

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

ÇEŞİTLİ SUNTA VE PVC ATIKLARIN TEMEL KOPROLİZİ

Amal Said Nassar ANKHEILA

**Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Bahattin AYDINLI
Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR
Dr. Öğr. Üyesi Temel Kan BAKIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2019

TEZ ONAYI

Amal Said Nassar ANKHEILA tarafından hazırlanan "**Çeşitli Sunta ve PVC Atıkların Temel Koprolizi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Ana Bilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof. Dr. Bahattin AYDINLI
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR
Marmara Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Temel Kan
BAKIR Kastamonu Üniversitesi



25/07/2019

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Nur BELKAYALI



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

İmza
Amal Said Nassar ANKHEILA



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ SUNTA VE PVC ATIKLARIN TEMEL KOPİROLİZİ

Amal Said Nassar ANKHEILA
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bahattin AYDINLI

Plastiklerin çoğu suda ve doğada çözünmezler. Dolayısı ile plastik atıkları için açıkta vahşi depolama yöntemi çevreci bir yaklaşım değildir ve geri dönüşüm çalışmaları çok önem kazanmıştır. Ayrıca, büyük miktarda atık talaş oluşturan tahta ve odun işleme sanayisinin de bir çeşit çevresel problem oluşturduğu söylenebilir. Son zamanlarda termokimyasal dönüşüm ve parçalama yöntemleri plastik ve biokütle atıkların geri dönüşümünde ve değerli ürünlerin eldesinde yeni bir yöntem olarak oldukça dikkat çekmekte ve kullanılmaktadır.

Biokütle ve PVC'nin birlikte termokimyasal dönüşüm tekniklerine maruz tutulduğu çalışmalarda çıkan ürünler arasında bir sinerji etkisi olduğu tespit edilmiştir. Özellikle deneysel şartlara göre artan katı, sıvı ve gaz ürün miktarları elde edilmiştir. Bu çalışmada pencere yapımında kullanılan PVC ve Odun atıkları çeşitli oranlarda biokütle:plastik (1: 1), (0.6:1.4) ve (1.4: 0.6) ve çeşitli sıcaklıklarda (400°C, 450 °C, 500°C, 550°C ve 650°C) bir termokimyasal dönüşüm olan piroliz işlemine 15 dakika süre ile maruz bırakılmıştır. Biokütle ve plastik arasında proses sayesinde etkileşim olup olmadığı deneysel ve teorik ürünlerin oranlarının karşılaştırılması ile ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Çeşitli deneysel şartlarda etkileşim olduğu tespit edilmiştir. Özellikle, 1:1 oranında sıvı lehinde, 1.4:0.6 oranında katı lehinde ve 0.6:1.4 oranında ise gaz lehinde bir artış gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Piroliz, biokütle, plastik, atık.

2019, 39 Sayfa
Bilim Kodu: 203

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE BASIC COPYROLYSIS OF CHIPBOARDS AND PVC WASTES

Amal Said Nassar ANKHEILA
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bahattin AYDINLI

Most plastics are not biodegradable. Thus, accumulation of this materials in landfills are undesirable due to environmental concerns. In addition, large amounts of biomass waste, particularly sawdust from intensive wood processing, is another problem. Nowadays, the furniture industry based on wood and PVC results in wastes and along with its by-products wood powder can be assessed for the production of valuable chemicals and solvents. The wastes in furniture industry can be used as a fuel in various type of combustion devices for the production of energy. However, the uncontrolled combustion can release various ecotoxic gas products due to its content such as polisher, resins and natural benzoic compounds. Common thermal decomposition techniques have received much attention in latest years because they supply an alternative way to get rid of plastic and biomass waste and convert it into raw materials and high value products.

In this study, instead of direct incineration of wastes from these industry, thermochemical conversion process was applied on them to obtain precious chemicals while preventing the environment. Recent studies have shown that biomass and polyvinyl chloride pyrolysis have a synergistic effect, in the form of increased production of liquid, solid, and gaseous products, and improved total process competence. This paper displays the results of pyrolysis of biomass and plastic waste of waste. The biomass: plastic mixtures in the ratio of (1: 1), (0.6:1.4), and (1.4: 0.6) were selected. The polyvinyl chloride was chosen as a plastic type, and three types of biomass and biomass containing products, namely wood chips, chipboard, and hard chipboard were also chosen for study pyrolysis in this research. The following results were identified: Liquid, solid, and gas produced by pyrolysis. In this study, specific temperatures were used for pyrolysis of biomass and plastics and are (400°C, 450 °C, 500°C, 550°C and 650°C) for a period of 15 minutes. Also, before the pyrolysis of the chipboards and wood powders as a recycling process, the basic thermal analysis was realized. First of all, the glass transition temperatures (T_g) and melting and crystallization temperatures (T_m & T_c) were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA). In addition to these, in order to determine basic mass loss of material with temperature, the thermal gravimetric analysis (TGA) were made.

The hydrocarbons produced from the pyrolysis of biomass and the plastic are monitored and compared to the theoretically predicted values. The results of measurements show that there are some deviations and some synergistic effect in some ratios. The largest deviation of the liquid material was observed with respect to the theoretical values expected in the wood chips and polyvinyl chloride (PVC) mixtures for sample (1: 1), and the highest values for the solid were for chipboard and polyvinyl chloride (PVC) for the sample mixture of (1.4:0.6), and the largest quantity of gas was for the wood chips and PVC for the (0.6: 1.4) mixture.

Key Words: Pyrolysis, biomass, plastic, waste.

2019, 39 Pages

Science Code: 203

TEŞEKKÜR

Bu tez birçok kişinin kibar desteğiyle ve yardımlarıyla hazırlanmıştır. Hepsine içten teşekkürlerimi iletmek istiyorum. Öncelikle, bana bilmediğim hakkında bilgi veren ve bana bu seviyeye ulaşmam ve bu mütevazı çalışmayı tamamlamam için gereken gücü ve yeteneği veren Yüce Allah'a şükür ediyorum.

Bana bunu şansı veren ülkeme (Libya) en içten şükranlarımı sunarım.

Danışmanım Prof. Dr. Bahattin AYDINLI' ya gösterdiği özen, tavsiye ve düzeltmelerin yanı sıra bu işi en iyi şekilde tamamlamam konusundaki tavsiyelerinden dolayı içtenlikle teşekkür ediyorum. Ayrıca tezin bitiminde bana yardım eden herkese, özellikle Prof. Dr. Atila Çağlar ve Dr. Öğretim Üyesi Halit Muğlu' ya laboratuvarında bana yardım ettikleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmayı tamamlamak için verdikleri emekten dolayı bütün aileme teşekkür ediyorum.

Son olarak, tüm Kastamonu Üniversitesi üyelerine teşekkür etmek istiyorum.

