan kabukların ve dünyada önemli bir atık sorunu haline gelen ömrünü tamamlamış lastiklerin kopyolizi gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın ilk aşamasında atık lastik için nem, kül, kükürt, sabit karbon ve uçucu madde analizleri gerçekleştirilmiştir. Pirinç kabuğu için nem, kül, uçucu madde, yağ, ekstraktif madde, lignin, selüloz ve hemiselüloz ön analizleri yine ilk aşamada yapılmıştır. Piroliz işlemi sabit yataklı reaktörde ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Atık lastik içerisine kütsel olarak farklı yüzdelerde pirinç kabuğu ilave edilerek ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Atık lastiklerin pirinç kabukları ile

kopirolizinin sıvı ürünlerin kükürt miktarları ve kalorifik değerleri üzerine etkileri gözlenmiştir. Pirolitik sıvıların kükürt miktarları XRF yöntemiyle, kalorifik değerleri de kalorimetre bombası ile belirlenmiştir. Pirolitik sıvıların GC-MS ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Analizlerden elde edilen bulgulara göre kopiroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün alternatif bir yakıt veya yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilirliği irdelenmiştir.



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Enerji bir sistemin ısı ve is verme yeteneğidir. Dünyadaki bütün yaşam alanları varlıklarını enerji dengesi ile sürdürebilmektedir (Wolfsan and Schneider 2002). Günümüzde enerjiye olan talep, nüfusun artması, konfora olan istek, materyal ihtiyacı, ulaşım ve iletişim gibi faktörlerden dolayı hızla artmaktadır. 1973’ deki Orta Doğu Savaşından önce dünya nüfusu, endüstride kömür ve petrolü bolluk içinde ve ucuz olarak kullanmaktaydı. Ama savaştan sonra yaşanan petrol krizi ve doğal kömür ve petrol kaynaklarındaki tükenme ve sera etkisi ile sürdürülebilir enerji üretimlerine büyük ilgi duyulmaya başlanmıştır (Ji-Lu *et al.* 2008, Houghton *et al.* 2001). Biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları enerji ve çevresel etkiler bakımından da büyük rol oynamaktadır (Ji-Lu *et al.* 2008). Yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanan bileşik faydalar ve kaynakların önemi şöyle sıralanabilir:

- Sera gazı emisyonlarında azalma sağlaması,
- Yerel iş imkânları ve gelirlerde olumlu etki yaratarak sosyal ve ekonomik bütünlemeye katkı sağlaması,
- Enerjide sürüm güvenliğine katkı sağlaması,
- Kaynak çeşitlendirmesine katkı sağlaması,
- Modüler, dağıtılmış ve daha küçük ölçekli teknolojiler yoluyla alt yapı ve esneklik sağlaması,
- Sınırlı olan fosil yakıt rezervlerinin korunması,
- Fosil yakıt arzında aksama meydana gelmesi ve buna bağlı fiyat istikrarsızlığı risklerinden sakınma,
- Elektrik ve diğer enerji kullanımlarından kaynaklanan kirliliğin azaltılması,
- Sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlama (Büyükmihçi 2003).

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisi olarak incelenebilir (Akkoyunlu 2004). 2007 yılı sonu verilerine göre dünya yenilenebilir raporu incelendiğinde, yenilenebilir enerji kaynaklarına yapılan yatırımın hızla arttığı gözlenmektedir. 2007 yılında yenilenebilir

enerji kaynaklarına yapılan yatırımın eski yıllarla birlikte 100 milyon doları aştığı görülmektedir. Sekil 2.1’ de tüm yenilenebilir enerji türlerinde ülkeler bazında kapasiteler gösterilmektedir (Özertan 2007).



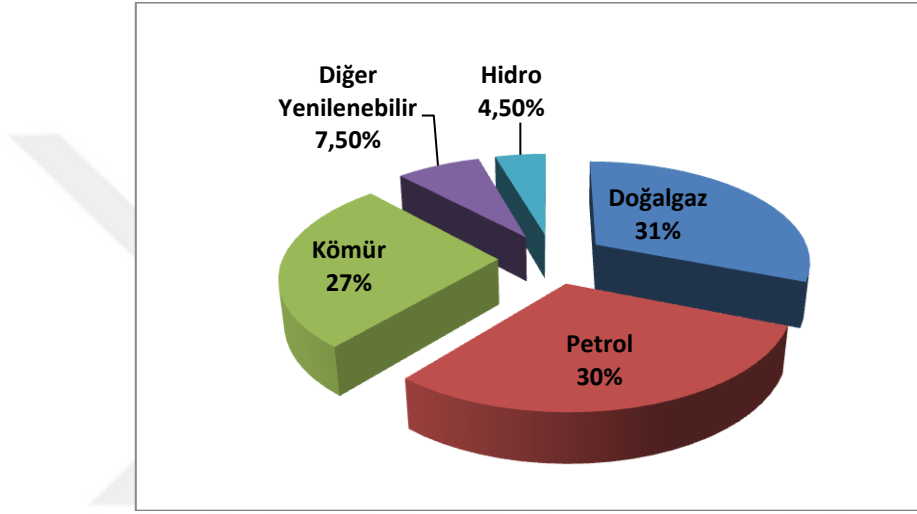
Şekil 2.1 Tüm yenilenebilir enerji türlerinde ülkeler bazında kapasiteler.

2.2 Dünya ve Türkiye’de Enerji Kaynaklarının Durumu

Önümüzdeki 20 yıl içinde gelişmekte olan ülkelerin enerji üretimlerinden kaynaklı sera gazı miktarının %50 oranında artması söz konusudur. Uluslararası Enerji Ajansına göre 2010-2035 yılları arasındaki enerji talebindeki artışın %93’ ü gelişmiş ülkelere kaynaklanmaktadır. Bu artışın da 30 trilyon dolarlık bir bütçeye denk geldiği ifade edilmektedir (Buntaine and Pizer 2015).

Dünyamızın en büyük sorunlarından biri olan küresel ısınmanın bir nedeninin de fosil kökenli yakıtlar olmasından dolayı enerjinin, çevreye olan zararının minimum düzeyde olacak şekilde üretimi, tüketimi ve iletiminin sağlanması konusu önem kazanmıştır. Günümüzde dünyadaki elektrik üretimindeki en fazla payı %60 oranla doğalgaz ve kömür birlikte karşılamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının payı ise her geçen yıl daha da artış göstermekle birlikte henüz birincil kaynakların payına erişemeyeceği görülmektedir (Bedeloğlu vd. 2010).

Gelişen ekonomisi ile Türkiye dünyanın önemli enerji tüketicileri arasında yer almaktadır. Şekil 2.2’ de görüldüğü üzere 2015 yılında, Türkiye’nin birincil enerji talebinde ilk sırada %31 ile doğal gaz yer almıştır. Doğalgazı %30 ile petrol, %27 ile de kömür takip etmiştir. Türkiye’deki birincil enerji talebinin sektörlere göre dağılımı incelendiğinde; tüketimin %23’ ü çevrim sektöründe (elektrik üretiminde), %25’ i konut ve hizmet sektöründe, %25’ i sanayide ve %19’ u ulaştırma sektöründe kullanılmaktadır (TP 2017).

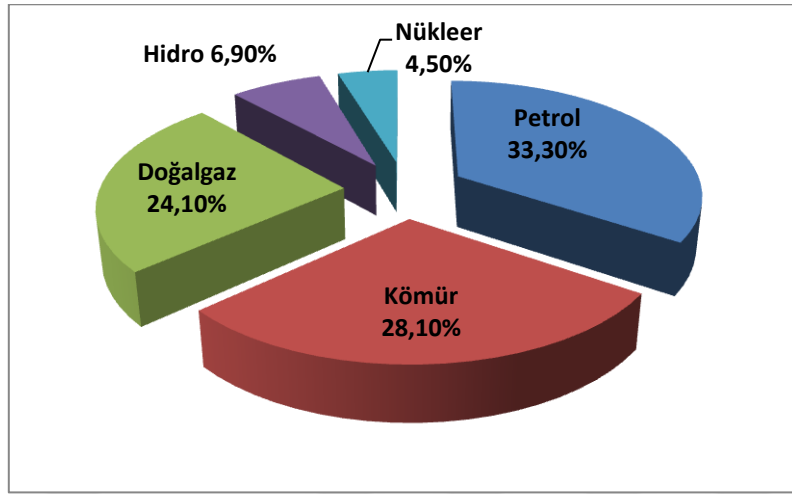


Şekil 2.2 2015 yılı Türkiye birincil enerji talebi (TP 2017).

Türkiye 2014-2018 yılları arasında uygulanacak olan Onuncu Kalkınma Planında enerjide dışa bağımlılığı azaltmak ve temiz enerji üretimi için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik iyileştirme ve geliştirmeler planlanmaktadır. Türkiye’nin hedefi 2018 yılı itibariyle enerji üretimindeki payın %29’ unu yenilenebilir kaynaklardan sağlamasıdır (Özer vd. 2016).

Dünya birincil enerji tüketiminde en büyük paya sahip olan petrol özellikle ulaştırma sektörünün temel enerji kaynaklarındandır. Petrolü takip eden doğal gaz ve kömür ise büyük ölçüde elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 2.3’ de görüldüğü üzere 2016 yılı ilk verileri itibariyle petrol, dünya enerji talebinin %33,3’ ünü, doğal gaz ise %24,1’ ini karşılamaktadır. Günümüze kadar çeşitli uluslararası kurum ve kuruluşlar tarafından (Uluslararası Enerji Ajansı, ABD Enerji Enformasyon İdaresi, BP, Exxon Mobil vb.) yapılan çeşitli araştırmalara göre, petrol ve doğal gazın birincil enerji tüketimi içindeki

paylarını uzun dönemde de koruyacakları öngörülmektedir (TP 2017).



Şekil 2.3 2016 yılı Dünya birincil enerji tüketim oranları (TP 2017).

2016 yılında Dünya enerji tüketiminin %85' i birincil enerji kaynakları olan fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. 2016 yılındaki birincil enerji kaynakları tüketiminde ülkeler bazında Çin birinci ABD ikinci sırada gelmektedir. Türkiye ise Dünya enerjisinin %1' lik kısmını kullanmaktadır. 2016 yılında Türkiye'de doğalgaz tüketimi azalış gösterirken, kömür, petrol ve yenilenebilir enerji tüketimlerinde artış meydana gelmiştir (İnt. Kyn. 1).

2.3 Atık Lastik

Türkiye'de her yılda ortalama 30 milyon lastik ömrünü tüketmektedir. Hurda lastiklerin yığıldığı ve atıldığı yerlerde önemli çevresel problemler yaşanmaktadır (TMMOB 1994).

Lastik atıkları diğer atıklardan ayrı olarak depolandığı zaman, tehlikeler daha belirgin hale gelir. Bütün lastikler arasında yangın başlamasına neden olabilecek yeterli oksijen bulunur. ABD Winchester/Virginia' da meydana gelen bir yığın yangını yaklaşık 9 ay sürmüştür (Erdem 2005).

Lastiklerin yanmasıyla atmosfere tonlarca zararlı bileşikler yayılmaktadır. Siyah bir

bulut gibi atmosfere yayılan bu maddeler içinde; karbon siyahı, uçucu organik, yarı uçucu organikler, çok halkalı hidrokarbonlar, yağlar, kükürt oksitleri, azot oksitleri, nitrosaminler, karbon oksitleri, uçucu partiküller ve As, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe ve benzeri gibi metaller bulunabilmektedir. Yangınlar ile atmosfere yayılan bu kirleticiler yakın çevredeki toprak ve suların kirlenmesine sebep olarak insan sağlığını tehdit etmektedir. Yangın sonrasında kalıntıların toprağı kirlenme potansiyeli söz konusudur. Yangını söndürmek maksadıyla sıkılan sular yangında piroliz meydana gelmesine ve toprağı sızarak ayrı bir probleme neden olabilecek birçok hidrokarbonların oluşmasına da neden olabilmektedir (Sugözü ve Mutlu 2009).

Drapper tarafından yapılan bir çalışmada, lastik tozunu 10 gün gibi uzun bir süre aynı suyla temasta tutarak oluşan sızıntının suda yaşayan mikroorganizmalara ve böcek-kurtçuk boyutundaki canlılara zarar verdiğini ifade etmişlerdir. Bu araştırmacılar her km’de araç lastiğinden 90 mg lastik partikülünün yol tozuna karıştığını belirtmişlerdir (Gönüllü 2004).

Atık lastiklerin ısı değerleri 28,000 kJ/kg ile 35,000 kJ/kg arasında değişmektedir. Uygun şartlarda, atık lastiklerin yakılması mümkün olup, ısı enerjisi elde edilmesi gereken uygulamalarda kullanılabilmektedir.

Yığma yapıların kullanılmış oto lastiğı ile depreme dayanıklı hale getirilmesine ilişkin bir çalışma yapılmıştır. Dünya Bankası’nın düşük gelirli insanların teknoloji gerektiren servislerden faydalanabilmesi amacıyla her yıl düzenlediğı “Development Marketplace” yarışmasında, 2003 yılı için desteklenmeyi hak eden projeler arasında yer alan bu çalışmada, kullanılmış lastiklerin yapısal güçlendirme malzemesi olarak kullanılması gündeme gelmiştir (Sugözü ve Mutlu 2009).

2.3.1 Araç Lastiklerinin Kimyasal Yapısı

Lastikler; ağırlıkça %60-65 oranında kauçuk, %25-35 karbon siyahı ve geri kalanı hızlandırıcı ve dolgu maddelerinden oluşan termoset polimerlerdir (Leung and Wang 1998). Lastiklerin yapısındaki kauçuk doğal kauçuk ve sentetik kauçuk olmak üzere iki çeşittir. Doğal kauçuk kauçuk ağacından (*Hevea brasiliensis*) üretilirken sentetik

kauçuk petrol türevli ürünlerden elde edilmektedir. Sentetik kauçuklar da kendi arasında bütül kauçuğu ve stiren-bütadien kopolimeri olarak ayrılmaktadır (Martinez *et al.* 2000). Lastik yapısında yer alan bir diğer bileşen olan karbon siyahı, fosil hidrokarbonların kısmi yanması işlemi sonucu elde edilen bir amorf yapılı karbondur. Karbon siyahı lastiğin mukavemetini ve aşınma direncini artırması nedeniyle lastik bileşiminde kullanılan bir hammaddedir. Lastik bileşiminde geriye kalan kısımda ise inorganik ve organik dolgu maddelerini lastik yapısına dahil ederek lastiği yumuşatan ve çalışma kolaylığı sağlayan bir yağ bulunmaktadır. Bu yağ aromatik, naftenik ve parafinik hidrokarbonların bir karışımıdır (Martinez *et al.* 2000). Bir diğer bileşen olan hızlandırıcı kimyasalların lastik yapısına ilave edilmesinin amacı ise lastiğin üretim sürecinde önemli bir basamak olan vulkanizasyon reaksiyonunu kontrol etmek ve lastiğin fiziksel özelliklerini iyileştirmektir (Mastral *et al.* 1999). Lastiğin kükürt içeriği ağırlıkça yaklaşık %1,5 kadardır. Kükürt içeriği, organik kükürt bileşiği olan hızlandırıcıların ilavesinden kaynaklanmaktadır. Vulkanizasyon reaksiyonunun kontrol edilebilmesi için, ZnO ve stearik asit katalizörleri kullanılmaktadır. Lastik bileşimini oluşturan diğer inorganik maddeler ise; kil dolgular, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar ve inorganik pigmentlerdir. Vulkanizasyon prosesi; elastomer, kükürt ve diğer kimyasallar arasında gerçekleşen tersinir olmayan bir reaksiyondur.

Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında, elastomer moleküler zincirleri arasında çapraz bağlanmalar meydana gelir ve bunun sonucunda üç boyutlu bir kimyasal ağ yapısı oluşur. Oluşan üç boyutlu ağ yapısı içerisinde birleşmiş olan elastomerlerden; katı, çözünmeyen ve erimeyen termoset bir malzeme oluşmaktadır (Isayev 2005).

Atık lastiklerin ön analizi sonucunda uçucu madde miktarı, nem miktarı, kül miktarı ve sabit karbon miktarı belirlenmektedir. Atık lastiğin ön analiz sonuçlarına dayalı olarak tespit edilen uçucu madde miktarının temel kaynağı, doğal ve sentetik kauçuktan kaynaklanan polimerik bileşiklerdir. Ön analiz sonuçlarına dayanılarak belirlenen sabit karbon miktarı, lastik üretim sürecinde bileşime ilave edilen karbon siyahı miktarı ile ilişkilidir. Lastik türüne bağlı olarak kül miktarı, uçucu madde miktarı ve sabit karbon miktarı farklılık göstermektedir. Literatürde yer alan ön analiz sonuçları değerlendirildiğinde; tüm lastik türleri için kül miktarı ağırlıkça %2-%20 aralığında,

uçucu madde miktarı ağırlıkça %57-%74 aralığından ve sabit karbon ağırlıkça %19-%32 aralığında değişmektedir (Martinez *et al.* 2013). Ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) kaynağı olan üç farklı lastik türünden motosiklet lastiği, binek araba ve kamyon lastiği ile karşılaştırıldığında en düşük uçucu madde içeriğine (ağırlıkça yaklaşık %58) ve en yüksek kül içeriğine (ağırlıkça yaklaşık %20) sahiptir. Bu nedenle binek araba ve kamyon lastiklerine göre, motosiklet lastiğinin kalorifik değeri oldukça düşüktür. Araba ve kamyon lastiğinin kalorifik değeri 30-40 MJ/kg iken motosiklet lastiğinin kalorifik değeri en fazla 30 MJ/kg seviyesindedir (Islam *et al.* 2008). Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’ de lastik türlerinin elementel ve ön analiz sonuçları ile kalorifik değerlerine ait örnekler sunulmaktadır (Uçar vd. 2005, Zhang *et al.* 2008, Islam *et al.* 2008).

Çizelge 2.1 Farklı tür lastiklerin elementel analiz sonuçları.

Lastik Türü	C	H	N	S	O
Binek Araba	74,30	7,20	0,90	1,71	15,89
Binek Araba	83,92	6,83	0,78	0,92	3,39
Kamyon	83,20	7,70	1,50	1,44	6,16
Motosiklet	75,50	6,75	0,81	1,44	15,50

Çizelge 2.2 Farklı tür lastiklerin ön analiz ve kalorifik analiz sonuçları.

Lastik Türü	Kül	Uçucu madde	Sabit karbon	Nem	Kalorifik değer (MJ/kg)
Binek Araba	18,90	58,20	21,30	1,60	30,50
Binek Araba	4,16	64,97	30,08	0,75	38,60
Kamyon	5,00	66,10	27,50	1,40	33,40
Motosiklet	20,10	57,50	20,85	1,53	29,18

2.4 Biyokütle Enerjisi

Biyokütle azalan fosil kaynakların yerine yenilenebilir potansiyel bir enerji kaynağı olarak tanınır. Yerine geçebilir veya alternatif bir enerji kaynağı olarak biyokütle iki önemli noktaya dayandırılır. İlk olarak yenilenebilir yani sürekli olarak kullanılabilir ve tekrar üretilebilir. İkinci olarak biyokütle sera gazlarını artırmada fosil yakıtlara göre daha az etkiye sahip görünür ve bu da biyokütleyi küresel ısınmayla ilgili endişeleri yatıştırmada etkili bir seçenek yapmaktadır (McKendry 2002). Alternatif enerji kaynağı olarak biyokütlenin enerji eşdeğeri 2880 Ej (65376 MTEP) olup bu değer 1997 dünya enerji tüketiminin yaklaşık 8 katına eşittir. Çizelge 2.3’ de % olarak Dünya Biyokütle

Potansiyeli verilmektedir. Günümüzde ise ancak %7' si kullanılabilir (Acaroğlu 2003).

Çizelge 2.3 Dünya biyokütle potansiyeli.

Biyokütle Kaynağı	Alan (%)	Biyokütle Üretimi (%)
Ormanlar	11	44
Koruklar	5	1
Otlak-Çayır	5	9
Tarıma Uygun Alanlar	3	5
Çöl	5	0
Göl ve Nehirler	1	3
Okyanuslar	70	38

2.4.1 Biyokütle Kaynakları

Çizelge 2.4' de biyokütle kaynakları ve bunların elde edildiği yerler verilmiştir. Görüldüğü üzere biyokütleden enerji elde etmek diğer enerji kaynaklarına oranla hammadde bulması açısından en kolay yöntemlerden bir tanesidir.

Çizelge 2.4 Biyokütle kaynakları (Demirtaş 2010).

Hayvansal Kaynaklar	Bitkisel Kaynaklar	Su Kaynakları	Orman Kaynakları	Kentsel ve Endüstriyel Kaynaklar
Hayvan Dışkıları	Bitki Atıkları	Su Bitkisi	Odunsu Kaynaklar	Belediye Çöpleri
Hayvan Atıkları	Enerji Enerji Tarımı	Deniz Bitkisi		Kanalizasyon Atıkları
				Endüstriyel Atıklar

2.4.2 Biyokütlenin Yapısı

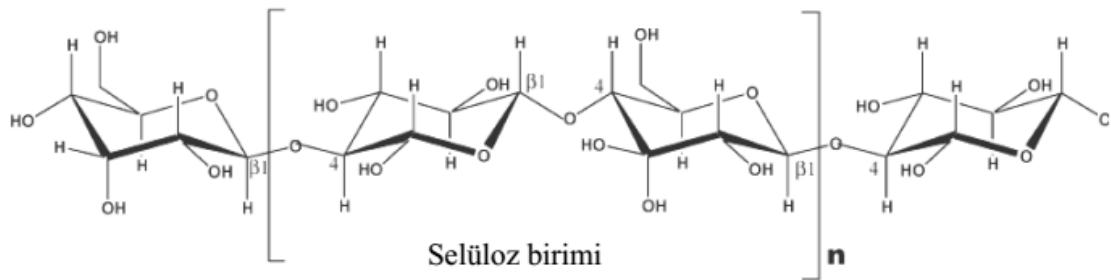
Biyokütle kimyasal bileşimleri bakımından petrol ve kömüre göre farklılıklar göstermektedir. Ana bileşenleri, karbo-hidrat bileşikler olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağıdır. Biyokütle türüne bağlı olarak bu bileşenler biyokütlenin yapısında farklı oranlarda bulunmaktadır. Biyokütleler

farklı bileşim ve yapılardan oluştuklarından dolayı hemiselüloz, selüloz ve ligninin temel ayrışma özellikleri de farklı olmaktadır. Hemiselüloz 200-260°C arasında ayrışır. Selüloza oranla düşük sıcaklıklarda ayrışarak daha az katran ve kireç içeren uçucu bileşenler üretir. Selüloz glikoz monomerinden türetilen büyük molekül ağırlıklı bir polimerdir. Selüloz 320-380°C arasında ayrışır. Lignin aromatik bir polimer olduğundan dolayı bozunması daha geç gerçekleşir. 200-500°C arasında ayrışır (Kapluhan 2014, Hassan *et al.* 2016).

2.4.2.1 Selüloz

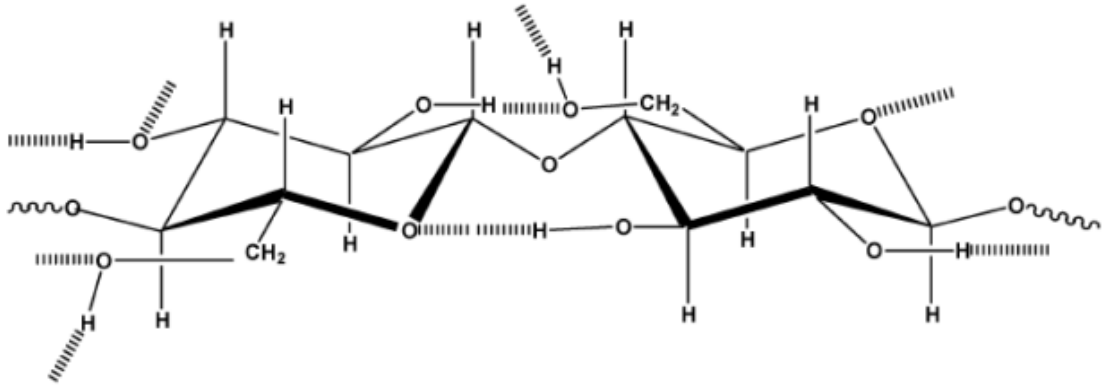
Odun (C₆H₁₀O₅)_n molekül formülüne sahip, kimyasal bileşeni selüloz olan bir polisakkarittir. Elementel bileşimi %44,4 C, %6,2 H, %49,4 O şeklindedir. Ortalama molekül ağırlığı 300,000-500,000 aralığındadır.

Kuru odunun %40-50' sini oluşturan selüloz fiberleri odunun dayanıklılığını sağlamaktadır. Glikoz birimlerinden su uzaklaştırılarak anhidro glikoz elde edilir. Anhidro glikozda polimerleşerek selüloz birimlerini meydana getirir. Selüloz birimleri 5000-10000 arasında anhidro glikozdan oluşmaktadır (Tiftik 2006, Mohan *et al.* 2006).



Şekil 2.4 Selülozun kimyasal yapısı (Mohan *et al.* 2006).

Her bir glikoz birimi hidrojen bağları vasıtasıyla birbirleri ile bağlanması sonucu selüloz oluşur (Şekil 2.4). Selüloz zincirleri mikrofibril tabakaları oluşturmak üzere eşleşerek 3 boyutlu borusal bir yapı oluşturur. Bu yapı termal bozunmalara hemiselülozdan daha dayanıklıdır.

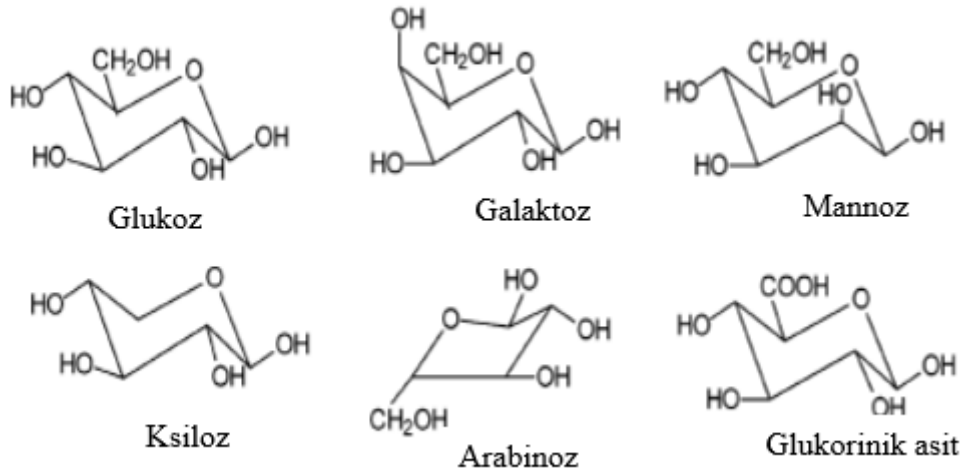


Şekil 2.5 Zincir içindeki ve dışındaki hidrojen bağları (Mohan *et al.* 2006).

240-350°C arasında selüloz bozunarak anhidroselüloz ve levoglukosan meydana gelir. Bu bozunma Şekil 2.5’ de gösterilmektedir.

2.4.2.2 Hemiselüloz

Polyos olarak da bilinen odunun ikinci büyük kimyasal bileşeni olan hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n genel formülüne sahiptir. Hemiselüloz genellikle kütlece %25-35 oranlarında kuru odunun yapısını oluşturmaktadır. Hemiselüloz sert odunda %35 oranlarına ulaşırken yumuşak odunlarda bu değer %28 civarındadır. Şekil 2.6’ da hemiselülozu oluşturan monosakkaritler yer almaktadır. Hemiselüloz glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-o-metil glukuronik asit ve galakturonik asit gibi polişmerleşmiş monosakkaritlerin karışımıdır. Hemiselülozun molekül ağırlığı selülozdan daha düşüktür. Selülozda tekrarlanan sakkaritlerin sayısı 5000-10000 arasında iken hemiselülozda 150 civarındadır. 200-260°C sıcaklık aralıklarında parçalanan hemiselüloz, selülozdan daha fazla uçucu madde oluştururken daha az sıvı ürün ve çar vermektedir. Hemiselülozun ısıl bozunması selüloza nazaran daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Selülozdan daha kısa bir zincir yapısına sahiptir. Yavaş pirolizde hemiselüloz kaybının gerçekleştiği sıcaklık aralığı 130-194°C’ dir. En fazla kaybın yaşandığı sıcaklık 180°C üzerindedir (Mohan *et al.* 2006, Tiftik 2006).



Şekil 2.6 Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan *et al.* 2006).

2.4.2.3 Lignin

Odunun üçüncü ana bileşenlerinden olan lignin yumuşak odunun %23-33' ünü sert odunun ise %16-25' ini oluşturmaktadır.

Sert ve yumuşak odun ligninleri farklı yapıya sahiptirler. Amorf bir yapıya sahip olan liginin bireysel birimleri arasında sayısız bağlanmalar bulunur. Lignin 280-500°C sıcaklıkları arasında bozunur. Eter ve karbon-karbon bağlarının kırılması sonucu oluşan fenoller ligninin piroliz ürünleridir. Ligninin pirolizinde selülozdan daha çok çar elde edilir. Odun içerisinde bulunan ligninin bozunmaya başladığı sıcaklık 280 °C' dir. 450-500°C'e kadar sıcaklık değeri devam eder. Bozunmanın en çok yaşandığı sıcaklık 350-450°C aralığındadır (Mohan *et al.* 2006).

2.4.3 Pirinç Bitkisi

Pirinç *Oryza sativa* L. Cinsi buğdaygiller familyasından bir tarım bitkisidir. Ülkemizde en fazla pirinç Marmara ve Karadeniz Bölgelerinde yetiştirilmektedir. Ülkemiz çeltik tarımına uygun yapıya sahip olmamıza rağmen yeterli üretim gerçekleştirilemediğinden pirinç ithal edilmektedir. Pirinç koruyucu bir kabuk içerisinde olup, hasat edilen pirincin %18-20' sini kabuğu oluşturur. Pirinç kabuğu %20 oranlarında silisyum dioksit (SiO₂)

içerir. Kabukta selüloz, hemiselüloz ve ham lif olmak üzere önemli karbonhidratlar bulunmaktadır (Atukeren 2011).

2.4.3.1 Pirinç Kabuğu

Pirinç kabuğu (PK), pirinç üretiminde ortaya çıkan tarımsal bir yan üründür. Pirinç taneleri fabrikada kabuk ve saptan ayrılır, kabukların tanelerden ayrılması ile iki kabuk oluşur. Bunlardan birincisi; pirinç tanesinin etrafını saran, ince zar şeklinde, besleyici yönden zengin olan kepek, ikincisi ise; pirinç tanesinin dışındaki kabuktur. İçteki kabuğa göre serttir ve bu kısma ‘‘kapçık’’ ya da ‘‘kavuz’’ da denilmektedir. Kapçık silis ve karbon yönünden zengindir (Mazlum 1989). Resim 2.1’ de pirinç kabuğuna ait görsel yer almaktadır.



Resim 2.1 Pirinç kabuğu görseli.

Pirinç kabuğu yüzdesi, pirinç çeşidi, ekim alanı özellikleri, toprak verimliliği, hava şartları, sulama verimliliği vb. etkilere göre ülkeden ülkeye değişmektedir (Jittima 2009). Genel olarak kabuğun, pirinç ağırlığının yaklaşık %20’ si kadar olduğu kabul edilir. Pirinç, dünyada milyarlarca insanın ana besin kaynağıdır. Food and Agriculture Organization’ın verilerine göre (2013), 2011 yılında dünyada yaklaşık 722 milyon ton pirinç üretilmiş ve üretim sonucu bu miktarın yaklaşık %20’ si kadar pirinç kabuğu elde edilmiştir (Uçarkoşar 2013). Türkiye’de ise 2002 yılından bu yana her yıl pirinç üretimi, tüketimi ve ihracatı artmaktadır (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 2002-2010 yılları arası Türkiye çeltik üretim istatistikleri.

Yıl	Ekilen Alan (dekar)	Hasat Edilen Alan (dekar)	Üretim (ton)	Verim (kg/dekar)
2002	600000	598090	360000	602
2003	650000	650000	372000	572
2004	700000	699900	490000	700
2004	850000	849090	600000	707
2006	991000	990433	696000	703
2007	939000	937994	648000	691
2008	995000	994929	753325	757
2009	967541	964441	750000	778
2010	990000	989664	860000	869

PK, %50 selüloz, %25-30 lignin ve yaklaşık %15-20 silis içerir. Kimyasal içeriği yetiştirildiği bölgenin coğrafi yapısına, iklime, hasat zamanında kullanılan gübrenin içeriğine bağlıdır.

Havalı ortamda yakıldığında ağırlıkça %18-22 gibi bir oranda kül elde edilir. Kabuğun yapısındaki silis, kabukların dış çeperlerinde toplanmıştır. Pirinç kapçığı külü gözenekli yapısı ve büyük yüzey alanı nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan bir maddedir. Mısır ve Japonya gibi ülkelerde refrakter üretiminde hammadde olarak, hafif beton üretiminde hafif agrega olarak, çeltik üretiminde yalıtım malzemesi olarak, külü çimentoda puzolan malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır (Mazlum 1989). Yüksek oranda silis içeren PK, 500-700°C arasında yavaş yanarak ortaya amorf ve boşluklu yapıya sahip kül ortaya çıkarmaktadır (Neville 2000).

2.5 Atık Lastiklerin Pirolizi

Atık lastiklerin değerlendirilmesi konusunda birçok uygulama mevcuttur. Atık lastiklerin enerji üretimi amacıyla geri kazanım yöntemlerinden başlıcaları; güç santrallerinde (termik değerlendirme) kullanım, lastik üretim sürecinde kullanım ve çimento fırınlarında kullanımlarıdır (Gönüllü 2004). Atık lastiklerin hammadde olarak değerlendirilmesine yönelik olarak kullanılan piroliz yöntemi, atık lastiklerden yakıt ve petrokimyasal maddeler üretimine olanak tanıyan bir termokimyasal prosestir.

Depolanması zorluklara sebep olan atık lastikler, piroliz işlemiyle depolanması, saklanması ve taşınması kolay değerli yakıt ve kimyasallara dönüştürülür (Uzun ve Yaman 2014). Piroliz termal distilasyon olarak da adlandırılan, oksijensiz bir atmosferde ısı etkisiyle kimyasal bağların kırılması işlemidir (Wampler 2007). Piroliz, biyokütle ya da polimer gibi maddelerin oksijensiz ortamda genellikle 300-650°C aralığında belirli bekleme sürelerinde termokimyasal olarak bozundurulması işlemidir. Bu süreç sırasında büyük karmaşık hidrokarbon zincirleri kısmen küçük ve basit yapılara kırılarak gaz, sıvı ve char (katı) olmak üzere üç temel ürüne dönüşür. Sıvı ürün genelde pirolitik yağ olarak adlandırılmakta ve katran, ağır hidrokarbonlar ve sudan oluşur. Bu ürünlerin miktarları operasyon koşullarına göre belirlenmektedir. Sıvı ürünün amaçlandığı durumlarda yüksek ısıtma hızları ve kısa bekletme süreleri tercih edilir (Basu 2010).

Piroliz yöntemi piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaksiyon süresi, basınç, reaktör tipi ve katalizör gibi farklı parametreler tarafından kontrol edilebilen bir süreçtir.