Amal Said Nassar ANKHEILA
Kastamonu, Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI.....	ii
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Piroliz	4
1.2. Biyokütle	8
1.3. Plastikler.....	10
1.3.1. Plastik Çeşitleri.....	11
1.3.2. Şehir Plastik Atıkları.....	12
1.3.3. Sanayi Plastik Atıklar	12
1.4. Çalışmanın Amacı	13
2. MATERYALLER VE DENEYSEL ÇALIŞMA	16
2.1. Materyaller	16
2.2. Deneysel Çalışma	16
3. SONUÇLAR	19
3.1. Tartışma.....	27
4. ÇIKARIM VE ÖNERİLER	33
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	39

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BCO	Bitkisel Yağlar
ChB	Sunta
CO	Karbon Monoksit
HDPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen
LDPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
MDF	Yüksek-Orta Yoğunluk Sunta
MPW	Belediye Plastik Atıklar
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil Klorür
WoC	Odun Talaşı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Piroliz deney düzeneği ve temsili biyokütle ve ürün fotoğrafları.....	5
Şekil 1.2. Biyokütle pirolizinden elde edilen ürünler içeriğinin tematik gösterimi.....	5
Şekil 1.3. Biyokütle ve plastik karışımlarının kopiroliz döngüsü.....	6
Şekil 1.4. Piroliz işleminde katı, sıvı ve gaz ürün oranlarının sıcaklıkla değişimi.....	8
Şekil 1.5. Biokütleden içeriğine ve yapısına giden yolda şematik gösterim.....	10

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Hız ve ürünlere göre piroliz işleminin özet gösterimi	7
Tablo 3.1. Saf odun talaşı piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi	20
Tablo 3.2. Saf sunta talaşı piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi	20
Tablo 3.3. Saf MDF talaşı piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi	21
Tablo 3.4. Saf PVC tozu piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi	21
Tablo 3.5. PVC ve odun talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin sıcaklık ile değişimi	22
Tablo 3.6. PVC ve odun talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen katı ürünlerin sıcaklık ile değişimi	23
Tablo 3.7. PVC ve odun talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen gaz ürünlerin sıcaklık ile değişimi	23
Tablo 3.8. PVC ve sunta talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin sıcaklık ile değişimi	24
Tablo 3.9. PVC ve sunta talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen katı ürünlerin sıcaklık ile değişimi	25
Tablo 3.10. PVC ve sunta talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen gaz ürünlerin sıcaklık ile değişimi	25
Tablo 3.11. PVC ve MDF talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin sıcaklık ile değişimi	26
Tablo 3.12. PVC ve MDF talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen katı ürünlerin sıcaklık ile değişimi	26
Tablo 3.13. PVC ve MDF talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen gaz ürünlerin sıcaklık ile değişimi	27
Tablo 3.14. PVC ve odun talaşının kopirolizinden elde edilen deneysel ve teorik ürün verimlerinin karşılaştırılması	28
Tablo 3.15. PVC ve sunta talaşının kopirolizinden elde edilen deneysel ve teorik ürün verimlerinin karşılaştırılması	29
Tablo 3.16. PVC ve MDF talaşının kopirolizinden elde edilen deneysel ve teorik ürün verimlerinin karşılaştırılması	30
Tablo 3.17. Tüm ΔM değerlerinin karşılaştırılması	31

1. GİRİŞ

Çevre, enerji ve ekonomi birbiri ile ilişkili üç kavram olarak karşımızda durmaktadır. Sürdürülebilirlik ve sürdürülebilir kalkınma için bu üç kavram uzun süredir bir üçleme şeklinde ele alınmaktadır. Çevreden kastedilen aslında doğa ve tabiattır ve önemi için çevre şeklinde kullanılmaktadır. Burada canlı ve cansızlar sürekli bir etkileşim halindedirler. Bitki örtüsü flora ve hayvanlar alemi fauna tek hücreliler ve atomlardan oluşan cansız maddeler sürekli bir dönüşüm, değişim, alışveriş ve etkileşim içerisindedirler. Enerjide kendi itici gücü ile beraber bu döngülerin içerisinde her zaman yer almaktadır. Ekonomi ise bazen her kavramdan daha fazla öne çıkmaktadır. Dolayısı ile bu üç kavram birbiri ile sürekli bir etkileşim ve insan zihninde önem sırasında çekişmektedir. Bu üç kavrama bazen toplum ve eşitlik ifadeleri de eşlik etmektedir. Bu açıdan bakıldığında sürdürülebilir kalkınma ifadesi konumuzla ilintili olduğu kadarı ile gelecek nesillere zarar vermeden gelişme üzerine bir karahlık hali olarak ifade edilebilir. Tam bu aşamada tekrar kullanım, geri kazanım ve geri dönüşüm tartışmaya dahil edilebilir. Çünkü geri dönüşüm ve işlemleri dikkate alınmadan çevresel kirlilik en önemli konu oluverir, çevre yaşanmaz hale gelir ve diğer bütün konuların önüne geçer. Geri dönüşüm “tüketme”, “az tüket”, “tekrar kullan” ve “başka şekilde” kullan aşamalarından sonra gelmektedir ve maddeyi nerdeyse aslına atomik ve moleküler seviyeye dönüştürmekten ibarettir. Günümüz dünyasında ekonomik refah eşit bir şekilde paylaşılmamaktadır. Hatta zengin üst tabaka ile fakir alt tabak arasındaki mesafe azalacağı yerde gittikçe artmaktadır. En zengin üst tabaka en fakir alt tabakadan 50 kat fazla kazanmaktadır. Ayrıca dünyanın kuzey yarımküresi kişi başı olarak güney yarımküreden çok fazla tüketmektedir. Eğer yeni yaşama ve üretme stilleri üremez ise bu durum sürdürülebilir gözükmemektedir.

Artan nüfus ve tüketimin tetiklediği üretim artışı diğer bir temel konuyu oluşturmaktadır. Teknolojik gelişmelerde üretimi ve miktarını artırıcı yönde tetiklemektedir. Burada ne yazık ki en önemli kriter ekonomik göstergeler olarak belirlenmiştir. Toplum ihtiyaçları ve çevresel korumacılık daha sonra gelmektedir. Tam bu noktada geri dönüşüm ve çevre koruma tekrar düşünülmelidir. Günümüzde

insan eli ile oluşturulan çevresel kirlilik dünya ile sınırlı kalmayıp gezegenler ve yıldızlar arası bir hal almaya başlamıştır. Birikmiş ve özellikle tehlikeli bertaraf edilmeyen atıklar füzeler ile uzaya fırlatılmaktadır. Umarız geri dönmezler! Allah Korusun! Geri dönmeleri koşulunda ne gibi felaketlere yol açacakları bilinmemektedir.

Atıklar çok çeşitli olabilmektedirler. Temelde sanayi ve evsel olmak üzere iki kategori altında toplanabilir. Diğer bir sınıflama fiziksel hale göre katı, sıvı ve gaz atıklar şeklinde olabilir. Başka bir açıdan radyoaktif ve radyoaktif olmayan şeklinde de sınıflandırılabilir. Diğer bir açıdan da metal, seramik , yapay polimerler ve tarımsal organikler şeklinde de toplanabilir. Hepsi kendine özgü sistem, üretim ve geri dönüşüm perspektiflerine sahiptirler.

Özellikle günümüz dünyasında üretimin merkezinde doğal kaynaklar yatmaktadır. Petrol, kömür ve doğalgaz diğer tarihi ve konvansiyonel üretim hammaddelerinin yerini almıştır. Artık mobilyalarda ahşap yerine petrolden elde edilen plastikler kullanılmaktadır. Kumaşlarda yün, pamuk ve ipek yerine yine petrol, kömür ve doğalgazdan elde edilen poliesterler ve naylonlar kullanılmaktadır. Aynı tasta ve kaptan su içen toplum gitti yerine her defasında plastik şişe ile su alan ve içen toplum yerine geldi. Bu tür örnekleri isteyen kendi çoğaltabilir. Ancak yer kabuğu ile magma tabakası arasında sıkışan bu petrol, kömür ve doğalgaz sınırsız olarak kabul edilmemektedir. Bu depo kaynakların yer altında oluşmaya devam ettiğini belirten bazı görüşler olsa da bunlar henüz ispatlanmış değillerdir. Ama şu bir gerçek ki yerin altı henüz tam olarak keşfedilmiş değildir. Geleceğin hızlı yaşayan insanlarına yönelik onları yaşamlarını kolaylaştırılan eskiden keşfedilen benzer ürünlerin mukabili yeni maddelerin keşfi beklenebilir. Çin deki insanların ABD dekiler gibi tüketmeye başladığı anda dünyadaki bu tür doğal kaynakların çok çabuk bir şekilde (20 yılda) biteceği söylenebilir. [1] Dolayısı ile Dünya üzerinde refahın yayılması üzerine bir uğraş yerine paylaşmama kavgası verilmektedir. Özellikle petrol ve kömür içerdikleri kükürtlü bileşiklerden dolayı yandıkları esnada kükürt oksit bileşikleri ile beraber zehirli azot oksit bileşikleri ve sera etkisi yapan karbon dioksit ve su buharı salmaktadırlar. Doğalgazında yanma esnasında çokta masum olmayan ürünler ortaya çıkardığına dair yayınlanmamış çalışmalar bulunmaktadır [2].