Gerçekleşme koşullarına göre katı, sıvı ve gaz ürünlerden hangisinin üretileceği belirlenebilir. Her koşulda üç farklı ürünü de üretmek mümkündür ancak ürünlerin oranları ile verimleri sıcaklık, ısıtma hızı, süre gibi proses koşullarına göre farklılık göstermektedir. Piroliz işlemi bu koşullara göre farklı olarak sınıflandırılabilir. Karbonizasyon günlerce süren bekleme sürelerinde çok düşük ısıtma hızında gerçekleşen ve genellikle odun kömürü üretiminde kullanılan piroliz işlemidir. Geleneksel piroliz olarak da isimlendirilen yavaş piroliz yöntemi ucuz ve verimli bir tekniktir. Piroliz ürünleri olarak katı, sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır. Gaz ürün verimini yükseltmek için yüksek sıcaklıklar istenirken, sıvı ürün için daha düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir. Diğer taraftan hızlı piroliz işlemi çok yüksek sıcaklıklarda çok kısa reaksiyon süresinde sıvı ürün oluşturmak amacıyla kullanılan ileri bir teknolojidir (Bulushev and Ross 2011).

Atık lastiği oluşturan kauçuk aralarındaki kovalent çift bağ ile birbirine bağlanmış olan karbon atomlarından oluşmaktadır. Piroliz sırasında gerçekleşen ısı etkisiyle ayrışma,

bağların kopmasına ve reaktifliği oldukça yüksek serbest radikallerin oluşmasına neden olur. Moleküller arasındaki bu serbest radikallerin reaksiyonları piroliz koşullarına göre değişmektedir. Ancak en genel şekliyle lastik pirolizi üç grupta incelenebilir: ön piroliz reaksiyonları (250-500°C), pirolitik buharların ikincil parçalanma reaksiyonları (600-800°C) ve daha yüksek sıcaklıklarda (750-1000°C) pirolitik karbon siyahının gazlaşma reaksiyonları meydana gelir. Atık lastikler yaklaşık olarak ağırlıkça %60 oranında kauçuk, %30 oranında karbon siyahı ve %10 oranında organik ve inorganik dolgu maddeleri içermektedir. Piroliz reaksiyonu sonrasında ağırlıkça yaklaşık %60 oranında uçucu madde ve %40 oranında karbon siyahı meydana gelir (Martinez *et al.* 2000). Uçucu ürünlerden yoğunlaştırılabilen fraksiyon yoğunlaştırucuya gönderilerek sıvı ürün halinde elde edilir. Atık lastiklerin pirolizi sırasında, farklı sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar Çizelge 2.6’ da sunulmaktadır (Uzun ve Yaman 2014).

Çizelge 2.6 Atık lastiklerin pirolizi sırasında farklı sıcaklıklardaki dönüşümler.

Sıcaklık (°C)	Olay
100-120	Mutlak kuruma
120-250	Deoksidasyon, desülfürleşme, bünye sularının ayrışması
250	Depolimerizasyon, hidrojen ve sülfürün parçalanması
340	Alifatik bileşiklerin bağlarının dağılması, bozunması, metan ve hidrokarbonların oluşması
380	Karbonlaşma ve zenginleşme aşaması
400	C-O ve C-N bileşiklerinin bağlarının parçalanması
400-420	Bütün maddelerin piroliz sıvısına ve katrana dönüşmesi
600	Bütün maddelerin ısıya dayanımlı maddelere kraklaşması
>600	Aromatların ve etilenlerin oluşması

2.5.1 Sabit Yataklı Reaktörlerde Atık Lastik Pirolizini Etkileyen Parametreler

2.5.1.1 Atık lastik kompozisyonu

Atık lastikler, farklı oranlarda doğal kauçuk ve sentetik kauçuk içermektedirler. Lastik bileşiminin önemli bölümünü kauçuklar oluşturduğundan, atık lastiğin ısıl ayrışma

sürecinin sıcaklık aralıkları büyük ölçüde kauçuk türüne bağlı olarak değişmektedir. Doğal ve sentetik kauçuk içerikleri, lastik türlerine göre farklılık göstermektedir. Çizelge 2.7' de binek araba lastiği ile kamyon lastiğinin kimyasal bileşimleri sunulmaktadır (Martinez *et al.* 2013).

Çizelge 2.7 Lastiklerin kimyasal kompozisyonu.

Bileşen	Binek araba lastiği (ağ.%)	Kamyon lastiği (ağ.%)
Doğal kauçuk	14	27
Sentetik kauçuk	27	14
Karbon siyahı	28	28
Çelik	14-15	14-15
Tekstil elyafı, dolgu maddeleri, hızlandırıcılar vb.	16-17	16-17

Çizelge 2.7' deki verilere göre, binek araba lastiklerinin kamyon lastiklerine göre daha düşük miktarda doğal kauçuk içerdiği görülmektedir. Atık lastiklerin termogravimetrik analizlerinin yapıldığı çalışmalarda, ilk önce doğal kauçuğun yaklaşık 380°C' de ısıl bozunmaya uğradığı, daha sonra 450°C civarında sentetik kauçuğun bozunduğu tespit edilmiştir (Yang and Roy 1996, Williams and Besler 1998). Kompozisyon, proses sıcaklıklarını etkilemesinin yanı sıra, ürünlerin bileşimini de etkileyen bir faktördür. Bileşiminde doğal kauçuk miktarı yüksek olan atık lastiklerin pirolizinden (kamyon lastiği) elde edilen sıvı ürünlerin aromatik içeriğinin, doğal kauçuk miktarı düşük olanlardan (binek araba lastiği) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Uçar vd. 2005, Murillo *et al.* 2006). Ayrıca, Buekens (1977) çalışmasında doğal kauçuk oranı yüksek olan kamyon lastiğinin pirolizinden üretilen katı ürün karbon siyahının kül miktarının; daha az doğal kauçuk içeren binek lastiğinin karbon siyahından daha düşük olduğunu tespit etmiştir (Murillo *et al.* 2006).

2.5.1.2 Sıcaklık

Atık lastik pirolizinde sıcaklık, ürünlerin verimini büyük ölçüde etkileyen bir parametredir. Literatürdeki birçok çalışmaya göre atık lastik ısı dönüşümünü 500°C dolaylarında tamamlamaktadır (Uçar vd. 2005, Mastral *et al.* 2000, Rodriguez *et al.* 2001). Daha düşük sıcaklıklarda, piroliz sonucu elde edilen karbon siyahının heterojen ve yapışkan kıvamlı olduğu ve temel lastik bileşenleri olan doğal ve sentetik kauçuğu

halen yapısında bulundurduğunu tespit edilmiştir (Mastral *et al.* 2000). Sabit yataklı reaktörlerde piroliz işleminde sıcaklık yükseldikçe gaz ürün verimi artmakta buna karşın sıvı ürün verimi azalmaktadır. Fernandez vd. (2012), yatay piroliz fırınında atık lastiği 5°C/dk ısıtma hızıyla farklı sıcaklıklarda (400, 550, 900°C) piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Çalışmalarında 400°C'deki katı ürün veriminin yaklaşık %60 seviyesinde en yüksek değerini aldığını tespit etmişlerdir. Sıcaklık 550°C'ye yükseldiğinde ise sıvı ve gaz ürünün veriminin arttığını, katı veriminin azaldığını gözlemlemişlerdir. 900°C'de ise katı, sıvı ve gaz ürün veriminde belirgin bir değişiklik tespit edilmemiştir (Fernandez *et al.* 2012). Williams vd. (1990) atık lastikleri azot atmosferinde sabit yataklı reaktörde farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarının kombinasyonlarında pirolize tabi tutmuşlardır (Williams *et al.* 1990). Piroliz sıcaklıkları 300-720°C arasında değişirken ısıtma hızı ise 5-80°C/dk aralığında çalışılmıştır. Bahsedilen çalışmada, yüksek sıcaklığın sıvı ürün verimini artırdığını gözlemlemişlerdir; 300°C'de %3 sıvı ürün verimi elde edilirken 720°C'de %54,8'lik sıvı verimi elde edilmiştir (Williams *et al.* 1990). Bu durumun uzun moleküler zincire sahip olan katının buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Atık lastiklerin sabit yataklı reaktörde pirolizinde, sıcaklığın 500°C'nin üzerine çıkmasının sıvı ürün verimini önemli ölçüde değiştirmedini tespit eden çalışmalar bulunmaktadır (Laresgoiti *et al.* 2004, Murillo *et al.* 2006). Laresgoiti vd. (2004), çalışmalarında sıvı ürün veriminin 500°C'de %38 iken 700°C'de %38,5 olduğunu gözlemlemişlerdir (Laresgoiti *et al.* 2004). Murillo vd. (2006) benzer şekilde 500°C'de %43'lük sıvı ürün verimi elde edilirken 600°C'de %45 sıvı verimi elde etmişlerdir (Murillo *et al.* 2006).

2.5.1.3 Isıtma hızı

Isıtma hızı, sıcaklık ile birlikte ürün verimliliğini etkilediği düşünülen bir parametredir. Literatürde, lastiklerin pirolizinde ısıtma hızının etkilerini inceleyen çalışmalar mevcuttur. Williams vd. (1990), sabit yataklı paslanmaz çelik reaktörde yaptıkları deneylerinde 300-720°C sıcaklık ve 1-80°C/dk ısıtma hızı aralığında farklı ısıtma hızlarında çalışmışlardır. Bu çalışmada her sıcaklık değeri için ısıtma hızının artmasının sıvı ürün verimini artırdığını tespit etmişlerdir. Bu davranışın, yüksek ısıtma hızlarında katı ürünün bozunmaya uğraması sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir (Williams *et al.*

1990). Gonzales vd. (2001) benzer şekilde sabit yataklı paslanmaz çelik reaktörde atık lastik pirolizini 600°C' de ve farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirmişlerdir. 5-20°C/dk ısıtma hızı aralığında çalışmışlar ve en yüksek sıvı ürün verimini 15°C/dk' da gözlemlemişlerdir (Gonzalez *et al.* 2001). Isıtma hızı ile sıvı ürün verimini ilişkilendiren bir diğer çalışmaya göre (Murillo *et al.* 2006). 500°C piroliz sıcaklığı altında atık lastik pirolizi gerçekleştirilmiş ve en yüksek sıvı ürün veriminin 25°C/dk' da elde edildiği tespit edilmiştir. Isıtma hızının daha da artırılması sıvı ürün verimini değiştirmemiştir. Buna karşın artan ısıtma hızının sıvı ürün verimini düşürdüğü ve gaz ürün verimini artırdığını ifade eden çalışmalar da mevcuttur (Banar *et al.* 2012, Leung *et al.* 2002).

Literatürdeki bu çalışmalar değerlendirildiğinde artan ısıtma hızının sıvı ürün verimini genellikle artırmakta olduğu ancak diğer parametrelerle birlikte beraber bir optimum ısıtma hızının olduğu görülmektedir. Isıtma hızının yanında birlikte etkili olan diğer parametreler; çalışılan sıcaklık aralığı, seçilen ısıtma hızı aralığı, reaktör tipi ve boyutu olarak sayılabilir.

2.5.1.4 Atık lastik tane boyutu

Piroliz işlemi endotermik bir süreç olduğundan, sıcaklık profili pirolize uğrayan tanecığın etrafında oluşur. Taneciklerin etkin bir ısı aktarımı ile ısıtılıp bozundurulmasında ve dolayısıyla piroliz için harcanan enerjinin miktarında tane boyutunun etkisi önemlidir. Oyedun vd. (2012), çalışmalarında atık lastik tane boyutunun piroliz sırasında harcanan enerji üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmada, tane boyutu arttıkça gerekli enerji miktarının düştüğü fakat piroliz reaksiyonunun tamamlanma süresinin arttığını tespit etmişlerdir. Belirli bir ısıtma hızında çalışıldığında harcanan enerjinin minimum olmasını sağlayacak optimum tane boyutunun değiştiğini gözlemlemişlerdir. Dolayısıyla tane boyutunun ısıtma hızı ile birlikte etkin olduğu belirtilmektedir (Oyedun *et al.* 2012).

Başlıklar halinde irdelenen bu parametreler, piroliz ürünlerinin verimliliği açısından tek tek önemli oldukları kadar parametrelerin uygun kombinasyonunun tespit edilmesi de

büyük önem taşımaktadır.

2.5.1.5 Katalizör kullanımı

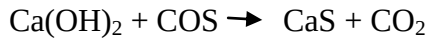
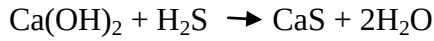
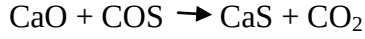
Biyokütle pirolizi ile biyo-yakıt üretimini hedefleyen literatür çalışmalarında karşılaşılan en büyük problemlerden birinin elde edilen yakıtın düşük kalitede olduğu belirtilmektedir. Piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı biyo-yagın yakıt kalitesini düşüren yüksek oksijen içeriği, su içeriği, yüksek yoğunluğu ve viskozitesi, asitliği, düşük ısı değeri ve petrol kaynaklı yakıtlarla uyumsuzluğu nedeniyle piroliz sonrası ekstra iyileştirme prosesi gerektirmektedir (Hong *et al.* 2008, Qi *et al.* 2007). Bu nedenle katalitik piroliz ile ilgili çalışmalar son yıllarda oldukça önem kazanmıştır.

Katalitik pirolizde hammadde tek bir proses ile biyoyagdan daha iyi nitelikte benzin ve mazot kalitesine yakın sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir. Katalizör olarak asidik ve bazik karbonatlar ve hidroksitler kullanılabilmektedir. Homojen katalizör olarak Lewis asitleri, metal oksitler vb. heterojen katalizör olarak ise alimüna-silika zeolitler, FCC katalizörleri, alüminyumlu killer ve çok güncel olan Al-MCM-41 ve sentetik zeolit ZSM-5, Zeolit Y, Zeolit β birçok çalışmada kullanılmıştır (Taarning *et al.* 2011, Zhou *et al.* 2011, Marco *et al.* 2009).

Biyokütle ile benzer şekilde atık lastiklerin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün de kalitesinin artırılması gerekmektedir. Özellikle lastiğin bileşiminde bulunan kükürt, elde edilen sıvı ürünün ve katı ürünün kalitesini düşürmektedir (Rodriguez *et al.* 2001, Hongyun *et al.* 2014). Bu nedenle literatürde, sabit yataklı reaktörlerde katalizör ile atık lastik belirli oranlarda karıştırılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmesi üzerine çalışmalar yer almaktadır (Hongyun *et al.* 2014, Hooshmand *et al.* 2014, Aydın and İlkılıç, 2012).

Atık lastik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki kükürt içeriğini azaltmak amacıyla, İlkılıç ve Aydın (2011) katalizör olarak Ca(OH)_2 kullanmışlardır. Çalışmalarında, katalizör/hammadde oranını %5 ile %15 arasında değiştirmişlerdir. Sonuçlara göre, katalizör/hammadde oranı artarken kükürt miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Aydın ve İlkılıç (2012), %5 CaO kullanımının sıvı üründe kükürt

içeriğini azalttığını tespit etmişlerdir. Kükürt içeriğinin azalmasına neden olan tahmini reaksiyonlar şunlardır (Aydın and İlkılıç 2012):



Sıvı ürün içerisindeki kükürt içeriğini azaltmak amacıyla Hooshmand vd. (2014), sabit yataklı reaktörde atık lastik pirolizinde MgCl_2 ' ü katalizör olarak kullanmışlardır. Çalışmaları sonucunda MgCl_2 katalizörü kullanımıyla sıvı ürün içerisindeki kükürt miktarının azaldığını gözlemlemişlerdir (Hooshmand *et al.* 2014).

2.6 Literatür Araştırması

Hossain vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada lastik atıkları ile pirinç kabuğunun sabit yataklı reaktörde kopirölizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemine başlamadan önce hammaddelere ön analizler yapılmıştır. 450°C piroliz sıcaklığı ve azot gazı atmosferinde gerçekleştirilen piroliz işleminde kütlece %50 atık lastik-%50 pirinç kabuğu alınmıştır. Karışımındaki atık lastik miktarı azaldıkça gaz ve karbondioksit ürün verimliliği artmış, sıvı ürün veriminde ise azalma olduğu gözlenmiştir. Bu karışım oranında sıvı ürün verimi %52 olarak bulunmuştur. Bu hammadde ile yapılan kopiröliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin petrol yakıtlarına oranla daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Alvarez vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada atık lastik içindeki liflerin ayrılması için piroliz işleminden yararlanılmıştır. Deneyler 400°C, 550°C ve 900°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin kromatografik ve spektroskopik analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda liflerin ayrışması için daha

yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğu saptanmıştır.

Hooshmand vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada atık lastiklerin MgCl katalizörü varlığında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün verimini en üst düzeye çıkarmak amacıyla yapılan deneyler 407,3°C piroliz sıcaklığı, 30 dk piroliz süresi, 133,7 ml/dk argon gazı akış hızı, 12,5 mm parçacık boyutu ve ağırlıkça %11,5 katalizör ortamında yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen sıvı ürünün; viskozitesi 2,4 mm²/sn, yoğunluğu 47,847 kg/m³, parlama noktası 48°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca MgCl katalizör varlığında sıvı ürün kükürt miktarının ağırlıkça % 0,38 azaldığı saptanmıştır.

Zhang vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada atık lastiğin vakum altında pirolizi gerçekleştirilmiş ve bazik katkı maddelerinin (NaOH, Na₂CO₃) piroliz verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. 450°C ve 600°C arasında gerçekleştirilen piroliz işleminde en yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır (%48). Ancak piroliz ortamına ağırlıkça %3 NaOH eklendiğinde 480°C piroliz sıcaklığında sıvı ürün veriminin %50 olduğu belirlenmiştir. Deneylerde bir başka katkı maddesi olan Na₂CO₃ piroliz işleminde herhangi bir etki yaratmamıştır. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünün (char) ticari karbon siyahı olarak kullanılabileceği saptanmış, fakat kül oranının karbon siyahından daha fazla olduğu (ağırlıkça %11,5' in üzerinde) sonucuna varılmıştır.

Pangaliyev (2014) yapmış olduğu çalışmada ömrünü tamamlamış atık lastikleri hammadde olarak kullanarak sabit yataklı reaktörde piroliz işlemlerini gerçekleştirmiştir. 300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarda yapılan piroliz deneylerinde azot gazı sürekli ve kesikli olarak uygulanmıştır. 600°C, 700°C ve 800°C değerlerinde ise gazlaştırma deneylerini farklı kuru hava ve saf oksijen ortamında (0,05 L/dk, 0,1 L/dk, 0,2 L/dk, 0,3 L/dk, 0,4 L/dk, 0,5 L/dk) uygulamıştır. Yapılan bu piroliz ve gazlaştırma işlemlerinin sonucunda 0,5 L/dk kuru hava ve 700-800°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmada en iyi sıvı verim değerine ulaşılmıştır. Ürünlere yapılan analizler sonucunda sıvı ürünün kaloriferik değeri 9117 kcal/m³, katı ürünün kaloriferik değeri 8710 kcal/kg olduğu belirlenmiştir.

Zhao ve Xie Li (2016) tarafından yapılan çalışmada pirinç kabuğu ve NaCl katalizörüne sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz deneyinde sıvı ürün verimi %53,81 iken, %3 NaCl katalizörü eklendiğinde sıvı ürün veriminin %57,61 değerine yükseldiği gözlenmiştir. NaCl katalizörünün organik asitler, esterler, ketonlar ve aldehitlerin boyutlarını ve yüzdelerini azaltırken, alkoller, fenoller ve furanların yüzdelerini artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca katalizör varlığında CO miktarının azaldığı, CO₂ ve H₂ miktarında artış olduğu saptanmıştır.

Biswas vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada pirinç kabuğu, buğday samanı, pirinç samanı ve mısır koçanı biyokütle kaynağı olarak belirlenmiş ve sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemi sonucunda, pirinç kabuğu, buğday samanı, pirinç samanı ve mısır koçanı için optimum sıcaklık ve sıvı ürün verimleri saptanmıştır (Pirinç kabuğu 450°C sıcaklıkta %38,1 sıvı ürün verimi, buğday samanı 400°C sıcaklıkta %36,7 sıvı ürün verimi, pirinç samanı 400°C sıcaklıkta %28,4 sıvı ürün verimi ve mısır koçanı 450°C sıcaklıkta %47,3 sıvı ürün verimi).

Öztürk Tophanecioğlu (2009) tarafından yapılan çalışmada tarım atığı olan mısır koçanı ve yulafın işlenmesi sonucu oluşan samanı biyokütle örneği olarak kullanılmıştır. Sabit yataklı ince borusal reaktörde farklı piroliz şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar; 600 °C sıcaklık, 200 cm³/ dak azot gazı akış hızı ve 700°C/dak ısıtma hızında optimum sıvı ürün verimine ulaşıldığını göstermiştir. Bu piroliz koşullarında elde edilen sıvı verimleri; mısır koçanı için %37,85, yulaf samanı için %34,38' dir. Elde edilen en iyi sıvı ürünler için yapılan elementel analizlerde yulaf samanı için H/C oranının %1,5 ve mısır koçanı için bu oranın %1,56 olduğu gözlenmiştir. Bu değerlerin ham petrol H/C oranı aralığında olması önemli bir sonuç olarak belirlenmiştir. Yapılan bütün spektroskopik ve kromatografik analizler sonucunda bu iki biyokütlenin kimyasal hammadde ve sıvı yakıt olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

Taşar ve Duranay (2012) yapmış oldukları çalışmada mobilya üretim prosesindeki toz tutuculardan aldıkları atık tozları biyokütle örneği olarak belirlemişlerdir. Sabit yataklı

piroliz reaktöründe gerçekleştirilen deneylerde pelet büyüklüğünün ve azot gazı akış hızının piroliz verimlerine etkisi araştırılmıştır. Azot gazı akış hızının katı ürün verimine önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 10 ml/dak azot gazı akış hızında %54,63, en yüksek gaz ürün verimi ise 100 ml/dak azot gazı akış hızında %35,07 olarak bulunmuştur. 4 farklı pelet boyutunda yapılan pirolizler sonucunda, peletlemenin piroliz verimlerinde etkili olmadığını sonucuna varılmıştır.

Altunbaş (2015) yapmış olduğu çalışmada pelemir bitkisinin sabit yataklı reaktörde farklı piroliz şartlarındaki deneylerini gerçekleştirmiştir. 0,4-0,75 mm parçacık boyutundaki biyokütlelerle yapılan deneylerde, 550°C piroliz sıcaklığı ve 100 cm³/dk azot gazı akış hızında optimum şartlara ulaşılmıştır. Bu şartlarda katı ürün verimi, %70,5, sıvı ürün verimi %29,5 ve gaz ürün verimi %5,7 olarak bulunmuş ve istenilen değerlere ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünün çeşitli spektroskopik ve kromatografik analizleri yapılarak günümüz enerji kaynaklarına alternatif bir enerji kaynağı olabileceği saptanmıştır. Ancak benzer çalışmalar göz önüne alındığında, sıvı ürün veriminin diğer çalışmalardaki sıvı ürün verimlerinden daha az olduğu sonucuna varılmıştır.

Poyraz (2012) yapmış olduğu çalışmada ülkemizde önemli bir tarım ürünü olan pamuk bitkisinin saplarını biyokütle olarak belirlemiştir. 1,33 mm parçacık boyutundaki ürünlerle borusal reaktörde piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. 5°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylerde farklı sıcaklık ve azot gazı akış hızları uygulanmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi 550°C sıcaklık ve 100 cm³/dk azot gazı akış hızında %26,0 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlere çeşitli analizler yapılmış ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olabileceği saptanmıştır.

Açıkgöz ve Koçkar (2003) tarafından yapılan çalışmada üç farklı reaktör kullanılarak keten tohumunun yavaş, hızlı ve flash pirolizi gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık, ısıtma hızı, gaz akış hızı ve parçacık boyutlarında deneyler yapılarak piroliz ürün verimleri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en iyi sıvı verimi; 550°C piroliz sıcaklığı ve 100 cm³/dk azot gazı akış hızında elde edilmiştir. Değişen piroliz yöntemleri göz önüne alındığında sıvı ürün verimi yavaş pirolizde %46, hızlı pirolizde %59, flash pirolizde ise %69 olarak bulunmuştur.

Angın ve Şensöz (2006) tarafından yapılan çalışmada yağı alındıktan sonra sadece hayvan yemi olarak kullanılan aspir tohumu biyokütle olarak seçilmiş ve piroliz yöntemi kullanılarak enerji geri dönüşümü amaçlanmıştır. 500°C sıcaklık ve 50°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylerde farklı azot gazı akış hızında ürün verimlerindeki değişimler araştırılmıştır. 100 cm³/dk azot gazında en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Bu ürüne yapılan spektroskopik ve kromatografik analizler sonucunda H/C oranının 1,33 olduğu ve ham petrole yakın bir değer olduğu saptanmıştır. Isıl değeri ise 36 MJ/kg bulunarak kömüre oldukça yakın bir değer olduğu belirlenmiştir. Bu analizler göz önüne alındığında alternatif bir enerji kaynağı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Demiral ve Çemrek Kul (2015) tarafından yapılan çalışmada kestane kabuğu biyokütle kaynağı olarak belirlenmiş ve sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Farklı piroliz koşullarında işlemler gerçekleştirilerek bu şartların ürün verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Piroliz işlemleri sonunda en yüksek sıvı ürün verimine 50 °C/dk ısıtma hızı, 400 °C sıcaklık ve 150 cm³/dk azot gazı ortamında ulaşılmıştır (%18,70). Sıvı ürüne yapılan elementel analizde H/C oranının 1,37 olduğu ve ham petrole yakın bir değer olduğu gözlenmiştir. Elde edilen en yüksek verimli sıvı ürüne yapılan sütun kromatografisi sonucunda aromatik ve alifatik alt fraksiyonların toplamının %68,08 olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda kimyasal üretim için uygun bir hammadde olabileceği belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

Araştırmada kullanılan hammaddelerden atık lastik Konya Selçuk Kauçuk ve Plastik Ltd.Şti.' den, pirinç kabuğu ise Edirne Erdoğanlar Gıda Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.' den temin edilmiştir. Kopyoliz işlemleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği laboratuvarı imkânlarından faydalanılmıştır.

Çalışmada kullanılan ekipmanlar aşağıda yer almaktadır.

1. Muhtelif Cam ve Porselen Laboratuvar Malzemeleri
2. Evaporatör (Heidolph Rotary)
3. Elektronik Hassas Terazi (OHAUS)
4. Fırın (PROTHERM/PLF 110/8)
5. Desikatör
6. Etüv (JEIO TECH/OF-11E)
7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/ZEISS LS10)
8. Elek Seti (Zara)
9. Termogravimetrik Analiz Cihazı (Linseis Thermowaage L 81)
10. Gaz Kromatografisi Cihazı (Agilent HP-5MS)
11. Piroliz Reaktörü (Defne Mühendislik)
12. Kalorimetre bombası (Ika Werke)
13. Kükürt analiz cihazı (XOS-Sindie OTG)
14. SEM (EVO LS10)

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler aşağıda yer almaktadır.

- a. n- hekzan (Teknik)
- b. Etil alkol (Teknik)

- c. NaOH (Merck)
- d. H₂SO₄ (Merck)
- e. Na₂SO₄ (Merck)
- f. CH₂Cl₂ (Merck)

3.1 Hammaddelerin Özellikleri

Piroliz deneyleri öncesinde, atık lastik ve pirinç kabuğunun özelliklerini belirlemeye yönelik analizler gerçekleştirilmiştir. Pirinç kabuğu için kül, nem, uçucu madde, sabit karbon, yağ, selüloz, lignin, SEM ve EDX analizleri yapılırken atık lastik için kül, uçucu madde, sabit karbon, kükürt, SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 Hammaddelerin Elek Analizi

Hammaddelerin elek analizi yapılarak tane boyut dağılımları incelenmiştir. Analiz Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında yer alan Zara marka elek seti kullanılarak yapılmıştır. Pirinç kabuğu tane boyutu $D_p > 1,6$ mm atık lastik tane boyutu ise $0,850 \text{ mm} < D_p < 1,6$ mm olarak belirlenmiştir.

3.1.2 Hammaddelerin Nem Miktarı Tayini

Hammaddelerin nem tayini, nem tayin cihazı (MX-50) kullanılarak tespit edilmiştir.

3.1.3 Hammaddelerin Kül Miktarı Tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C' deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, ~ 2 g tartılarak ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulmuş, üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105°C' ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam

edilmiştir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze ve kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Fırın sıcaklığı, pirinç kabuğu kül analizi için 580-600°C ve atık lastik kül analizi için 775-800°C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmıştır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84 ve ASTM D 482-03).

$$K\ddot{u}l (\%) = (g_1/g_2) \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

3.1.4 Hammaddelerin Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C’ deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulup tartım yapılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897-82 ve ASTM D 3175-11).

$$U\check{c}ucu\ madde\ miktarı(\%) = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)
 M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

3.1.5 Hammaddelerin Sabit Karbon Tayini

Hammaddelerin nem, kül ve uçucu madde miktarları tespit edilerek aşağıda verilen eşitlik kullanılarak sabit karbon yüzdesi bulundu.

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (3.3)$$

3.1.6 Pirinç Kabuğu Yağ Miktarı Tayini

Pirolizi yapılacak pirinç kabuğunun yağ miktarları tespiti için ilk olarak hammaddeler mekanik öğütücüde öğütülerek 10 gram numune tartıldı. Numune kartuş içine yerleştirildi. Çözücü olarak gerekli miktarda n-hekzan (teknik) koyuldu. Ekstraksiyon işlemi yaklaşık dört saat sürdü. Ekstraksiyon işlemi sonrasında balonda biriken çözücü ve yağ karışımı alınarak evaporatör ile çözücü uzaklaştırıldı. Numunedeki yağ miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (Analitik Metod).

$$\text{Yağ miktarı} = \frac{m_1 \times 100}{m_0} \quad (3.4)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücünden uzaklaştırılmış yağ miktarı (g)

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)

3.1.7 Pirinç Kabuğu Selüloz Miktar Tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 mL 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0,255 N H_2SO_4 ile

yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, $550\pm 15^{\circ}\text{C}$ de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (TS 4966).

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_0] \times 100 \quad (3.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

3.1.8 Pirinç Kabuğu Lignin Miktarı Tayini

Nem oranı bilinen hammaddeden 1 gram tartılarak %95' lik etil alkol ile 4 saat muamele edildi. Ardından alkol-benzen (alkol oranı 1/2) karışımı ile 6-8 saat aralığında özütlendikten sonra 50 mL alkol ile yıkama işlemi yapıp behere koyuldu. Behere 400 mL sıcak su ilave ederek 100°C ' daki sıcak su banyosunda 3 saat bekletildi. Bekleme işlemi sonlandıktan sonra ilk olarak 100 mL sıcak su ile ardından 50 mL alkolle yıkama işlemi yapılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Manyetik karıştırıcıda kuruyan numuneye %72'lik 15 mL soğuk H_2SO_4 eklenerek 2 saat boyunca karıştırıldı. 1L'lik balona 560 mL saf su ve numune koyularak 4 saat boyunca kaynama işlemi gerçekleştirildi. Kaynama işlemi sonunda süzülde ve 500 mL sıcak su ile yıkanıp sabit tartıma getirilmiş kroze konularak 105°C ' de sabit tartıma gelinceye kadar kurumaya bırakıldı. Sabit tartıma gelen kroze tartılarak lignin miktarı tespit edildi (ASTM D 1106-96).

3.1.9 Atık Lastik Kükürt Miktar Tayini

Atık Lastik kükürt analizleri TUAM' da bulunan Met marka Multilab model cihazda IR adsorpsiyon prensibi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2 Hammaddelerin SEM ve EDX Analizleri

Adaçal Endüstriyel Mineraller San.Ltd.Şti ArGe merkezindeki ZEISS marka EVO LS10 model SEM cihazı kullanılarak kurutulan hammaddelerin yüzey yapısı ve içeriğindeki elementel bileşimi belirlemek için SEM ve EDX analizleri yapıldı.

3.3 Hammaddelerin Termogravimetrik Analizleri

Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarındaki Linseis Thermowaage L 81 cihazı ile hammaddelerin termal davranışları ve bozunma sıcaklıkları belirlendi. Hammaddelerin TG ve DTA verileri incelendi.

3.4 Piroliz İşlemi

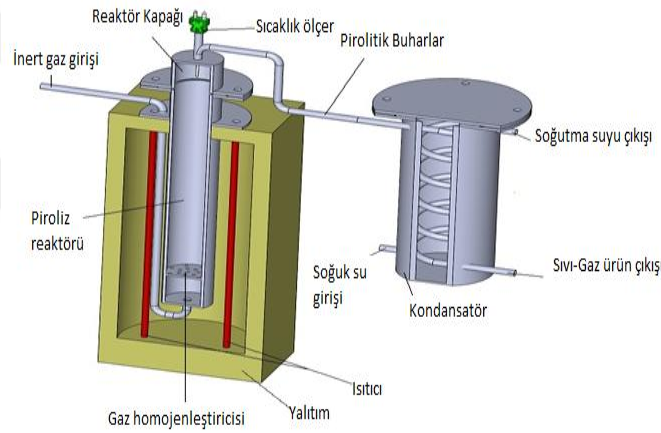
Hammaddelerin pirolizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda yer alan piroliz reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör sistemi ve bileşenleri Resim 3.1'de gösterilmektedir. Isı yalıtımı amacıyla kullanılan dış yalıtım kutusu içerisinde dik pozisyonda durmakta olan sabit yataklı reaktör 50 cm uzunluğunda, 5 cm çapındadır ve 3 mm et kalınlığına sahiptir.



Resim 3.1 Piroliz reaktör ünitesi

Kontrol paneli kullanılarak istenilen parametreler ayarlanarak kontrollü bir piroliz

rejimi uygulanabilmektedir. İstenilen sıcaklık, ısıtma hızı ve bekleme süresi değerleri ayarlanarak piroliz ısıtma eğrisi oluşturulabilmektedir. Sabit yataklı reaktör içerisinde inert atmosfer sağlamak amacıyla N_2 gazı akışı sağlanmaktadır. N_2 gazı, reaktörün üst kısmında yer alan borunun koruyucu kutu içerisinde alt tarafa kıvrılması yoluyla reaktörün alt kısmından beslenmektedir. Reaktörün en alt kısmında gözenekli gaz homojenizatörü bulunmaktadır. Gözenekli homojenizatör üzerine ısıya dayanıklı cam yünü koyularak sabit yatak oluşturulur. Sabit yatak üzerine atık lastik koyulur. Sabit yatağı geçen N_2 gazı, piroliz süresince atık malzeme ile temas halinde bulunmaktadır. N_2 gazının bir diğer rolü de sürükleyici gaz oluşudur. Piroliz reaksiyonları sırasında açığa çıkan gazlar, N_2 gazı beraberinde yoğunlaştırıcıya doğru sürüklenir. Reaktörün çizimi ve yoğunlaştırıcı ile bağlantısı Şekil 3.1' de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Piroliz reaktörünün şematik gösterimi.

3.4.1 Piroliz deneylerinin yapılışı

Kütlece farklı yüzdelerde atık lastik ve pirinç kabuğu karışımı tartıldı. Reaktörün haznesine yaklaşık 10-15 g cam yünü konularak reaktöre yerleştirildi ve hazne içerisine tartımı alınan numune konuldu. Reaktörün ekipman ve teçhizatının bağlantıları tamamen yapıldı (Boru bağlantısı, yoğunlaştırıcı su vanası, sürükleyici gaz akış hızı ayarı, termocouple, elektrik bağlantısı). Reaktörün güç ve ısıtma düğmeleri açılarak deney koşulları ayarlandı. Deneyler 450°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1 L/dk azot gazı ortamında gerçekleştirildi. Reaktörün çalışma şartları tekrar kontrol edilerek deney

başlatıldı. Reaksiyon bittikten sonra reaktörün 100-150°C dolaylarına soğuması için beklendi. Reaktörün yoğunlaştırıcı ile bağlantısını sağlayan boru sökölerek diklorometan ile yıkandı; sıvı ürün reaktörden alındı. Yoğunlaştırıcı girişine takılan ilave borudan diklorometan doldurularak yoğunlaştırıcı içindeki sıvı ürünün alınması sağlandı. Boru ve yoğunlaştırıcı bölümden alınan sıvı ürün adi süzgeç kağıdı kullanılarak süzölür; içerisindeki tortulardan ayrıştırıldı. Süzölün sıvı ürün diklorometan karışımından, sıvı ürünü almak için Resim 3.2' de gösterilen döner buharlaştırıcı kullanılarak diklorometanın-sıvı ürün karışımı distilasyon işlemi gerçekleştirildi ve sıvı ürün ayrıldı. Evaporasyon işlemi; 50°C sıcaklık, 165 rpm hız ve 35 dk süre ile yapıldı. Ayrılan sıvı ürünün tartımı yapılarak sıvı ürün verimi hesaplandı (Eşitlik 3.6). Reaktör haznesinde kalan katı ürün (char) alınıp tartılarak katı ürün verimi hesaplandı (Eşitlik 3.7). Sıvı ürün verimi ve katı ürün verimleri hesaplandıktan sonra kütle denkliğinden gaz ürün verimi de hesaplandı (Eşitlik 3.8). Piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ve katı ürün sırasıyla Resim 3.3 ve Resim 3.4' de verilmiştir.