Atmosfere salınan bu maddeler küresel ısınmaya, iklim değişikliğine ve çevresel felaketlere yol açacak kapasiteye sahiptirler [3].

O kadar kötü etkilerine rağmen petrolden elde edilen hidrokarbonlu yakıtlar; benzin, mazot ve gazyağı hala kara, deniz ve hava ulaşım araçları için en önemli yakıtlardır. Özellikle otomobiller için yeni elektrikli teknolojiler geliştirilse bile hala ön plandadır. Yüksek irtifadan uçan jet uçakları yanma ürünlerini direkt atmosfere vermektedirler [4]. Deniz araçları gemiler ve denizaltılar yanma ürünlerini direkt tatlı ve tuzlu su kaynaklarına yaymaktadırlar. Çeşitli lastikli ve raylı kara araçları karadaki her noktaya tehlikeli maddeleri gittikleri her noktaya yaymaktadırlar [5]. Bu açıdan bakıldığında petrol ve türevlerinin kullanımının 21. Yüzyılda da artacağı söylenebilir.

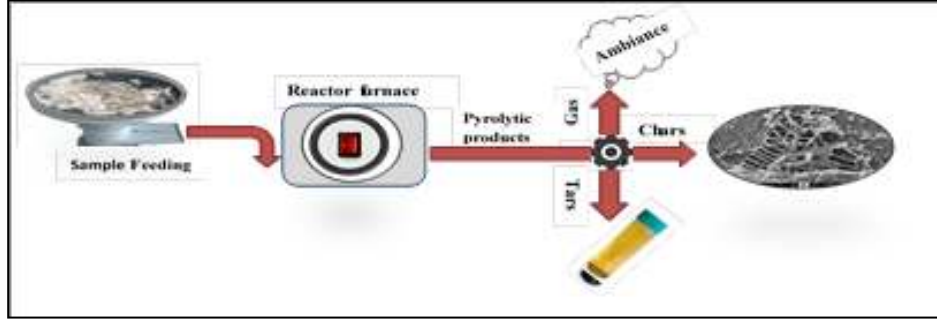
Kısıtlı kaynaklı olan bu konvansiyonel kaynakların (petrol, kömür ve doğalgaz) yerine geçebilecek alternatif kaynak arayışı 1970 li yıllardan sonra hız kazanmıştır. Radyoaktif kaynakları dışarda bıraktığımızda yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. Dünya geri dönülmez bir enerji savaşının eşiğine gelmeden önce bu tür enerji üretimi, depolanması ve dağıtımı teknolojilerinin geliştirilmesi dünya barışı için çok önemli olacağı anlaşılmaktadır. Özellikle güneş ve rüzgâr enerjisi bunların başında gelmektedir. Ayrıca enerji dönüşüm ve tüketim işlemlerinde doğrudan yakmak yerine elektrik ve hidrojen üretimi yapıp daha sonra gerekli ortamlarda kullanmak temiz bir çevre için önem arz etmeye başlamıştır. Bu durumda doğrudan yakma ile oluşan ve etrafa dağılan zararlı maddeler yok edilmese bile bir yerde toplanmış olacaktır ya da en azından şu an itibari ile atmosferde oranının artması pek zararlı görünmeyen su ya dönüşmüş olacaktır. Ancak suyun yeryüzündeki oranının artması ne gibi tehlikeler doğuracağı bilinmemektedir.

Son zamanlarda yenilenebilir enerji kaynakları açısından biyokütle dikkatleri üzerine çekmiştir. Biyokütle bitkilerin fotosentez yolu ile su ve karbon dioksiti güneş ışık ile glikozu çevirip ve topraktan diğer minerallerin alınması ile beraber karbonlu ve azotlu bileşiklerden ibaret bulunmaktadır. Çok çeşitli bitkiler bulunmaktadır. Özellikle doğal kauçuk hammaddesi üreten ağaçtan tutun ambere kadar içerisinde temelde çeşitli nişastalar, selüloz ve lignin içeren çok çeşitli bitkiler biyokütle ve

hammadde kaynağı olarak görülebilir. Petrol, kömür ve doğalgazın bitki ve onları tüketen hayvan atıklarından oluştuğu kabul edildiğinde biyokütle iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyokütle doğrudan yakılabildiği gibi çeşitli kimyasal ve ısısal dönüşüm teknikleri ile değerli ürünlere dönüştürülebilir. Bu tekniklerden en önemlisi piroliz yöntemidir. Bu yöntem enerji kaynağı ve değerli ürünler eldesi için kullanılabileceği gibi tehlikeli atıkların bertarafı ve çevre temizliği ve koruması için de iyi bir yol görünümündedir.