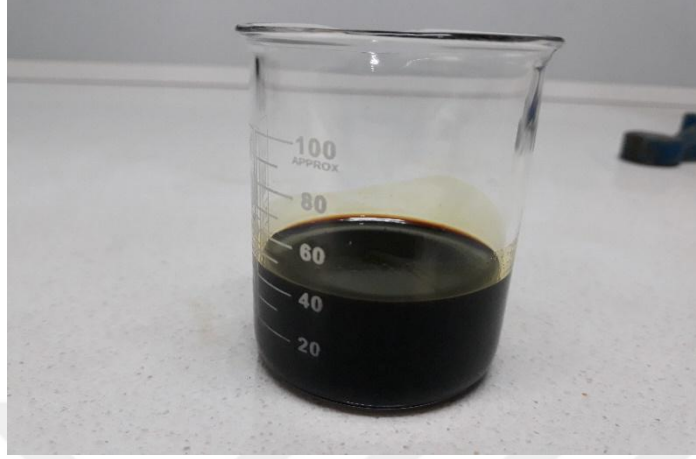


Resim 3.2 Evaporatör.

$$\text{Sıvı Ürün Verimi}(\%S) = \frac{\text{Sıvı ürün miktarı}}{\text{Numune miktarı}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\text{Katı Ürün Verimi}(\%K) = \frac{\text{Katı ürün miktarı}}{\text{Numune miktarı}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{Gaz ürün verimi (\%)} = 100 - (\%S + \%K) \quad (3.8)$$



Resim 3.3 Sıvı ürüne ait görsel.



Resim 3.4 Katı ürüne ait görsel.

3.5 Sıvı Ürüne Uygulanan Analizler

Piroliz işlemleri sonucu elde edilen biyoyağların yapılarının incelenmesi için GC-MS cihazı ve kalorimetre bombası kullanılmıştır.

3.5.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Yağdaki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için piroliz sıvı ürünlerin gaz kromatografisi analizi ODTÜ Petrol Araştırma Merkez laboratuvarında yapıldı. Analizin yapıldığı cihazın özellikleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1 GC-MS Cihaz Özellikleri.

Cihaz	Agilent HP-5MS	
GC koşulları		
Kolon sıcaklığı	45 °C	
Enjeksiyon modu	Splitless	
Enjeksiyon sıcaklığı	250 °C	
Akış kontrol modu	Basınç	
Kolon akışı	1.03 mL/dk	
Taşıyıcı gaz	He 99.99% saflıkta	
Kolon sıcaklık koşulları		
Hız	Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (dk)
	45	4
3	280	30

3.5.2 Sıvı Ürünün Kalorimetrik Analizi

Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında yer alan IKA WERKE markalı kalorimetre bombası kullanılarak biyoyağın kaloriferik değeri tespit edildi.

3.5.3 Sıvı Ürün Kükürt Analizi

Sıvı ürünün kükürt analizi XOS-Sindie OTG markalı cihazla, 45°C sıcaklık ve 1 torr basınç altında gerçekleştirilmiştir. (ASTM D7039-15a)

4. BULGULAR

Bu araştırmada atık lastik içine ağırlıkça %5-75 aralığında farklı yüzdelerde pirinç kabuğu eklenerek karışımlar oluşturulmuş ve bu karışımların kopyolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz verimine etki eden sıcaklık, ısıtma hızı ve piroliz ortamı değerleri sabit tutulmuştur. Deneylerden önce atık lastik ve pirinç kabuğu için n analizler yapılmıştır. Karışımların piroliz deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin verimlerinde, kalorifik değerlerinde ve kükürt miktarındaki değişimler incelenmiştir.

4.1 Hammaddelerin Analizleri

4.1.1 Atık Lastik n Analiz Sonuçları

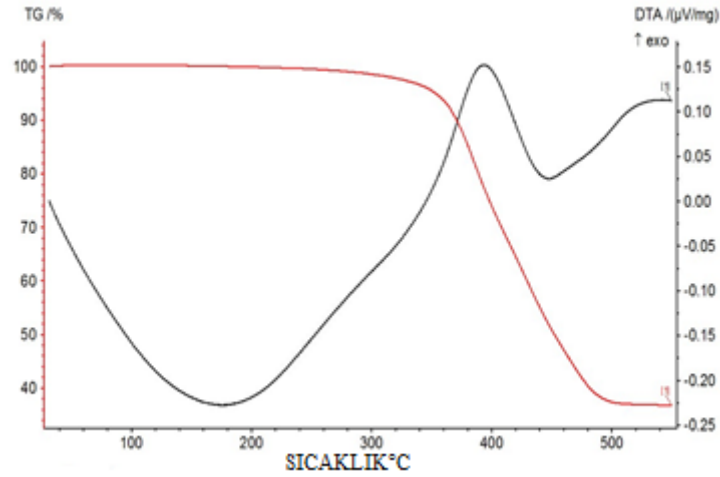
Atık lastik için yapılan nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kükürt miktar analizleri izelge 4.1' de yer almaktadır.

Çizelge 4.1 Atık Lastik n Analiz Sonuçları.

Yapılan n Analiz	Ağırlıkça(%)
Nem	0,24
Kül	8,66
Uçucu Madde	62,63
Sabit Karbon	28,47
Kükürt	2,6

4.1.2 Atık Lastik Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Atık lastiğin ısıl işlem sırasındaki bozunma davranışını incelemek amacıyla, termogravimetrik analizi yapılmıştır. Analiz sonucu şekil 4.1' de sunulmaktadır.



Şekil 4.1 Atık lastiğe ait TG ve DTG analiz eğrileri.

Atık lastiğe ait TG eğrisi, 250-500°C aralığında bir ısıl ayrışmanın olduğunu göstermektedir. DTG eğrisi ise 3 ayrı bozunma bölgesi olduğunu göstermektedir. 240-300°C aralığında görülen ilk bölge, yağlar ve stearik asitler gibi katkı maddelerinin yapıdan uzaklaşmasıyla ortaya çıkmaktadır. 380-400°C civarında net bir pik ile gözlemlenen ikinci bölgenin, doğal kauçuğun ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 450-500°C aralığında görülen son bölge ise, stiren-bütadien ve bütadien kauçuklarının ayrışmasına dayandırılmaktadır. TGA analizlerinin sonuçları temel alınarak, piroliz deneyleri 450°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

4.1.3 Pirinç Kabuğu Ön Analiz Sonuçları

Pirinç kabuğu için yapılan nem, kül, uçucu madde, yağ, lignin, selüloz ve sabit karbon miktar analizleri Çizelge 4.2’ de yer almaktadır.

Çizelge 4.2 Pirinç Kabuğu Ön Analiz Sonuçları.

Birim	Nem	Kül	Uçucu Madde	Yağ	Lignin	Selüloz	Sabit karbon
%	8,17	17,5	60,78	12,6	30,6	43,64	13,55

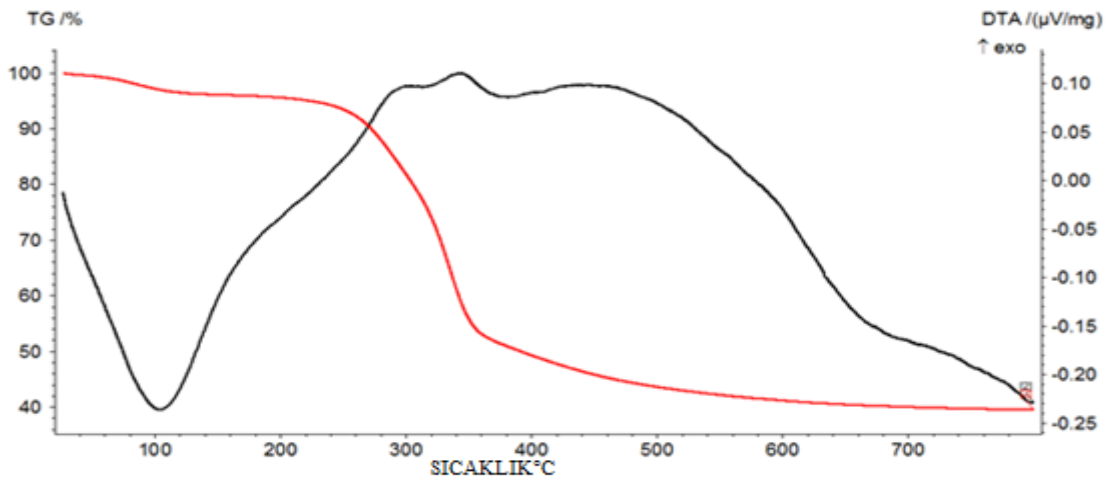
4.1.4 Piri Kabuğu Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir numunenin kütle kaybını ölçmek ve piroliz sırasında organik materyallerin termal davranış ve ayrışma kinetiklerini incelemek için kullanılır.

TGA sonuçlarına dayanarak, biyokütlenin pirolizi genel olarak üç ana aşamada gerçekleşir (Hassan *et al.* 2016):

1. Birinci aşama 200°C' nin altında gerçekleşir. Bu aşamada, karbon dioksit, karbon monoksit ve su biyopolimer matristen uzaklaştırılır.
2. İkinci aşamada ayrışma 475°C ila 655°C arasında gerçekleşir.
3. nc aşamada ise 600°C' yi aşan sıcaklıklarda bozunma tepkimesinde azalma gerçekleşir.
4. Selüloz ve hemiselülozların ayrışması ikinci aşamada, lignin ayrışması ise 455°C-1175°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir.

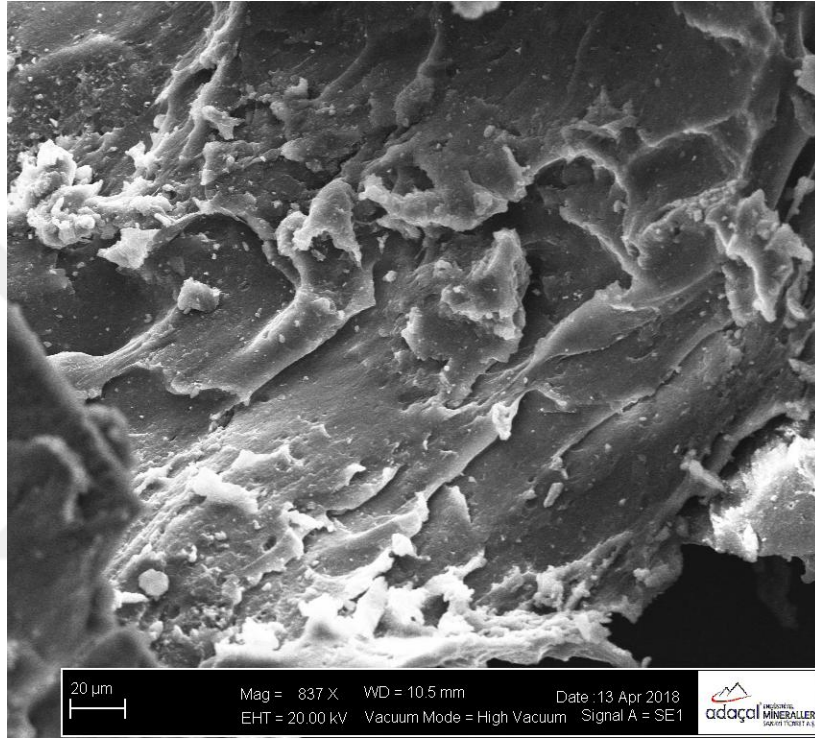
Piri kabuğunun termal bozunması sonucu oluşan ağırlık kaybı %60'dır. Biyoktlenlerin TG ve DTA verileri şekil 4.2' de gösterilmektedir.



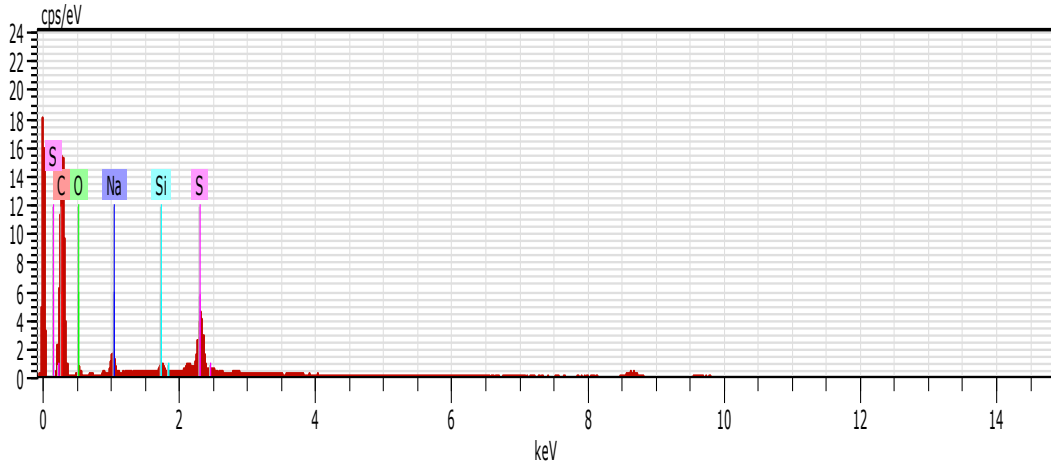
şekil 4.2 Piri kabuğuna ait TG ve DTA analiz eğrileri.

4.1.5 Hammaddelere Ait SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları

Araştırmada kullanılan atık lastik yüzey yapısının belirlenmesi ve elementel bileşiminin incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) 837 kat büyütülerek elektron görüntüsü alınmıştır (Resim 4.1). Görüntü üzerindeki bir noktadan EDX analizi gerçekleştirilerek element içeriği belirlenmiştir (Şekil 4.3).



Resim 4.1 Atık lastiğe ait SEM görüntüsü.



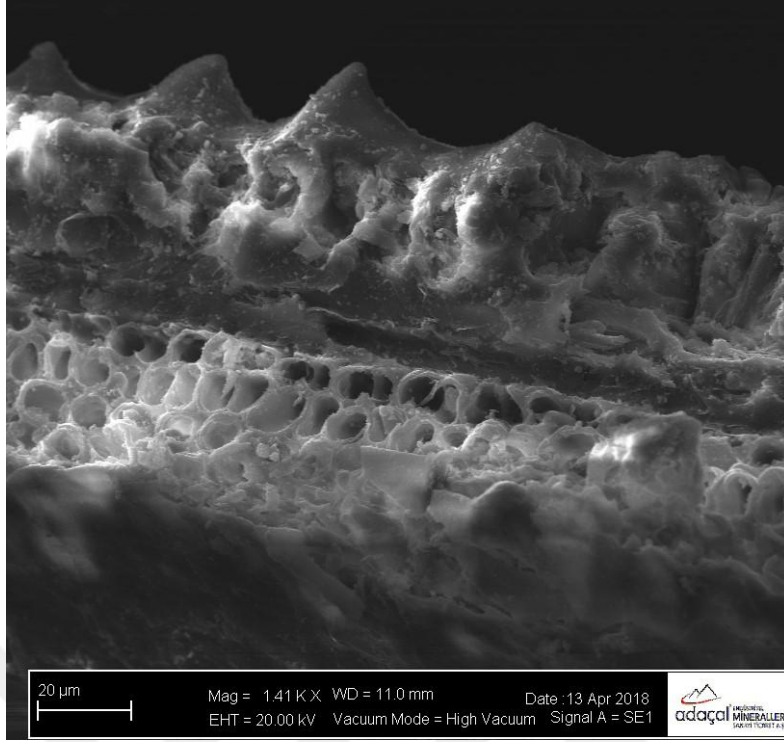
Şekil 4.3 Atık lastiğe ait EDX sonuçları.

Çizelge 4.3 Atık lastiğe ait EDX sonuçları.

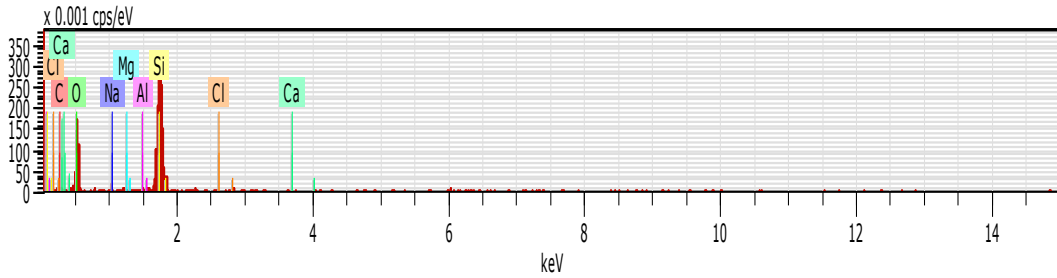
Element	Bileşim (%)
C	83,93
S	7,44
O	6,77
Na	1,62
Si	0,34

Atık lastiklerin SEM görüntülerinde öğütme sırasında meydana gelen kesikli yapı dikkati çekmektedir. Bu görüntü ile yapılan EDX analizinde ise %83,93 oranında karbon ve %7,44 oranında kükürt içeriği olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.3).

Atık lastik içerisine konulan pirinç Kabuğu için de 1.41×10^3 kat büyütme yapılarak SEM görüntüsü alınmıştır (Resim 4.2). Görüntü üzerinde bir noktadan EDX analizi gerçekleştirilerek element içeriği belirlenmiştir (Şekil 4.4).



Resim 4.2 Pirinç kabuğuna ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.4 Pirinç kabuğuna ait EDX sonuçları.

Çizelge 4.4 Pirinç kabuğuna ait EDX sonuçları.

Element	Bileşim (%)
O	50,51
Si	38,93
C	8,33
Na	1,07
Ca	0,56
Al	0,47
Mg	0,13

Pirinç kabuğu SEM görüntüsünde öğütmeye bağlı kesikli yapı ve düzenli sıralanmış küçük boşluklar dikkati çekmektedir. Bu boşluklu yapıların piroliz sırasındaki gaz

ürünleri tutarak ürün verimlerinde olumlu etki yaratacağı düşünülmektedir.

EDX analizinde oksijen (50,51) ve silisyum (38,93) miktarlarının yüksek olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.4). Silisyum miktarının yüksek olması piroliz işlemi sırasında katalizör etki yaratabileceği düşüncesini geliştirmiştir.

4.2 Piroliz Deneyleri Sonuçları

4.2.1 Birinci Seri Deney Sonuçları

Piroliz reaktörü içerisine ağırlıkça farklı yüzdelerde hazırlanmış atık lastik-pirinç kabuğu karışımları konuldu. İlk olarak %100 atık lastikle piroliz deneylerine başlandı. Daha sonra atık lastik içine ağırlıkça %25, %50 ve %75 pirinç kabuğu konularak birinci seri deneyler yapıldı. Bütün deneyler ikişer kez tekrarlanarak gerçekleştirildi. Bu deneylerin ürünleri iki deneyin ortalaması alınarak hesaplandı (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 Piroliz sonrası elde edilen ürün verimleri (%0-%75 pirinç kabuğu).

Hammadde	Katı	Sıvı	Sulu	Gaz
Karışım	(Char)	(Biyoyağ)	Faz	(%)
Oranları (%)	(%)	(%)	(%)	
100 g lastik	40,12	37,35	0	22,53
75 g lastik-25 g pirinç	39,21	34,22	3,61	22,96
50 g lastik-50 g pirinç	38,95	31,75	6,19	23,06
25 g lastik-75 g pirinç	38,82	25,34	12,16	23,68

Pirinç kabuğu yüzdesinin karışım içinde artmasıyla sulu fazda bir artış gözlenmiştir. Sulu fazdaki bu artış pirinç kabuğunun bitkisel bir hammadde olmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılan bu deneylerin sıvı ürünlerine kalorifik analiz uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Sıvı ürüne ait kalorifik analiz sonuçları (%0-%75 pirinç kabuğu).

Hammadde Karışım Oranları (%)	Kalorifik Değer (MJ/kg)
100 g lastik	38,85
75 g lastik-25 g pirinç	39,17
50 g lastik-50 g pirinç	37,69
25 g lastik-75 g pirinç	33,12

Yapılan bu analiz sonucunda %100 atık lastikle yapılan piroliz deneyinde kalorifik değer 38,85 MJ/kg olarak bulunmuştur. Karışım içerisinde ağırlıkça pirinç kabuğunun %25, %50 ve %75 olduğu piroliz deneylerinde ise kalorifik değerler sırasıyla 39,17 MJ/kg, 37,69 MJ/kg, 33,12 MJ/kg olarak bulunmuştur. Karışımında ağırlıkça %25 pirinç kabuğu varlığında kalorifik değerde bir artış gözlemlenirken, %50 pirinç kabuğu olduğu durumda düşüş dikkati çekmiştir.

Bu deneylerin sıvı ürünlerine kükürt analizi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Sıvı ürünlere ait kükürt analiz sonuçları (%0-%75 pirinç kabuğu).

Hammadde Karışım Oranları (%)	Kükürt Miktarı (%)
100 g lastik	1,0011
75 g lastik-25 g pirinç	0,8907
50 g lastik-50 g pirinç	0,8352
25 g lastik-75 g pirinç	0,6973

Yapılan kükürt analizi sonucunda karışım içerisinde atık lastik miktarı azaldıkça kükürt miktarının da azaldığı gözlenmiştir.

4.2.2 İkinci Seri Deney Sonuçları

Birinci seri deney sonuçlarına bakıldığında ağırlıkça %25 pirinç kabuğu olan karışımın deneyindeki kalorifik değer diğerlerine göre yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Ayrıca bu deneyden sonra sulu fazdaki artış sıvı ürün veriminde düşüşe neden olmuştur.

Bu sonuçlar pirinç kabuğunun karışım içinde %5 ile %20 arasında daha iyi verimler elde edilebileceği düşüncesini geliştirmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak karışım içindeki pirinç miktarının ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 olduğu ikinci bir seri deney yapılmıştır. Birinci seri deneylerde olduğu gibi bu deneylerde ikişer tekrar yapıp ortalaması alınarak ürün verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 Piroлиз sonrası elde edilen ürün verimleri (%5-%20 pirinç kabuğu).

Hammadde	Katı	Sıvı	Sulu	Gaz
Karışım	(Char)	(Biyoyağ)	Faz	(%)
Oranları (%)	(%)	(%)	(%)	
95 g lastik-5 g pirinç	39,39	37,62	0,27	22,77
90 g lastik-10 g pirinç	39,45	38,96	0,7	20,89
85 g lastik-15 g pirinç	39,58	36,36	1,52	22,54
80 g lastik-20 g pirinç	39,35	35,5	2,96	22,19

Yapılan deneylerin sıvı ürünlerine kalorifik analiz uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.9’ da sunulmuştur.

Çizelge 4.9 Sıvı ürüne ait kalorifik analiz sonuçları (%5-%20 pirinç kabuğu).

Hammadde Karışım Oranları (%)	Kalorifik Değer (MJ/kg)
95 g lastik-5 g pirinç	38,54
90 g lastik-10 g pirinç	39,95
85 g lastik-15 g pirinç	39,92
80 g lastik-20 g pirinç	39,77

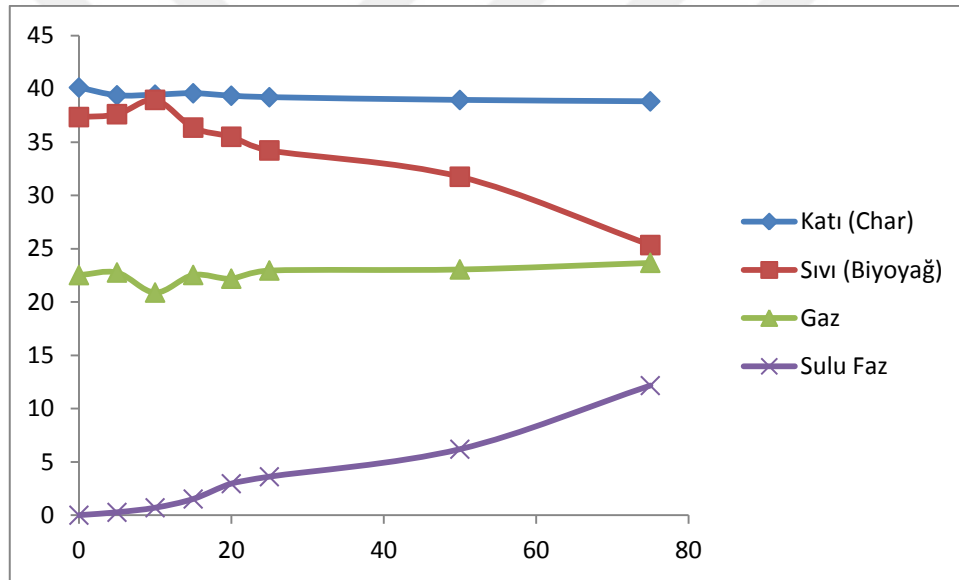
Bu deneylerin sıvı ürünlerine uygulanan kükürt analiz sonuçları Çizelge 4.10’ da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 Sıvı ürünlere ait kükürt analiz sonuçları (%5-%20 pirinç kabuğu).

Hammadde Karışım Oranları (%)	Kükürt Miktarı (%)
95 g lastik-5 g pirinç	1,0046
90 g lastik-10 g pirinç	0,9601
85 g lastik-15 g pirinç	0,9847
80 g lastik-20 g pirinç	0,9312

4.3 İki Deney Serisinin Sonuçlarının Karşılaştırılması

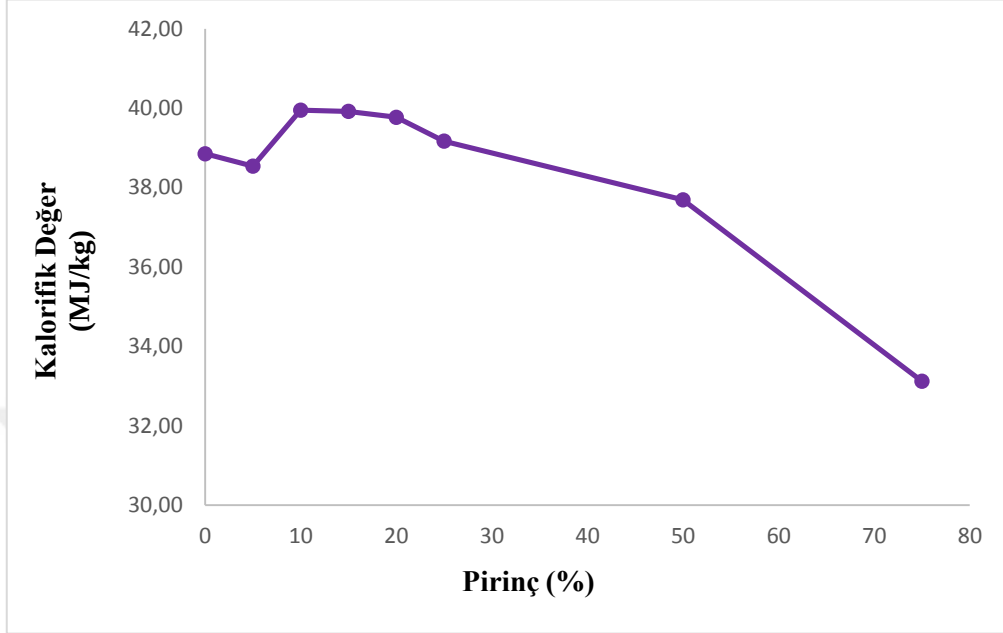
İki seri halinde yapılan piroliz deneyleri sonrası elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri Şekil 4.5’ deki grafikte verilmiştir.



Şekil 4.5 Piroliz sonrası elde edilen ürün verimleri.

Ağırlıkça %10 pirinç kabuğu varlığında %38,96 oranında sıvı ürün verimi elde edilmiş ve bu oranın %100 atık lastikle yapılan pirolizdeki sıvı ürün veriminden daha yüksek bir değer olduğu gözlenmiştir. Sıvı ürün veriminin en yüksek değere ulaştığı ağırlıkça %10 pirinç kabuğu deneyinde gaz ürün veriminde ise azalma olduğu belirlenmiştir. Piroliz deneyleri sonrasında katı ürün veriminde büyük bir değişim gözlenmemiştir. Pirinç kabuğu miktarı arttıkça sulu fazdaki artışın, bitkisel olan pirinç kabuğundan gelen sudan kaynaklandığı saptanmıştır.

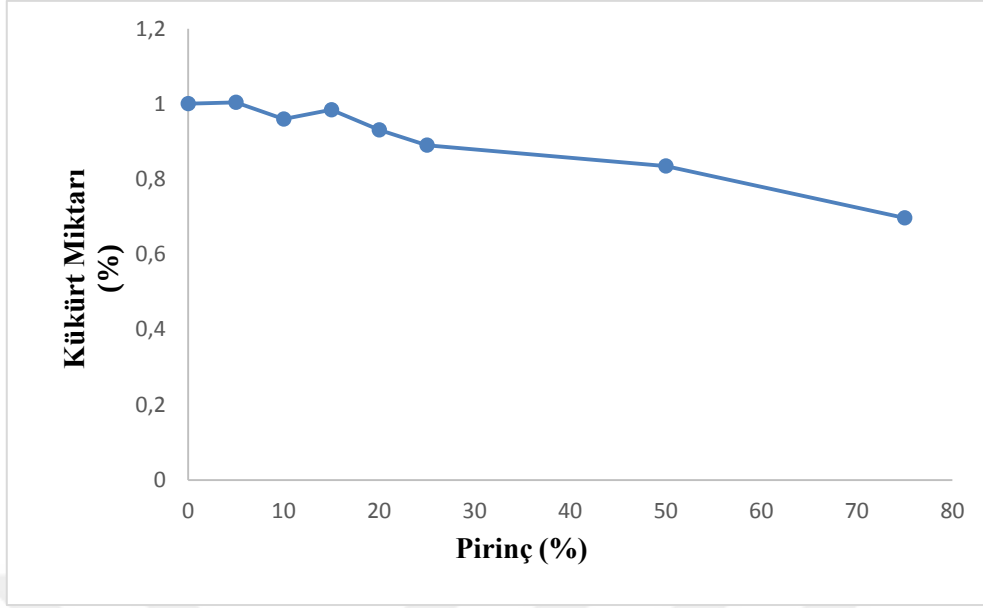
İki seri deney sonrasında elde edilen sıvı ürünlere kalorifik analiz uygulanmıştır. Bu analiz sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 4.6’ da yer almaktadır.



Şekil 4.6 Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin kalorifik değerleri.

Bütün piroliz deneyleri sonucunda en yüksek kalorifik değer ağırlıkça %10 pirinç kabuğu ile yapılan deneyde elde edilmiştir (%39,95). En yüksek kalorifik değer ve en yüksek sıvı ürün veriminin ağırlıkça %10 pirinç kabuğu varlığında olması bu değer optimum koşul olarak belirlenmesini sağlamıştır.

Elde edilen sıvı ürünlere uygulanan kükürt analiz sonuçları ise Şekil 4.7’ de verilmiştir.

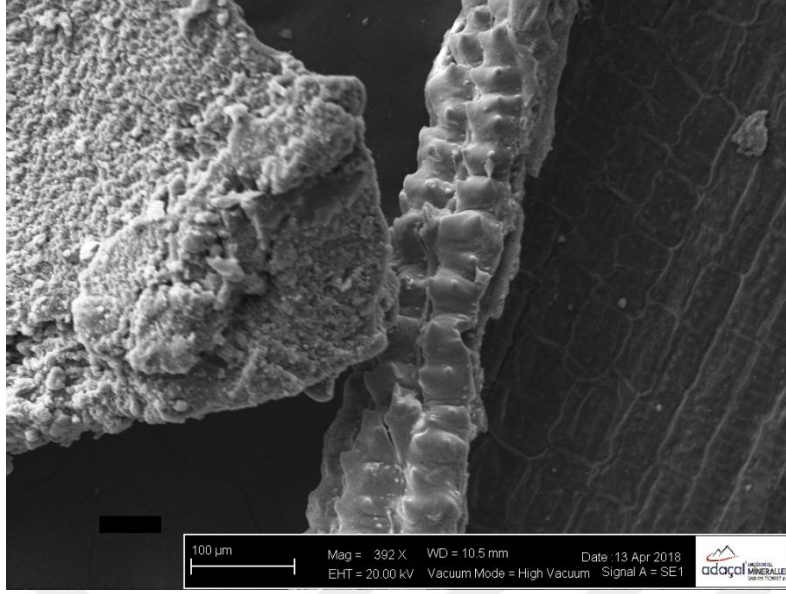


Şekil 4.7 Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin kükürt değerleri.

Yapılan iki seri deney sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin kükürt miktarları analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda en düşük kükürt miktarı %75 pirinç kabuğu varlığında 0,6973 olarak belirlenmiştir. Bu değer karışımda atık lastik miktarının oldukça az olmasından kaynaklanmaktadır. Asıl dikkat çeken nokta sıvı ürün verimi ve kalorifik değer en yüksek olduğu ağırlıkça %10 pirinç kabuğu ile yapılan deney sonrasında elde edilen sıvı üründe gözlenmiştir. %10 pirinç kabuğu varlığındaki deney sonucundaki sıvı üründeki kükürt miktarının, %15 pirinç kabuğu ile yapılan deneydeki sıvı ürünün kükürt miktarından yüksek olması beklenirken tam tersi durum söz konusu olmuştur. Bu sonuçla %10 pirinç kabuğu ile yapılan deney sonrasında kükürt miktarının da bu noktada verim ve kaloriye benzer şekilde en iyi değeri verdiği sonucuna ulaşılmıştır.

4.4 Katı Ürüne Ait SEM Görüntüleri

Piroliz deneyleri sonucunda en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği %10 pirinç kabuğu ile yapılan deneyin katı ürünlerinin yüzey yapısı ve morfolojisini gözlemlemek amacıyla SEM ile x392 oranında büyütülerek görüntülenmiştir.



Resim 4.3 Piroliz sonrası katı ürün (char)’e ait SEM görüntüsü.

Ağırlıkça %10 pirinç kabuğu kullanılarak yapılan piroliz deneyi sonucu elde edilen katı ürünün SEM görüntülerinde atık lastiğin gözenekli, pirinç kabuğunun ise daha düz bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

4.5 Sıvı Ürünlere Ait GS-MS Analiz Sonuçları

Piroliz deneyleri sonucunda ulaşılan en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği %10 pirinç kabuğu ile yapılan deneyin sıvı ürünü ve sadece atık lastik ile yapılan piroliz sıvısının yapısının deyatlı aydınlatılması için GC-MS analizi yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.11 ve 4.12' de sunulmuştur.

Çizelge 4.11 %10 pirinç kabuğu pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.