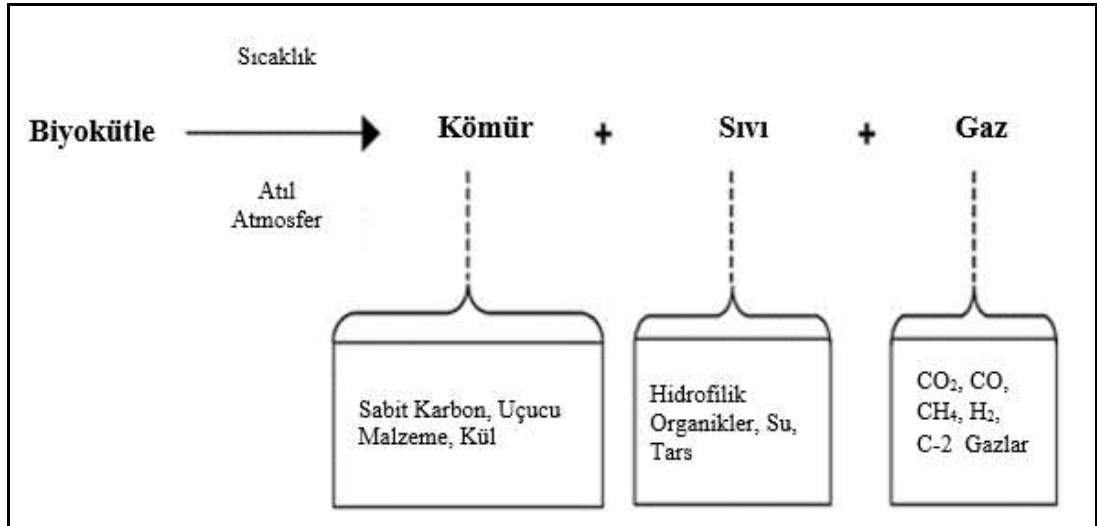
1.1. Piroliz

Son 50 yılda termokimyasal dönüşüm teknikleri isim olarak vermek gerekirse piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma çok dikkat çekmektedir. Bu yöntemler atıkların geri dönüşümünde ve değerli ürünlerin eldesin de ve sağılmasında adlarından sıkça söz ettirmektedirler. Bu işlemlerden açığa çıkan ürünler sıralı bir şekilde filtreleme ve damıtma işlemlerinden sonra çeşitli amaçlar için kullanılabileceği gibi işlem görmeden doğrudan ham petrol iletim ağına veya rafineriye yüklenebilir. Bu yöntemlerin en meşhuru ve uygulananı pirolizdir ki bu yöntemde genellikle katı maddeler havasız veya eylemsiz ortamlarda yüksek sıcaklığa (400 °C-900°C) maruz bırakılır. Bazen bu işlem argon ve helyum gibi inert gazlar eşliğinde yapılır. Piroliz işlemi aslında diğer bir açıdan bir analitik tayin yöntemidir. Katı maddeden yüksek sıcaklıkta kopan moleküller spektroskopik olarak analiz edilir ve katı maddenin bütünü hakkında çıkarımlar yapılır. Fakat bizim çalışmamızda sadece geri dönüşüm açısı çalışılmıştır. Piroliz işleminden elde edilen ürünlerin katı olanı çar, sıvı olanı tar ve gaz olanı gazlı ürünler olarak adlandırılmaktadır. Piroliz işlemi için genel bir deneysel gösterim Şekil 1.1. ve Şekil 1.2.'de verilmiştir. Burada katı biyokütle pirolizin gerçekleştiği reaktöre beslenmektedir. Reaktör genellikle önceden istenen sıcaklığa ayarlanmış bir fırına yerleştirilir. Reaktörde gerçekleşen daha çok ayrışma, parçalanma ve kısmen dönüşüm reaksiyonları sonucu ortaya çıkan düşük ve orta büyüklükteki moleküller gaz olarak fırından reaktörün ağzından dışarıya çıkan borular vasıtasıyla dış ortama taşınırken sıcaklığın düşmesi ile yoğunlaşır ve borularda ve sıvı toplama kapında biriktirilir. Yoğunlaşamayan kısım yine gaz olarak başka kaplarda toplanabilir.



Şekil 1.1. Piroliz deney düzeneği ve temsili biyokütle ve ürün fotoğrafları

Katı genelde reaktör içinde kalır ve odun kömürü şeklinde toplanabilir. Yapı, morfoloji, gözeneklilik ve yapısına göre aktif karbon yapımında ve çeşitli filtreleme işlemlerinde kullanılabilir. Ya da kok kömürü gibi zehirli atık saçmayan sadece karbon dioksit üreten temiz bir yakıt olarak da kullanılabilir. Çıkan sıvı genel olarak petrol eşdeğeri olarak adlandırılmakta ve kabul görmektedir. Sulu ve yağlı olarak iki fazda açığa çıkan bu ürün çok çeşitli bileşikler ve moleküller içermektedir. Sulu faz asitler ve metanol içerirken yağlı fazın daha değerli ürünleri içerdiği düşünülmektedir. En son olarak gaz fazı ele alındığında bu fazda çok çeşitli gaz molekülleri bulunmaktadır (CO_2 , CO , CH_4 ve Hidrojen). Bu hali ile gaz fazı hidrojen zengin gaz ismini almaktadır.



Şekil 1.2. Biyokütle pirolizinden elde edilen ürünler içeriğinin tematik gösterimi

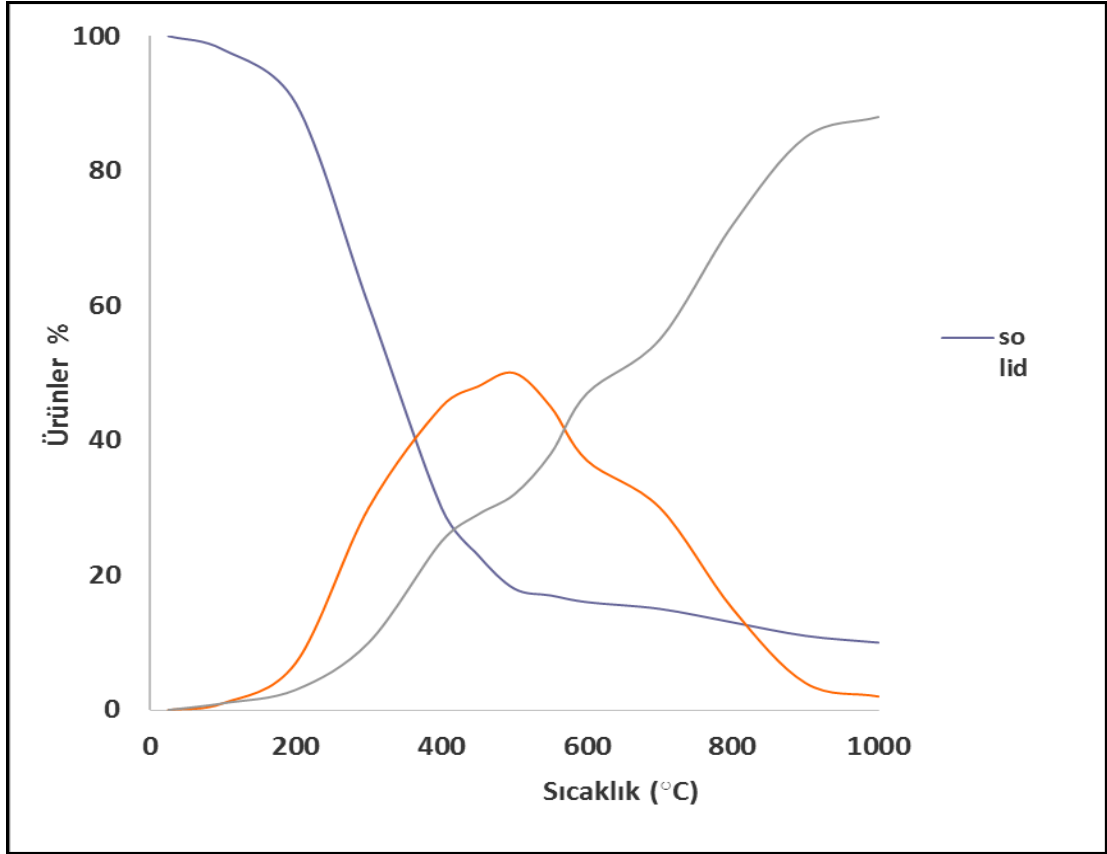
Biyokütle tek başına piroliz işlemine tabii tutulacağı gibi çeşitli karışımlar şeklinde yapılabilir. Buna kopiroliz denmektedir. Karşım çok çeşitli olabilir. Temelde işlemlerde fark bulunmamaktadır. Önemli ayrıntılardan birisi eğer bileşenler

Tablo 1.1. *Hız ve ürünlere göre piroliz işleminin özet gösterimi [10]*

Piroliz Türü	Koşullar	Sıvı	Katı	Gaz
		wt%	wt%	wt%
Hızlı	800 °C ye kadar, 1- 3 dakika	75	12	13
Orta	650 °C ye kadar, 15-20 dakika	50	25	25
Yavaş	550 °C ye kadar, birkaç saat	30	35	35
(karbonlaşma)				

Yavaş pirolizin tarihçesi odundan kömür ya da mangal kömürü üretmeye kadar gitmektedir. Burada yavaş piroliz sayesinde biyokütle fazla karbon kaybına uğratılmadan uçucu maddelerden kurtarılmaktadır. Ve hala büyük miktarlarda evsel kullanım için üretilmektedir [11-13]. Dünya sağlık örgütü üretimin standardizasyonu için hala uğraşmaktadır. Günümüzde aktif karbon üretimi, toprak ıslahı ve su filtrelenmesi için hala kullanılan geçerli bir yöntemdir [14]. Hızlı ve orta piroliz daha çok sıvı ürün eldesi için tercih edilmektedir. Oluşan kahverengi-siyah sıvı tar olarak isimlendirilmektedir. Elde edilen sıvı biyosıvı olarak anılmakta ve yakıtı dönüştürülebilmektedir. Şu an için olmasa ileride petrol fiyatlarının aşırı yükseldiği durumlarda yakıt eldesi için alternatif bir kaynak görünümündedir. Piroliz şartları ayarlandığında yüksek miktarda gaz ürün elde edilebilir ve bu ürün hidrojen zengin gaz içerdiği sürece doğru yöntemlerin uygulanması ile hidrojen kaynağı haline getirilebilir.

Piroliz işleminde katı, sıvı ve gaz ürün miktarı Şekil 1.4. de gösterilen genel şekli takip etmektedir. Sıcaklıkla beraber katı ürün azalırken gaz ürün artmakta ve sıvı ürün ise orta sıcaklıklarda bir maksimumdan geçtikten sonra o da azalmaktadır.



Şekil 1.4. Piroliz işleminde katı, sıvı ve gaz ürün oranlarının sıcaklıkla değişimi

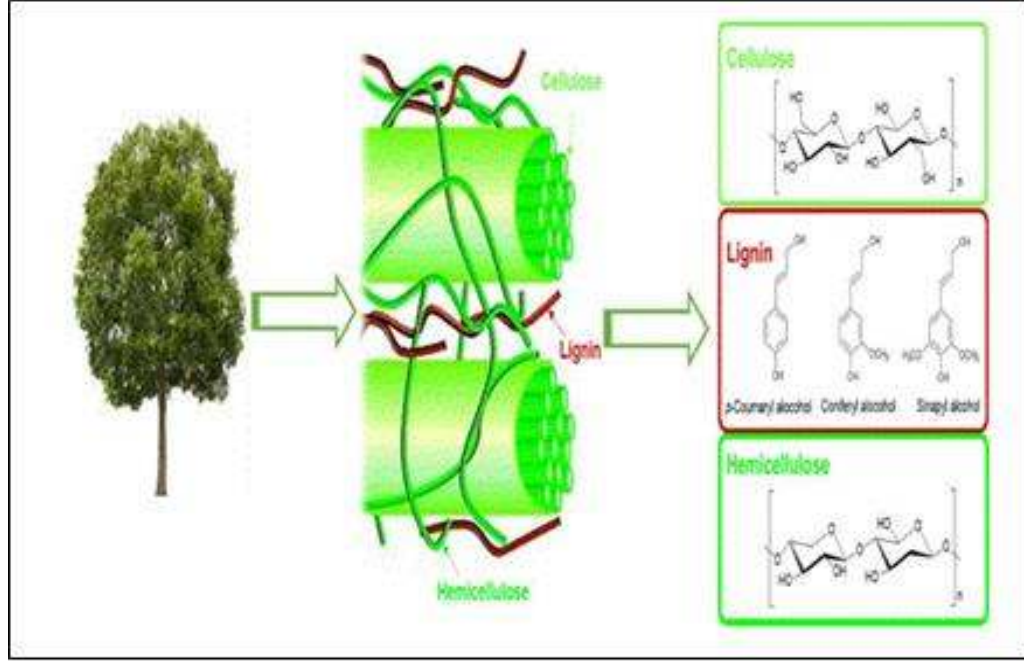
1.2. Biyokütle

Yukarıdaki açılardan değerlendirildiğinde biyokütle diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından ayrışıp hem madde üretimi hem de enerji üretimi sağlaması açısından petrol, kömür ve doğalgaza benzemektedir. Biyokütle çimenden tut ta yosun ve ağaç gibi birçok bitkiyi içermektedir. Biyokütle fotosentezde oksijen molekülünün yanına eşlik ederek oluşur. Bu açıdan bakıldığında biyokütle yaşayan madde ve malzeme olarak düşünülebilir. Ve güneş enerjisi içlerine depolamışlardır. Bitkiler hiç durmadan biyokütle üretmektedirler [15-16]. İki yüz yıldır çok önemli bir yere sahip olan biyomalzemelerin yerini günümüzde plastik malzemeler büyük oranda almıştır. Ancak biyokütle ve biyomalzemelerde doğal polimer olarak adlandırılmaktadır. Çünkü biyoküteller çeşitli oranlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içermektedirler. Ve bunlar doğal polimerler listesindedirler. Selüloz altı karbon içeren glikoz şekerinin polimer yapısıdır. Hemiselüloz ise değişik altı karbonlu şeker moleküllerinin polimer yapısıdır. Lignin ise benzen temelli aromatik polimerdir. Bu

hali ile doğal ve sentetik polimerler bir şekilde birbirleri ile uyumludur ve ileri işlemler için beraberce düşünülebilirler.

Çok çeşitli biyokütle bulunduğunu daha önce söylemiştik. Kullanım esnasında ve sonucunda çok büyük milyon tonlarca biyokütle atıkları oluşmaktadır. Bunlar orman ürünleri, tarımsal ve belediye atıkları olabilmektedir. Aslında bu atıklar değerli ürünlerdir ve doğrudan yakılarak ısı enerjisi üretilebileceği gibi çukurlara gömülerek fermantasyon sayesinde biyogaz ve toprağa yararlı kompost malzeme üretilebilmektedir. Bunların yerine piroliz gibi termokimyasal dönüşüm teknikleri ile üretilebilmektedir. Ayrıca direkt yakma atıkların içeriğinden dolayı çok verimli olmayabilmektedir. Ve çevreye özellikle havaya ve suya zararlı katı partiküllerin ve gazların salınmasına yol ve netice itibari ile de suların kirlenmesine yol açmaktadır.

Biyokütle içeriğine ve yapısına bakıldığında lignoselülozik biyokütlelerin durumu şekil 1.5. de gösterilmiştir. Genellikle mukavemeti sağlayan selülozik fiber yapı darbelere karşı dayanımı sağlayan lignin ile sarılmıştır. Bu hali ile çok sağlam kompozit bir yapı ve malzeme karşımıza gelmektedir [17-18]. Genel olarak bu üç yapıya eşit olarak bir bölüştürme mevzubahistir. Selüloz iki farklı yapıda bulunmaktadır alfa ve beta olarak. Bunlardan alfa selüloz suda çözünmez ve beta selüloz suda çözünerek nişasta ismini alır. Suda çözünmeyen selüloz yüksek kristalliğe sahip fiberler oluşturur. Ve çeşitli tekstil, yapıştırıcı ve patlayıcı sanayiinde kullanılmaktadır. Lignin ise daha çok amorf ve yumuşak bir yapıya sahiptir. Toplamda malzemenin dayanımını artırmaktadır [21-22].



Şekil 1.5. Biokütleden içeriğine ve yapısına giden yolda şematik gösterim

1.3. Plastikler

Plastikler ve polimerler doğada insanlıktan daha eski olmasına rağmen insanlar tarafından farkına varılması 18. yüzyılın sonlarında olmuştur. Doğal kauçuktan lastik, kauçuk, bakalit, selofon, naylonlar ve poşetler günümüzde çok değişik polimer ve plastikler günlük hayatımıza girmiş vaziyettedir. Son zamanlarda hafiflik, dayanım ve ucuzluğu bir araya getiren plastiklerin kullanımı giderek artmıştır. Polimerler plastiklerin esas bileşenini oluşturmaktadır. Plastiklerde polimerler ile birlikte birçok katkı maddesi kullanılmaktadır. Bunların bazıları ucuz üretim için kil ve perlit gibi dolgu maddeleri iken bazıları üretim esnasında ve son kullanımda dayanımı sağlamak için katalizörler, stabilizatörler, inhibitörler, pigmentler olarak adlandırılmaktadır. Polimerler isimlerinden de anlaşılacağı gibi tekrar eden birimlerin –merlerin çoklu (poli) halidir. Poli-çok ve mer-birim bir araya geldiğinde polimer ismini almaktadır. Çoklu birim bir başka deyişle. Günümüzde polimerler doğal maddelerden üretildiği gibi esas hammadesi petrol, doğalgaz ve kömür olmaktadır. Genellikle pelletler ve tozlar halinde ham ve saf olarak üretilen polimerler çeşitli işlemler ve katkılar ile birlikte plastik üretiminde levha ve boru şeklinde üretilmekte. Daha sonra bu ara ürünlerden son kullanım bidonlar, kumaşlar ve şişeler üretilmektedir. Bu durumda plastiklerin kullanımının giderek

yaygınlaşacağı düşünülmektedir. Aslında saf polimerlerin geri dönüşüm ve tekrar kullanım işlerinde problem gözükmez iken bilinçsiz üreticiler sadece ekonomik sebeplerden dolayı zararlı katkı maddeleri eklemekte ve bunları gizlemektedir. Dolayısı ile üretim aşamalarının kontrolü ve yerinde ayırım geri dönüşüm çalışmalarından daha önde gelmektedir. Doğru bir şekilde tasarlandığı takdirde plastikler amacına uygun kullanıldıktan kendini oluşturan esas maddelere güvenli bir şekilde çevrilebilmektedir. Dolayısı ile bundan sonra bu tür çalışmalara yoğunlaşılması daha doğru bir tercih olacaktır.