Akionma Zamanı (s)	Pik Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül
35,516	0,39	Sülfüröz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester	$C_{25}H_{50}O_3S$
34,391	0,39	Tetrapentakontan	$C_{54}H_{110}$
33,41	0,34	Tetrapentakontan	$C_{54}H_{110}$
32,547	0,62	Tetrapentakontan	$C_{54}H_{110}$
32,234	0,47	5-p-kolestan-3 α -ol, format	$C_{28}H_{48}O_2$
32,159	0,3	Sülfüröz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester	$C_{25}H_{50}O_3S$
30,902	0,38	Tetrakontan	$C_{40}H_{82}$
30,039	0,32	Tetrakontan	$C_{40}H_{82}$
29,181	0,3	1- (trimetilsilil) -1-propin	$C_6H_{12}Si$
29,151	0,44	heksatriakontan	$C_{36}H_{74}$
28,311	0,18	Bis (2-etilheksil) metilfosfonat	$C_{17}H_{37}O_3P$
28,223	0,4	Tetrakontan	$C_{40}H_{82}$
27,262	0,37	Tetrakontan	$C_{40}H_{82}$
26,267	0,49	Tetratetrakontan	$C_{44}H_{90}$
25,93	0,7	1,4-Benzendiamin, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-	$C_{18}H_{24}N_2$

Çizelge 4.11 (Devam) %10 pirinç kabuğu pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.

25,864	0,39	Bis(2-etilheksil) metilfosfonat	C ₁₇ H ₃₇ O ₃ P
24,91	0,14	Bis(2-etilheksil) metilfosfonat	C ₁₇ H ₃₇ O ₃ P
24,159	0,24	Tetrakontan	C ₄₀ H ₈₂
23,799	0,98	Stearik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
23,376	0,17	Metil stearat	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
23,16	0,33	Oktadisanenitril	C ₁₈ H ₃₅ N
23,038	0,23	Tetrakontan	C ₄₀ H ₈₂
22,563	0,39	2,4,4,6,6,8,8-Heptametil-1-nonen	C ₁₆ H ₃₂
22,122	0,33	Dokosiloksi(tert-bütildifenil)silan	C ₃₈ H ₆₄ OSi
21,461	0,96	1-(+)-Askorbik asit 2,6-diheksadekanoat	C ₃₈ H ₆₈ O ₈
21,191	0,28	Sikloheptan, 4-metilen-1-metil-2-(2-metil-1-propen-1-il)-1-vinil-	C ₁₅ H ₂₄
21,059	0,37	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₃ S
20,95	0,66	Sikloheksan, 1-etenil-1-metil-2-(1-metiletenil)-4-(1-metiletiliden)-	C ₁₅ H ₂₄
18,41	0,52	1,4,5,8-Tetrametilnapithalen	C ₁₄ H ₁₆
18,329	0,3	6-Tridesen, 2,2,4,10,12,12-heksametil-7-(3,5,5-trimetilheksil)-	C ₂₈ H ₅₆
18,014	1	Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄
17,83	0,91	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester	C ₂₅ H ₅₀ O ₃ S
15,704	1,28	Naftalin, 2,3,6-trimetil-	C ₁₃ H ₁₄
15,434	0,53	Sedran	C ₁₅ H ₂₆
15,251	0,86	Sedran	C ₁₅ H ₂₆
15,108	0,64	Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆
14,99	0,53	1-Pentadesen	C ₁₅ H ₃₀
14,938	0,38	Benzen, 1-(1,5-dimetil-4-heksenil)-4-metil-	C ₁₅ H ₂₂
14,617	1,14	Spiro[4.5]dec-7-en, 1,8-dimetil-4-(1-metiletenil)-, [1S-(1.alpha.,4.beta.,5.alpha.)]-	C ₁₅ H ₂₄
14,375	0,68	Kinolin, 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-	C ₁₂ H ₁₅ N
14,029	1,01	Naftalin, 1,5-dimetil-	C ₁₂ H ₁₂
13,535	0,54	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
13,22	1,42	1,2,3-Trimetilinden	C ₁₂ H ₁₄
12,81	0,63	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₃ S
11,951	0,63	1H-Inden, 1,1,3-trimetil-	C ₁₂ H ₁₄
11,871	1,32	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
11,733	0,32	1-Tetradesen	C ₁₄ H ₂₈
11,643	0,73	5,8-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftol	C ₁₂ H ₁₆ O
11,523	0,83	7-(1-Hidroksi-sikloheks-2-enil)-2,2-dimetil-hept-5-en-3-on	C ₁₅ H ₂₄ O ₂
11,446	0,39	1H-Inden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₂
11,365	1,12	Naftalin, 1,2-dihidro-3-metil-	C ₁₁ H ₁₂
11,282	0,88	1H-Inden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₂
11,173	0,78	1H-Inden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₂
11,091	0,26	3-[4'-(But-3'-inil)-3'-metilsiklopent-2'-enil]-2,2-dimetilpropion-aldehid	C ₁₅ H ₂₂ O
10,698	1,24	Benzotiazol	C ₇ H ₅ NS
10,165	0,59	Benzen, 1-metil-4-(1-metil-2-propenil)-	C ₁₁ H ₁₄
9,97	0,53	1,2-oksaborolan, 2-etil-3,4-dimetil-5-fenil-	C ₁₃ H ₁₉ BO
9,81	0,41	Benzen, 1-metil-3-(1-metil-2-propenil)-	C ₁₁ H ₁₄
9,392	0,59	2-Metilinden	C ₁₀ H ₁₀
9,283	0,61	Benzen, (1-metil-2-siklopropen-1-il)-	C ₁₀ H ₁₀
9,164	0,2	Benzen, 1,3-dietil-5-metil-	C ₁₁ H ₁₆
9,088	0,35	Benzen, 1-metil-2-(2-propenil)-	C ₁₀ H ₁₂
9,008	0,14	Benzen, 1,4-dimetil-2-(1-metiletil)-	C ₁₁ H ₁₆
9,088	0,23	Benzen, 1-metil-2-(2-propenil)-	C ₁₀ H ₁₂
8,865	0,38	1,3,6-Heptatrien, 2,5,6-trimetil-	C ₁₀ H ₁₆
8,73	0,38	Benzen, 1,2,3,5-tetrametil-	C ₁₀ H ₁₄
8,525	0,41	p-Toluik asit, 2,6-dimetilnon-1-en-3-in-5-il ester	C ₁₉ H ₂₄ O ₂
8,374	0,76	Benzen, [1-(1,1-dimetiletil)-3,3-dimetilbütill]-	C ₁₆ H ₂₆
8,303	0,46	Sikloheksan, (2-metil-1-propenil)-	C ₁₀ H ₁₈
8,156	3,16	Benzen, metil(1-metiletenil)-	C ₁₀ H ₁₂
8,075	0,49	Benzen, 2-etil-1,4-dimetil-	C ₁₀ H ₁₄
7,957	0,47	Benzen, 1-metil-3-(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₄
7,511	0,52	Isobüten tetramer	C ₁₆ H ₃₂
7,439	0,62	Benzen, 1-metil-3-propil-	C ₁₀ H ₁₄
7,335	0,38	1H-Inden, 1-kloro-2,3-dihidro-	C ₉ H ₉ Cl
7,06	1	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil tetradecil ester	C ₂₅ H ₅₀ O ₃ S
7,016	20,83	Sikloheksen, 1-metil-4-(1-metiletenil)-, (R)-	C ₁₀ H ₁₆
6,942	4,37	Benzen, 1-metil-4-(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₄
6,883	1,13	Sikloheksen, 1-metil-4-(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₈
6,838	0,19	Tiyofen, 3,4-dietil-	C ₈ H ₁₂ S
6,789	0,3	1,3-Sikloheksadien, 1-metil-4-(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₆
6,757	0,6	1,8-Nonadien, 2-metil-5,7-dimetilen-	C ₁₂ H ₁₈
6,621	0,8	1,3-Siklopentadien, 1,2,5,5-tetrametil-	C ₉ H ₁₄
6,563	0,85	3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentametil-	C ₁₂ H ₂₄
6,484	1,29	2,6-Oktadien, 2,6-dimetil-	C ₁₀ H ₁₈

Çizelge 4.11 (Devam) %10 pirinç kabuğu pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.

6,42	0,75	1,3-Siklopentadien, 1,2,3,4,5-pentametil-	C ₁₀ H ₁₆
6,375	2,36	Benzen, 1,2,3-trimetil-	C ₉ H ₁₂
6,314	1,71	1,5-Siklooktadien, 3,8-dimetil-	C ₁₀ H ₁₆
6,177	1,39	1,3-Sikloheksadien, 1,2,6,6-tetrametil-	C ₁₀ H ₁₆
6,15	0,29	Benzenpentannitril, .alpha.-bütil-.delta.-okso-	C ₁₅ H ₁₉ NO
6,095	0,27	Bisiklo[4.2.0.]oktan, 6,7-dimetil	C ₁₀ H ₁₈
6,064	0,26	Pentan, 3,3-dietil-	C ₉ H ₂₀
5,97	0,35	1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆
5,918	0,59	Benzen, 1,3,5-trimetil-	C ₉ H ₁₂
5,887	0,18	2-Okten, 3,7-dimetil-	C ₁₀ H ₂₀
5,823	1,65	Benzen, 1-etil-2-metil-	C ₉ H ₁₂
5,801	1,47	Benzen, 1,2,3-trimetil-	C ₉ H ₁₂
5,753	0,21	Siklopropan, 2-(1,1-dimetil-2-pentenil)-1,1-dimetil-	C ₁₂ H ₂₂
5,713	1,8	D-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
5,645	0,71	Siklopentanpropanol, 2-metilen-	C ₉ H ₁₆ O
5,609	0,32	1,3-Siklopentadien, 5,5-dimetil-2-propil-	C ₁₀ H ₁₆
5,484	0,86	1,3,6-Heptatrien, 2,5,6-trimetil-	C ₁₀ H ₁₆
4,984	0,71	2,4,6-Oktatrien, 2,6-dimetil-	C ₁₀ H ₁₆
4,633	0,64	Benzen, 1,2-dimetil-	C ₈ H ₁₀
4,602	0,31	Benzen, etenil-	C ₈ H ₈
4,465	0,48	1,5-Heptadien, 2,6-dimetil-	C ₉ H ₁₆
4,354	0,62	Siklopenten, 3-etiliden-1-metil-	C ₈ H ₁₂
4,252	5,25	Benzen, 1,2-dimetil-	C ₈ H ₁₀
4,194	0,25	Okta-2,4,6-trien	C ₈ H ₁₂
4,137	0,47	Benzen, etil-	C ₈ H ₁₀
4,094	0,36	2,4-Heptadien, 2,6-dimetil-	C ₉ H ₁₆
4,045	0,31	Siklopentadien, 2,5,5-trimetil-	C ₈ H ₁₂

En yüksek verimin elde edildiği ağırlıkça %10 pirinç kabuğu ile yapılan deneydeki sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda C₈-C₅₄ arası moleküllerin varlığı tespit edilmiştir. Bu ürünlerdeki kükürtlü bileşikler; C₈H₁₂S (Tiyofen, 3,4-dietil-), C₂₅H₅₀O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester), C₇H₅NS (Benzotiazol) ve C₂₂H₄₄O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester) olarak belirlenmiştir. Kükürt içerikli bileşenlerin miktarları hakkında bilgi veren % pik alan değerleri toplamı %5,03 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.12 %100 Atık lastik pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.

Alınma Zamanı (s)	Pik Alan (%)	Bileşik	Kapalı Formül
35,460	0,57	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil heptadesil ester	C ₂₄ H ₄₈ O ₃ S
34,342	0,48	Heksatriakontan	C ₃₆ H ₇₄
33,369	0,39	Dotriakontan	C ₃₂ H ₆₆
32,512	0,67	Tetrakontan	C ₄₀ H ₈₂
32,454	0,50	Tertio-bütil-4 sikloheksanoksım	C ₁₀ H ₁₉ NO
32,204	0,50	5-.beta.-kolestan-3.alfa.-ol, format	C ₂₈ H ₄₈ O ₂
32,122	0,39	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₃ S
30,871	0,44	Tetrakontan	C ₄₀ H ₈₂
30,007	0,35	Dotriakontan	C ₃₂ H ₆₆
29,505	0,38	Tertio-bütil-4 sikloheksanoksım	C ₁₀ H ₁₉ NO
29,148	1,09	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester	C ₂₅ H ₅₀ O ₃ S
28,277	0,29	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₃ S
28,191	0,37	Heksatriakontan	C ₃₆ H ₇₄
27,232	0,62	Tetrakontan	C ₄₀ H ₈₂
26,232	0,52	Hentriakontan	C ₃₁ H ₆₄
25,885	0,83	1,4-Benzendiamin, N-(1,3-dimetilbütil)-N'-fenil-	C ₁₈ H ₂₄ N ₂
25,832	0,57	Dokosiloksi(tert-bütildifenil)silan	C ₃₈ H ₆₄ OSi
22,089	0,69	Dokosiloksi(tert-bütildifenil)silan	C ₃₈ H ₆₄ OSi

Çizelge 4.12 (Devam) %100 Atık lastik pirolizinde sıvı ürüne ait GC-MS sonucu.

20,916	1,22	Sikloheksan, 1-etenil-1-metil-2-(1-metiletenil)-4-(1-metiletiliden)-	C ₁₅ H ₂₄
18,376	0,69	1,4,5,8-Tetrametilnaftalin	C ₁₄ H ₁₆
18,296	0,83	Isobüten trimer	C ₁₂ H ₂₄
17,982	0,95	Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄
18,800	1,10	Dokosiloksi(tert-bütildifenil)silan	C ₃₈ H ₆₄ OSi
17,130	0,32	3-Döteryo-4-T-Bütilsikloheksanon	C ₁₀ H ₁₇ DO
15,666	1,39	Naftalin, 2,3,6-trimetil-	C ₁₃ H ₁₄
15,401	0,73	Sedran	C ₁₅ H ₂₆
15,218	1,20	Sedran	C ₁₅ H ₂₆
14,905	0,81	Benzen, 1-(1,5-dimetil-4-heksenil)-4-metil-	C ₁₅ H ₂₂
14,712	0,69	Benzen, 1-(1,5-dimetil-4-heksenil)-4-metil-	C ₁₅ H ₂₂
14,587	1,80	Camigren	C ₁₅ H ₂₄
14,334	1,92	Kinolin, 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-	C ₁₂ H ₁₅ N
14,064	0,92	beta.-Humulen	C ₁₅ H ₂₄
13,992	1,87	Naftalin, 2,6-dimetil-	C ₁₂ H ₁₂
13,344	0,75	Disülfür, bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)	C ₁₆ H ₃₄ S ₂
13,295	1,05	1H-Inden, 1,1,3-trimetil-	C ₁₂ H ₁₄
13,185	1,4	1H-Inden, 1,1,3-trimetil-	C ₁₂ H ₁₄
12,779	1,3	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₃ S
11,610	0,6	1H-Inden, 1,2,3-trimetil-	C ₁₂ H ₁₄
11,489	1,9	2-nonen, 2,4,4,6,6,8-heptametil-	C ₁₆ H ₃₂
11,320	1,0	1H-Inden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₄
11,247	1,11	1H-Inden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₄
11,138	0,83	1H-Inden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₄
10,654	1,77	Benzotiazol	C ₇ H ₅ NS
10,131	0,86	Benzen, 1-metil-4-(1-metil-2-propenil)-	C ₁₁ H ₁₄
9,36	0,75	1,2-oksaborolan, 2-Etil-3,4-dimetil-5-fenil-	C ₁₃ H ₁₉ BO
9,76	0,49	Benzen, (2-metil-1-bütenil)-	C ₁₁ H ₁₄
9,55	0,69	1H-Inden, 2-metil-	C ₁₀ H ₁₀
9,249	0,69	1H-Inden, 2-metil-	C ₁₀ H ₁₀
9,131	0,25	Benzen, 1,4-dietil-2-metil-	C ₁₁ H ₁₆
9,059	0,57	Asetik asit, 3-sikloheks-1-enil-1-metilprop-2-inil ester	C ₁₂ H ₁₆ O ₂
8,974	0,30	Benzen, 1,4-dimetil-2-(1-metiletil)-	C ₁₁ H ₁₆
8,833	0,55	1H-inden -4-Metilenokstahidro-	C ₁₀ H ₁₆
8,696	0,34	Benzen, 1,2,3,5-tetrametil-	C ₁₀ H ₁₄
8,491	0,45	Benzen, 1-metil-4-(1-metilpropil)-	C ₁₁ H ₁₆
8,341	1,01	Heksan, 2,2,5,5-tetrametil-3-fenil-	C ₁₆ H ₂₆
8,271	0,60	Sikloheksan, (2-metil-1-propenil)-	C ₁₀ H ₁₈
8,123	3,81	Benzen, 1-metil-4-(1-metiletenil)-	C ₁₀ H ₁₂
8,054	0,51	Sikloheksen ,1,5,5-Trimetil-6-(3-metil-büta-1,3-dienil)-	C ₁₄ H ₂₂
7,923	0,96	Benzen, 1-metil-3-(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₄
7,481	0,68	Trimer, 1-Propen, 2-metil-	C ₁₂ H ₂₄
7,407	0,50	Benzen, 1-metil-3-propil-	C ₁₀ H ₁₄
7,303	0,43	1H-Inden	C ₉ H ₈
7,031	1,82	Sülfüroz asit, sikloheksilmetil tetradesil ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₃ S
6,985	18,90	D-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
6,910	4,48	Benzen, metil(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₄
6,850	1,28	Sikloheksen, 1-metil-4-(1-metiletil)-, (R)-	C ₁₀ H ₁₈
6,728	1,33	3,5-Heptadien-2-ol, 2,6-dimetil-	C ₉ H ₁₆ O
6,591	0,92	1,3-Siklopentadien, 1,2,5,5-tetrametil-	C ₉ H ₁₄
6,535	0,94	3-Hepten, 2,2,4,6,6-pentametil-	C ₁₂ H ₂₄
6,458	1,28	2,6-Oktadien, 2,6-dimetil-	C ₁₀ H ₁₈
6,390	0,79	1,3-Siklopentadien, 1,2,3,4,5-pentametil-	C ₁₀ H ₁₆
6,344	2,00	Benzen, 1,2,3-trimetil-	C ₉ H ₁₂
6,283	1,30	1,5-Siklooktadien, 3,8-dimetil-	C ₁₀ H ₁₆
6,148	1,69	1,3-Sikloheksadien, 1,3,5,5-tetrametil-	C ₁₀ H ₁₆
6,030	0,86	Pentan, 3,3-dietil-	C ₉ H ₂₀
5,890	0,75	Benzen, 1,3,5-trimetil-	C ₉ H ₁₂
5,794	2,53	Benzen, 1,3,5-trimetil-	C ₉ H ₁₂
5,684	2,05	D-Limonen	C ₁₀ H ₁₆
5,616	0,83	2-Sikloheksen-1-propanol	C ₉ H ₁₆ O
5,582	0,47	1,3-Siklopentadien, 5,5-dimetil-1-propil-	C ₁₀ H ₁₆
5,532	0,16	Benzenmetanol, 4-metil-	C ₈ H ₁₀ O
5,458	0,96	1,3,6-Heptatrien, 2,5,6-trimetil-	C ₁₀ H ₁₆
4,957	0,51	1,3-Sikloheksadien, 1,3,5,5-tetrametil-	C ₁₀ H ₁₆
4,229	2,12	Benzen, 1,2-dimetil-	C ₈ H ₁₀

%100 Atık lastik kullanılarak yapılan piroliz deneyi sonunda elde edilen sıvı ürünün

GC-MS analizi sonucunda C₈-C₄₀ arası moleküllerin varlığı tespit edilmiştir. Bu sıvı ürünlerdeki kükürtlü bileşikler; C₂₄H₄₈O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil heptadesil ester), C₂₂H₄₄O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester), C₂₅H₅₀O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester), C₁₆H₃₄S₂ (Disülfür, bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)), C₇H₅NS (Benzotiazol), C₂₁H₄₂O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil tetradesil ester) olarak tespit edilmiştir. Kükürt içerikli bileşenlerin miktarları hakkında bilgi veren % pik alan değerleri toplamı %6,97 olarak saptanmıştır.