1.3.1. Plastik Çeşitleri

Günümüzde polimerik malzemeler iki geniş kategori altında incelenmektedir; termoplastik ve termoset. Termoplastikler ısıtıldığında eriyen ve yumuşayan ve tekrar tekrar kullanılmaya bir ölçüde uygun maddelerdir. Polietilen ve PET gibi. Termosetler ise bir kez sertleştikten ve şekil verildikten direkt geri dönüşüm çalışmalarına başlanmalıdır. Fenolik ve epoksi reçineler gibi aslında tekrar eden birimlere sahip tüm maddeler polimer kategorisine dahil edilebilir. Bu açıdan bakıldığında seramikler, camlar,tahtalar polimer çatısı altında düşünülebilir. Bu benzerlikten dolayı sentetik polimerler bahsi geçen tüm malzemelerin yerine geçmeye adaydır. Polimer malzemeler ucuzdur ve göreceli olarak kolay üretilirler. Polimerlerin üretiminde başlangıç maddesi olarak en çok kullanılan doğalgazdan direkt olarak alınan petrolden ise çeşitli ara işlemlerden geçtikten sonra elde edilen etilen (eten) gazıdır. Bu temel molekülden polietilenler: polietilen, polistiren, polipiropilen, polivinil klorür, poliamid, polietilen tereftalat, polibutadien, poliester, epoksiler, fenolik ve melamin reçineler üretilmektedir. Bu polimer geniş bir yelpazede kullanım alanı sunan materyallerin üretimine yol açmaktadır [23]. Polimerler daha öncede bahsi geçtiği gibi yün, pamuk, ipek ve doğal kauçuk gibi tabii olabilmektedir. Polimer ve plastikler bu açıdan bakıldığında pencere yapı malzemelerinin ve boyaların başında gelmektedir. Dolayısı ile plastiklerin bertarafında vahşi depolama işe yaramaz bir yöntemdir. Doğada bozulmadığı gibi aksine küçük parçalara bölündüğünde kirliliğin toplanamaz ve temizlenemez bir şekilde yayılmasına neden olmaktadır. Günümüzde okyanuslar mikro plastik parçaları ile kirlenilmiş bir durumdadır. Direkt yakma işlemi de verimli olmadığı için

havada zehirli sera gazlarının (CO_x, NO_x, SO_x vb.) birikmesine neden olmaktadır. Sanayi ve belediyeye ait atıklar ve tarımsal atıklarda kendine özgü yöntemler ile bertaraf edilmelidir. Polimerik atıkların büyük çoğunluğunu termoplastikler geri kalanını termosetler oluşturmaktadır.

1.3.2. Şehir Plastik Atıkları

Şehir plastik atıklarını belediyelerin sınırları içerisinde evlerden toplanarak atılan evsel atıklar oluşturmaktadır. Bunlar adına gıda kapları, süt kutuları, su şişeleri, köpük paketler, atılabilir tek kullanımlık kaplar gibi uzun bir liste yapılabilir. Bazı tarımsal ve sanayi atıklarında belediye atıkları olarak toplanmaktadır. Bunlar çuvallar, araba parçaları şeklinde tanımlanabilir. Belediye tarafından toplanan plastik atıkların büyük kısmını günlük kullanım sağlayan plastik poşetler ve şişeler oluşturmaktadır.

1.3.3. Sanayi Plastik Atıklar

Sanayi üretimi büyük miktarda plastik atık üretmektedir: Paketleme ve yapı malzemeleri, borular, levhalar ve contalar, elektrik kablosu yalıtım malzemeleri ve anahtarlar, elektronik cihaz kasaları ve araba parçaları, piller. Bu malzemeler genellikle temiz olarak kullanılmakta ve geri dönüşüm için uygun malzeme görülmüdedirler.

Ayrıca birçok plastik malzemenin üretiminde odun talaşı vb doğal malzemeler ve biyokütleler kullanılmaktadır. Dolayısı ile plastik ve biyokütlelerin kopirrolizinde doğal etkileşim parametreleri aranmaktadır. Bunlar hepsi polimer kategorisinde olan malzemelerdir. PE ve odunun kopirrolizi çar ve gaz üretimini beklenenden fazla artırmıştır [24]. Polietilenden kopan hidrojen atomunun biokütle ile etkileşimi sayesinde levoglikozan ve metoksifenol miktarı artmıştır. Cao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tekerlek atıkları ve kağıt atıklar birlikte piroliz edilmiştir ve sinerjetik etki gözlemlenmiştir [25,26]. Lastik içinde var olan kalsiyum oksitin piroliz ürünlerinde su miktarını artırdığı belirtilmiştir. Ayrıca gıda atıklarına karışan en yüksek orana sahip malzeme kağıt olarak belirlenmiştir [27,28]. Ve bunların kaynağında ve sonrasında birbirinden ayrılması büyük işgücü gerektirmektedir [29]. Atık gazete ve yüksek yoğunluk polietilenin birlikte pirolizinden beklenenden daha

fazla sıvı ve daha az gaz ve katı ürün elde edilmiştir. Plastik ve biyokütlelerin kopyolizlerinde plastik oranının artırılması daha yüksek enerji içeren moleküllerin artmasını sağlamaktadır [30].

Sanayide PS, PP, PET ve PE den sonra en çok kullanılan plastik PVC olmaktadır. PVC diğerlerinden farklı olarak klor gazı açığa çıkarmaktadır ve bu durum sararma şeklinde üründe kendini göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında PVC nin pirolizi diğer plastiklerden farklılaşmaktadır. PVC nin bozunması iki aşamada olmaktadır. Birinci aşama klor atomu kopması ve konjuge çift bağ oluşumu ve daha sonra zincir kopmasına eşlik eden aromatik yapıların oluşumudur. Bu arada kopan hidrojen ve klor atomlarının birleşmesi sonucu açığa çıkan HCl nin kaçınılmaz bir durumdur. Ve bu gaz zararlı ve korosiv bir etkiye sahiptir. Bu durum PVC ve biyokütlelerin kopyolizinde yatan sinejetik etkinin temelini oluşturmaktadır [31]. PVC ve biyokütle karışımları genel olarak beklenenden daha fazla çar ve tar üretmektedir.

Daha önce bahsedildiği gibi PVC çok kullanılan plastik malzemelerin başında gelmektedir ve pencere ve kapı doğramalarında ise birinci sıradadır. Diğer termoplastiklerden üstün olarak yüksek kullanım sıcaklığına sahiptir ve yaklaşık 200 °C lere kadar çeşitli katkıları sayesinde fiziksel yapısını korumaktadır. Bu katkıları ışık ve ısı stabilizatörleri ve antioksidant olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, binaların dış duvar kaplamalarında da yalıtım ve dekorasyon için PVC kullanılmaktadır. İyi üretilmiş PVC malzemenin dış kullanımda 20 yıllık bir ömrü bulunmaktadır. Burdan anlaşılmaktadır ki çok yakın bir zamanda çok büyük yığınlar halinde PVC ile karşılaşacağız. PVC nin klor içeriğinden dolayı yanması zor ve devam etmezken ve ayrıca çıkan klorlu zehirli gazların varlığı PVC içeren plastik malzemelerin geri dönüşüm çalışmalarına tekrar yön vermektedir. PVC tekrar kullanımda da sağlık açısından zararlı olduğu için en iyi yol piroliz olarak görülmektedir.

1.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın kapsamı PVC ile üç biyokütlenin; odun, sunta ve MDF talaşının kopyolizinden ibarettir. Çalışmanın amacı ise aralarında kopyoliz dolayısı ile sinerjetik bir etki olup olmadığının tespiti ve var ise hangi yönde olduğunun

tainidir. Bu amaçla bileşenler hem ayrı ayrı hem de birlikte kopyoliz edilmiştir. Piroliz şartları toplam iki gram madde üzerinden, 400⁰C-650 ⁰C sıcaklıkları arasında 15 dakika olarak belirlenmiştir. Bu şekilde pencere yapımında birlikte anılan PVC ve ahşap ve sunta doğramalar geri dönüşüm çalışmaları içinde birlikte düşünölmüştür. Karışımlardan deneysel olarak elde edilen temel ürünlerin yüzdeleri ile saf piroliz sonuçlarının matematiksel ve orantısal olarak bir araya getirilmesinden elde edilen teorik veriler karşılaştırılmış ve sinerjetik büyüklüğü ve yönü tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu amaca giden yolda aşağıdaki bağlantılar kullanılmıştır:

Odun ve yan ürünleri 19. Yüzyılın başına kadar başlıca yapı ve yakıt malzemesi olarak kullanılmıştır. Çeşitli ağaçlardan elde edilen ahşap ve keresteler mobilya imalatında uzun yıllar kullanılmıştır. Ayrıca savaş aletleri gibi çeşitli araçlarda tahtadan yapıla gelmiştir. Ahşap mobilya endüstrisinin yan ürünü olan talaş uzun yıllarda evsel yakıt olarak kullanılmıştır. Fakat 19. Yüzyılın ortalarında fenolik, ürea, epoksi ve melamin termoset reçinelerin üretimi ile elde edilen malzemeler ahşap malzemelerin yerini hızla almaya başlamıştır. Mobilya sunta üretimi ve yemek kapları bunlardan bazılarıdır. Bugün sunta nerdeyse sağlamlığı ve uygun fiyatı ile ahşabın yerini tamamen almak üzeredir. Sadece bazı iş sağlığı ve sağlık çekincesine sebep olan kuruma esnasında açığa çıkan küçük zehirli moleküllerin etkin şekilde bertaraf sorunu kalmıştır.

Fenolik ve ürea reçineleri, formaldehit ile beraber odun talaşı ile karıştırılıp sıcak basınç kalıplama işlemine tabii tutulduğunda çeşitli suntalar elde edilmektedir. Düşük yoğunluklu suntaların eldesinde genellikle büyük parçacık boyuna (birkaç mm) sahip odun talaşı kullanılmaktadır ve bu malzemeler genellikle sadece sunta olarak adlandırılmaktadır. Orta ve yüksek yoğunluktaki suntaların üretiminde daha küçük parçacık boyutuna sahip odun talaşı kullanılmaktadır. Dolayısı ile açığa çıkan ürün daha yoğun ve daha sağlam olmaktadır. Bu tür suntalar MDF olarak anılmaktadır. Termoset içeriğinden dolayı suntaların tekrar kullanım ve geri dönüşüm işlemleri PVC ye benzemektedir. PVC de olduğu gibi suntaların da direkt

yakılması içeriğinden dolayı etrafa zehirli maddeler saçmaktadır. Yine en iyi bertaraf yöntemi piroliz olarak görülmektedir.

Günümüzde pencere sistemleri metallere, odundan ve plastik malzemelerden üretilmektedir. Alüminyum, kereste ve PVC belli başlı örneklerdir. En son kullanım sonrası metal parçalar diğer parçalardan yoğunluk farkından ve manyetik özelliklerden dolayı kolayca ayrılabilir. Ancak ağaç doğramalar ve PVC malzemeler beraber atılmakta ve yığılanmaktadır. Aynı zamanda PVC yapı malzeme üretimi esnasında içerisine çeşitli oranlarda odun talaşı katılmaktadır. Bu maksatla, PVC, suntalar ve odun talaşının pirolizinin birlikte düşünülmesi anlamlı bir bütün oluşturmaktadır. PVC ve suntalar içeriğinden dolayı polimer malzemeler olarak düşünülebilir. Bundan dolayı bu çalışmada polimerlerin ve biyokütlelerin pirolizi beraberce düşünülmüştür. Çünkü her iki bileşen yapay ve doğal polimerler olarak birlikte anılabilmektedir. Böylelikle saf bileşenler ayrı ayrı ve değişik oranlarda karıştırılarak piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Katı, sıvı ve gaz gibi temel ürün miktarları bulunmuştur. Ve aralarındaki etkileşimler çeşitli şekillerde aydınlatılmıştır. Teorik ve deneysel veriler karşılaştırılarak sinerjetik etki çözümlenmiştir. Ve ileri çalışmalar için katı, sıvı örnekler toplanmıştır.

2. MATERYALLER VE DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Materyaller

Bu çalışmada kullanılan maddeleri; odun talaşı, sunta talaşı, MDF talaşı ve PVC ham tozu oluşturmaktadır. Odun ve sunta talaşları yerel mobilya sanayiinden toplanmış ve deneylerde kullanılmak üzere paketlerde depolanarak saklanmıştır. PVC tozu Ülkemizdeki PETKİM firmasından saf olarak temin edilmiştir.

Bu malzemeler gerektiği zaman kullanılmak üzere kurutulmuş ve öğütülmüş halde saklanmıştır.

2.2. Deneyisel Çalışma

Deneyler piroliz için özel olarak tasarlanmış paslanmaz çelik reaktörler içeren deney düzeneği ile yapılmıştır. Deneyler her defasında toplam 2 gram madde üzerinden yürütülmüş ve yapılmıştır. Tartılan örnekler daha önceden tartılan boş reaktöre yüklendikten sonra tekrar tartılarak alınan madde miktarının doğruluğu aradaki farktan tekrar teyit edilmiştir. Deneyler farklı sıcaklıklarda (400° C, 450°C, 500°C, 550°C ve 650 °C) yapılmıştır. Yüklü reaktörler önceden ısıtılmış fırınlara yerleştirilmiş ve sistem kapatıldıktan sonra sıvı akımının kesildiği süre olan 15 dakika boyunca piroliz işlemi sürdürülmüştür. Bu aşamadan sonra deney düzeneği sökülerek hafif soğumaya bırakılarak deney düzenekleri tekrar tartılmıştır. Aradaki farklardan ve toplanan sıvı ve katı miktarlarından hareketle yüzdelik katı, sıvı ve gaz oranlar tespit edilmiştir. Saf maddelerin piroliz işlemi tüm sıcaklıklarda gerçekleştirildikten sonra karışımların pirolizine geçilmiştir.

PVC tozları çeşitli oranlarda (1: 1), (1.4: 0.6) ve (0.6: 1.4) ayrı ayrı olarak odun talaşı, sunta talaşı ve MDF talaşı ile karıştırılmış ve yine toplam 2 gram madde üzerinden piroliz deneyleri yürütülmüştür. Saf maddelerin piroliz ürünlerinin yüzdeliklerinden hareketle teorik oranlama ile karışımların pirolizinden elde edilen ürünlerin hesabı yapılmış ve karışımların deneylerinden elde edilen sonuçlar ile

karşılaştırılmıştır. Buradaki hesaplamalar aşağıdaki denklemlerde Denklem 1-5 de verilmiştir.

$$x_i = \frac{Wt (Exp.)}{2g} \times 100 \quad (1)$$

$Wt (Exp.)$ = her bir deneyden elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün miktarları.

x_i = her bir ürün için yüzdelik ifade.