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan bu araştırmada atık lastik ve pirinç kabuğu hammadde olarak belirlenerek sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 450 °C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı, 30 dk bekletme süresi ve 1 L/dk azot gazı atmosferi optimum şartlar olarak belirlenmiştir.

Piroliz deneyleri öncesinde, atık lastik ve pirinç kabuğunun özelliklerini belirlemeye yönelik analizler gerçekleştirilmiştir. Pirinç kabuğu için kül, nem, uçucu madde, sabit karbon, yağ, selüloz, lignin, SEM ve EDX analizleri yapılırken atık lastik için kül, uçucu madde, sabit karbon, kükürt, SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle atık lastik pirinç kabuğu karışımlarında, pirinç kabuğundan ağırlıkça %0, %25, %50 ve %75 oranında alınarak deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda sıvı ürün verimleri sırasıyla %37,35, %34,22, %31,75 ve %25,34 olarak bulunmuştur. Bu deneyler sonucunda katı ve gaz ürün verimlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Pirinç kabuğu miktarı karışım içerisinde arttıkça sulu faz miktarında artış gözlenmiştir. Karışım içerisinde ağırlıkça %75 pirinç kabuğu olduğunda sulu faz en yüksek değere ulaşmıştır (%12,16). Pirinç kabuğunun karışım içerisinde artmasıyla sulu fazın da doğru orantılı olarak artış göstermesinin sebebi, pirinç kabuğunun bitkisel içerikli olmasıdır. Karışımında % 25 oranında pirinç kabuğu olduğu deneyden sonra sulu fazın artış göstermesi ve sıvı ürün veriminde düşüş yaşanması üzerine, pirinç kabuğundan ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında alınarak ikinci bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda karışımında ağırlıkça %10 pirinç kabuğu bulunan deneyin sıvı ürün verimi %38,96 bulunarak bütün seri deneylerde elde edilen en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır.

Deneyler sonucunda bütün karışımların sıvı ürünlerine kalorifik analiz yapılmıştır. Bu analiz sonucunda en yüksek kalorifik değer %10 pirinç kabuğunun bulunduğu karışımında 39,95 MJ/kg olarak bulunmuştur.

Piroliz sıvı ürünlerinin kükürt analizleri yapılmış ve en düşük kükürt değerine %75 pirinç kabuğu varlığında ulaşılmıştır (%0,6973). Atık lastiğin karışım içerisinde oldukça azalmış olması bu sonucun sebebi olarak belirlenmiştir. Sıvıların kükürt analizinde en dikkat çekici nokta ise en yüksek sıvı ürün verimi ve en yüksek kalorifik değer elde edildiği karışımın (ağırlıkça %10 pirinç kabuğu) sıvı ürününde kükürt miktarının düşük olmasıdır.

Deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürünün elde edildiği karışımın katı ürüne SEM ve EDX analizleri uygulanmıştır. SEM görüntüleri sonucunda atık lastik yüzeyinin gözenekli bir yapıdayken pirinç kabuğunun düz bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. EDX analizlerinde ise karbon miktarı yüksek bir ürün elde edilmiştir.

En yüksek sıvı ürün veriminin bulunduğu karışımın sıvı ürüne GC-MS analizi uygulanmıştır. Bu analiz sonucunda C₈-C₅₄ arası moleküllerin varlığı tespit edilmiştir. Bu ürünlerdeki kükürtlü bileşikler; C₈H₁₂S (Tiyofen, 3,4-dietil-), C₂₅H₅₀O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester), C₇H₅NS (Benzotiazol) ve C₂₂H₄₄O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester) olarak belirlenmiştir. Kükürt içerikli bileşenlerin miktarları hakkında bilgi veren % pik alan değerleri toplamı %5,03 olarak bulunmuştur. %100 Atık lastik kullanılarak yapılan piroliz deneyi sonunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda C₈-C₄₀ arası moleküllerin varlığı tespit edilmiştir. Bu sıvı ürünlerdeki kükürtlü bileşikler; C₂₄H₄₈O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil heptadesil ester), C₂₂H₄₄O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil pentadesil ester), C₂₅H₅₀O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil oktadesil ester), C₁₆H₃₄S₂ (Disülfür, bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)), C₇H₅NS (Benzotiazol), C₂₁H₄₂O₃S (Sülfüroz asit, sikloheksilmetil tetradesil ester) olarak tespit edilmiştir. Kükürt içerikli bileşenlerin miktarları hakkında bilgi veren % pik alan değerleri toplamı %6,97 olarak saptanmıştır. Yüzde pik alan değerleri karşılaştırıldığında kükürtlü bileşik miktarı %10 pirinç kabuğu ile yapılan deneydeki sıvı üründe düşmüştür. Buda pirinç kabuğu ile yapılan deneyde sıvı ürünün düzenin arttığı düşüncesini geliştirmiştir.

Yapılan piroliz deneyleri sonucunda pirinç kabuğunda bulunan silisyumun atık lastik içerisinde katalitik etki yarattığı belirlenmiştir.

Bu etkinin karışımında %10 pirinç kabuğu olduğu durumda en belirgin şekilde olduğu; sıvı ürün verimi, kalorifik değer ve kükürt miktarı sonuçlarında gözlenmiştir. Verimler ve kalorifik değerler arasında yüzde olarak büyük farklar gözlenmese de, ileride işletmelerde ton bazındaki üretimlerde ciddi farklar yaratabileceği görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında elde edilen sıvı ürünün alternatif bir enerji kaynağı olabileceği saptanmıştır.



6. KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., (2003). Alternatif enerji kaynakları. Biyokütle Enerjisi, 74-107.
- Açıkgöz, Ç., Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M., (2000). Keten tohumunun sabit yatak pirolizi. IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, pp. 235-240, İstanbul.
- Akkoyunlu, A., (2004). Türkiye'nin enerji kaynakları ve çevreye etkileri, Türkiye'de Enerji ve Kalkınma Sempozyumu, TASAM, Ankara.
- Altunbaş, O., (2015) Pelemin Bitkisinin Pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.
- Angın, D., Şensöz, S., (2006). Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi, **18 (4)**: 535-542.
- ASTM D1102-84, (2013). Standard Test Method for Ash in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D1106-96, (2013). Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D482-13, (2013). Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D3175-11, (2011). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D7039-15a, (2015). Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends, and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM E 897-82, (1982). Standart Test Method for Volatile Matter in Analysis Sample Refuse Derived Fuel-3. In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.
- Atukeren, E.Z. (2011). Pirinç Kabuğu Külü ve Çamaltı Tuzlası Atık Tuz Çözeltileri Kullanılarak Magnezyum Silikat Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

- Aydın H., İlkılıç C., (2012). Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. *Fuel*, **102**: 605–612.
- Banar, M., Akyıldız, V., Ozkan, A., Cokaygil, Z., Onay, O., (2012). Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). *Energy Conversion and Management*, **62**: 22–30.
- Basu, P., (2010). Biomass Gasification And Pyrolysis: Practical Design And Theory, Elsevier Inc., USA.
- Bedeloğlu, A., Demir, A. ve Bozkurt, Y. (2010). Fotovoltaik Teknolojisi: Türkiye ve Dünyadaki Durumu, Genel Uygulama Alanları ve Fotovoltaik Tekstiller. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4**: 43-58.
- Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar J. and Bhaskar, T. (2017). Pyrolysis of Agricultural Biomass Residues: Comparative Study of Corn Cob, Wheat Straw, Rice Straw and Rice Husk. *Bioresource Technology*, **237**: 57-63.
- Bulushev, D.A., Ross, J.R.H., (2011). Catalysis For Conversion of Biomass To Fuels Via Pyrolysis And Gasification: A Review. *Catalysis Today*, **171**: 1-13.
- Buntaine, M.T. and Pizer W.A. (2015). Encouraging Clean Energy Investment in Developing Countries: What Role For Aid?. *Climate Policy*, **15**: 543-564.
- Büyükmihçi, M.K., (2003). Yenilenebilir enerji kaynaklar Avrupa Birliği ülkemizdeki uygulamalar ve Enerji ve Tabi Kaynakalar Bakanlığı tarafından hazırlanmakta olan kanun tasarısı taslağı çerçevesinde planlanan önlemler, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, TMMOB, 15-22, Kayseri.
- Demiral, İ. ve Çemrek Kul, Ş. (2015). Kestane Kabuğunun Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, **16**: 125-134.
- Demirtaş, S., (2010). Avrupa Birliği ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Bunlardan Biyokütlenin Önemi, 46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu. T.C. Ankara Üniversitesi Avrupa Toplulukları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.

- Erdem, M. (2005). Sanayide Atık Yönetimi, Çevre ve Sanayi Semineri, Çevre ve Orman Bakanlığı, Bursa Ticaret ve Sanayi Odası, Türkiye İşveren Sendikaları Konfederasyonu.
- Fernandez, A.M., Barriocanal, C., Alvarez, R., (2012). Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. *Journal of Hazardous Materials*, **203-204**: 236-243.
- Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Rodriguez, J.J., (2001). Pyrolysis of automobile tyre waste: Influence of operating variables and kinetics study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**: 667-683.
- Gönüllü, M.T., (2004). Atık Lastiklerin yönetimi, Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, İSO, İstanbul.
- Hassan, H., Lim, J.K. and Hameed, B.H. (2016). Recent Progress On Biomass Co-Pyrolysis Conversion Into Highquality Bio-Oil. *Bioresource Technology*, **221**: 645–655.
- Hongyun H., Yuan F., Huan L., Ren Y., Guangqian L., Wenqiang L., Aijun L., Hong Y., (2014). The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires. *Chemosphere*, **97**: 102–107.
- Hong-Yu, L. Yong-Jie, Y., Zheng-Wei, R., (2008). Online Upgrading Of Organic Vapors From The Fast Pyrolysis Of Biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **36(6)**: 666-671.
- Hooshmand , A., Amir, A., Atashbar, N., Z., (2014). Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model. *Energy Conversion and Management*, **87**: 653–669.
- Hossain, M.S., Islam, M.R., Rahman M.S., Kader, M.A., Haniu, H. (2017). Biofuel from Co-pyrolysis of Solid Tire Waste and Rice Husk. *Energy Procedia*, **110**: 453-458.
- Houghton, J.T. , Ding, Y. , Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A. (2001). Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University. *Press Cambridge*, 132–145.
- Isayev A., (2005). Recycling of rubber, Science and technology of rubber, Editörler: Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., Elsevier.

- Islam M.R., Haniu H., Beg M.R.A., (2008). Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties. *Fuel*, **87**: 3112–22.
- İlkılıç, C., Aydın, H., (2011). Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine., *Fuel Processing Technology*, **92**: 1129–1135.
- Ji-Lu, Z., Wei-Ming, Y., Na-Na, W., (2008). Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management*, **49**: 1724-1730.
- Jittima, P., (2009). Comparative Life Cycle Assessment of Rice Husk Utilization in Thailand, Doktora Tezi, RMIT University, Thailand.
- Kapluhan, H. (2014). Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye’deki Kullanım Durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi* **30**: 97-125.
- Laresgoiti, M.F., Caballero ,B.M., Marco, I., Torres, A., Cabrero, M.A., Chomon, M.J., (2004). Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**: 917–934.
- Leung, D.Y.C., Yin, X.L., Zhao, Z.L., Xu, B.Y., Chen, Y., (2002). Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. *Fuel Processing Technology*, **79**: 141–155.
- Leung D.Y.C., Wang C.L., (1998). Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **45**: 153–69.
- Marco, I., Caballero, B.M., Lopez, A., Laresgoiti, M.F., Torres, A., Chomon, M.J., (2009). Pyrolysis Of The Rejects Of A Waste Packaging Separation And Classification Plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**: 384–391.
- Martinez J.D., Puy, N., Murillo R., Garcia T., Navarro M. V., Mastral A.M., (2013). Waste Tyre Pyrolysis-A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**: 179–213.
- Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S. ,Garcia, T., (1999). Application of coal conversion technology to tire processing. *Fuel Processing Technology*, **60**: 231–42.

- Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Garcia, T., Snape, C.E., (2000). Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a swept fixed bed reactor. *Energy Fuel*, **14**: 739–44.
- Mazlum, F., (1989) Pirinç Kabuğu Külünün Puzolanik Özellikleri ve Külün Çimento Harcının Dayanıklılığına Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Mckendry, P. (2002). Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies. *Bioresource Technology*, **83**: 47-54.
- Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass For Bio-Oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, **20**: 848-889.
- Murillo, R., Aylon, E., Navarro, M.V., Callen, M.S., Aranda, A., Mastral, A.M., (2006). The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Processing Technology*, **87**: 143–147.
- Neville, A.M., (2000). Properties of Concrete, Fourth Edition, Pearson Education, Harlow, England.
- Özer, T., Karataşlı, M., Varinlioğlu, A., (2016). Enerji ve Çevre. İstanbul Aydın Üniversitesi Dergisi, **8**: 103-124.
- Özertan, G., (2007). Biyoyakıtlar Türkiye İçin Ne İfade Ediyor?, Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Raporu, ISS/EC 2007-23, İstanbul.
- Pangaliyev, Y., (2014). Ömrünü Tamamlamış Lastiklerden Piroliz/Gazlaştırma ile Değerlendirilebilir Ürün Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Poyraz, Z., (2012). Pamuk Tarla Atığının Pirolizi, Dumlupınar Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, **28**: 1302-3055.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W., Ying, X., (2007). Review Of Biomass Pyrolysis Oil Properties And Upgrading Research. *Energy Conversion And Management*, **48**: 87–92.
- Rodriguez, I., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomon, M.J., Caballero, B., (2001). Pyrolysis of scrap tires. *Fuel Processing Technology*, **72**: 9–22.
- Sugözü, İ., ve Mutlu, İ., (2009). Atık Taşıt Lastikleri ve Değerlendirme Yöntemleri. Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi, **1**: 35-46.

- Şimşek, Y.E., Yorgun, S., 2002. Miscantus X Giganteus enerji bitkisinin pirolizi. IV.Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, pp. 889-897.
- Taarning, E., Osmundsen, C.M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S.I., Christensen, C.H., (2011). Zeolite-Catalyzed Biomass Conversion To Fuels And Chemicals. *Energy and Environmental Science*, **4**: 793–804.
- Taşar, Ş., ve Duranay, N., 2012, Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Azot Akış Hızı ve Pelet Büyüklüğünün Etkisi, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul.
- Tiftik B.E. (2006) Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi,,Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- TMMOB, (1994). Türk mühendis ve mimar odaları birliği, lastik sanayi ve Petlas, sektörel rapor dizisi.
- Tophanecioğlu, S., (2009). Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- TP, (2017). 2016 Yılı Ham Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu, Türkiye Petrolleri Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı.
- TS 4966, (1986). Gıda Mamullerinde Ham Selüloz Miktarının Tayini, Türk Standardı.
- Uçar, S., Karagöz, S., Özkan, A.R., Yanık, J., (2005) Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. *Fuel*, **84**: 1884–92.
- Uçarkoşar, B., (2013). Pirinç Kabuğu Katkılı Yüksek Dayanımlı Betonun Yüksek Sıcaklık Performansı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Uzun, B., ve Yaman, E., (2014). Atık Lastiklerin Katalitik Pirolizi Üzerine Bir İnceleme, Uluslararası Çevre ve Ahlak Sempozyumu Kitabı, ISEM, 1011-1020.
- Wampler, T.P. , (2007). Applied pyrolysis handbook, 2.basım, CRC.
- Williams, P.T., Besler, S., (1995). Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*, **74(9)**: 1277–83.

- Williams P.T., Besler S., Taylor D.T., (1990). The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition. *Fuel*, **69**: 1474–1482.
- Wolfsan R., Schneider, S.H., (2002). Understanding climate science in ‘climate change policy: a survey’, Washington, Island Pres, 3-52.
- Yang, J., Roy, C., (1996). A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers. *Thermochimica Acta*, **288**: 155-168.
- Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Chang, J., (2008). Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste Management*, **28**: 2301–2310.
- Zhao, N., and Li, B., (2016). The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk. *Applied Energy*, **178**: 346-352.

İnternet Kaynakları

- 1) http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_enerjisi.aspx, 12.03.2018



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Arif SARIKAYA
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar 27.06.1991
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0505 750 79 01 /arifsarikaya_03@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Lisesi, (2005-2009)
Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, (2012-2013)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, (2013-2016)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
(2016-2018)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Afyonkarahisar Gıda Kontrol Laboratuvarı (Stajyer) : 2014 (1 ay)
Çiftçiler Yağ San.Tic.Ltd.Şti.(Stajyer) : 2015 (1 ay)
Adaçal Endüstriyel Mineraller (Kimya Mühendisi) : 2017-Devam
Ediyor