Daha sonra her bir deney seti için aritmetik ortalama (2) ile hesaplanmıştır

$$\bar{x}_{Exp.} = (\sum x_i) / n \quad (2)$$

$\bar{x}_{Exp.}$: aritmetik ortalama

i : PVC, Wood chips, Chipboards, MDF

n : 3

Daha sonra her bir üçlü deney seti standart sapma (3) ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x}_{Exp.})^2}{n-1}} \quad (3)$$

σ_{n-1} : standart sapma

Bir sonraki aşamada karışımlara ait teorik hesaplamalar (4) ile yapılmıştır.

$$\bar{X}_{\text{Theor.}} = \bar{X}_{(\text{Exp.})j} \cdot r_j + \bar{X}_{(\text{Teor})k} \cdot r_k \quad (4)$$

$\bar{X}_{\text{Teor.}}$: teorik verim

j= Odun talaşı, Sunta, MDF

k = PVC

$r_j = 1.4, 1.0, 0.6$

$r_k = 2 - r_j$

Ve son olarak deneysel ve teorik ortalamaların farkı (5) ile hesaplanmıştır.

$$\Delta M = \bar{X}_{\text{Exp}} - \bar{X}_{\text{Teor}} \quad (5)$$

ΔM : aritmetik ortalama farkı

3. SONUÇLAR

Deneyler sonucunda elde edilen veriler kaydedilmiş ve gerekli hesaplamalardan sonra ortaya çıkan sonuçlar tablolar halinde sunulmuştur. Her bir deney tek yapılmış, her defasında deney düzeneği temizlenip kurutulup bir sonraki deney için hazırlanmıştır. Her bir deney üçer defa tekrar edilmiştir. Ortalamalar ve standart sapmalar tablolarda gösterilmiştir. Bu aşamada hiçbir veri eksiltilmemiştir. Yorumlar tüm veriler üzerinden yapılmıştır. Deney tekrar sayısı 10-20 den az olduğu için standart sapma formülü bu duruma göre seçilmiştir. Bağımsız değişken olarak en başta sıcaklık gelmektedir. Sonuçlardaki varyasyonun çoğu sıcaklığın bir etkisi olarak verilmiştir. Sonuçlar daha çok katı, sıvı ve gaz ürün miktarı olarak verilmiştir. Bu durumda bağımlı değişken bu üç temel ürün miktarları olmuştur. Karışımlarda bir diğer bağımsız değişken karışım oranları olmuştur. Karışım oranlarındaki değişimin ürün miktarlarına olan etkisi verilmiştir. Son olarak saf malzeme ürün oranlarından karışımlar için elde edilen teorik ürün verimi ile karışımlardan elde edilen deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Bu sayede karışımlardaki etkileşim ve etkileşimin hangi katı, sıvı veya gaz ürün miktarını artırıcı ve azaltıcı yönde etki ettiği belirlenmiştir. Şimdi sonuçlar bu mantık çerçevesinde sırası ile tek tek verilecektir.

İlk başta odun talaşına ait veriler Tablo 3.1.'de sunulmuştur. Sıvı, katı ve gaz ürünlere ait veriler sıcaklığın bir değişimi olarak verilmiştir. Her bir ürün ve her bir sıcaklık için sonuçlar gösterilmiş, ortalama hesap edilmiş ve standart sapmalar belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında sıvı ürün miktarı 47-60, katı ürün miktarı 35-20 ve gaz ürün miktarı 17-20 arasında değerler almıştır. Sıvı ürün miktarı sıcaklık ile artmış ve toplam ürün miktarının yarıdan fazlasını oluşturmuştur. Katı ürün miktarı ise beklenildiği gibi sıcaklık ile azalmış ancak bu azalma çok keskin olmamıştır. Gaz ürün miktarı da sıcaklık ile çok az artan bir görüntü sergilemektedir. Bu durum sıcaklık aralığının çok geniş olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Standard sapmalar ortalama sonuçlar ile kıyaslandığında küçük kabul edilebilir ve hata payının az olduğu ve deneylerin tutarlı olduğu söylenebilir.

Tablo 3.1. *Saf odun talaşı piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi*

Sic. (°C)	Saf WoC														
	sıvı					katı					gaz				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	50	45	45	47	3	35	35	35	35	0	20	20	15	18	3
450	50	55	55	53	3	30	30	30	30	0	15	15	20	17	3
500	55	60	55	57	3	25	25	25	25	0	20	15	20	18	3
550	60	60	60	60	0	25	25	20	23	3	15	15	15	17	0
650	60	60	60	60	0	20	20	20	20	0	20	20	20	20	0

Saf sunta talaşına ait sonuçlar Tablo 3.2.'de verilmiştir. Sıvı ürün ranjı 35-45, katı ürün değişimi 40-25 ve gaz ürün değişimi 25-22 aralığındadır. Odun talaşına göre sıvı ürün % 10 oranında daha az bulunmuştur. Bu azalma katı ve gaz ürünlerde beşer puanlık artış ile kendini göstermiştir. Standard sapma değerleri de odun talaşına göre bir miktar artış göstermiştir. Bu durum sunta atıklarının odun talaşı atıkları kadar homojen olmadığının bir göstergesi olarak düşünülebilir.

Tablo 3.2. *Saf sunta talaşı piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi*

Sic. (°C)	saf ChB														
	sıvı					katı					gaz				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	30	35	40	35	5	45	35	40	40	5	25	30	20	25	5
450	45	30	45	40	9	35	40	30	35	5	20	30	25	25	5
500	45	45	55	48	6	30	30	25	28	3	25	25	20	24	3
550	50	50	50	50	0	25	25	25	25	0	25	25	25	25	0
650	50	55	55	53	3	25	25	25	25	0	25	20	20	22	3

Saf MDF talaşına ait piroliz sonuçları Tablo 3.3.'de verilmiştir. Sıvı ürün miktarı sıcaklık ile beraber 35 den 48 e giderken 52 lik bir maksimum değere ulaşmıştır. Katı ürün miktarı 40 dan 20 ye düşmüş ve gaz ürün miktarı 25 den 32 ye yükselmiştir. Bu hali ile sonuçlar sunmaya benzemektedir. Standard sapma değerleri de sunta ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 3.3. *Saf MDF talaşı piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi*

Sic. (°C)	saf MDF														
	sıvı					katı					gaz				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	30	35	40	35	5	45	35	40	40	5	25	30	20	25	5
450	45	35	50	43	8	35	35	25	32	6	20	30	25	25	5
500	45	45	35	42	6	30	25	30	28	3	25	30	35	30	5
550	50	50	55	52	3	25	25	25	25	0	25	25	20	23	3
650	50	45	50	48	3	20	20	20	20	0	30	35	30	32	3

PVC örneklem itibari ile zaten odun, sunta ve MDF talaşlarından ayrılmaktadır. Dolayısı ile piroliz ürün sonuları ve sıcaklıkla değişimini zaten farklı olacağı beklenebilir. Geçektende Tablo 3.4 bakıldığında görülen değerler diğer üç biyokütle sayabileceğimiz malzemelerden elde edilen değerlerden çok farklı görünmektedir. İlk başta 400 °C de hiç sıvı ürün elde edilmemiştir. Sıcaklık ile sıvı ürün artarak ancak % 20 ye ulaşmıştır ki bu diğer üç ürünle kıyasla 30-40 puanlık bir azlığa tekabül etmektedir. Gaz ürün 400°C de bile % 60 oranında başlamış ve sıcaklık ile fazla değişmeyerek 550 °C de % 69 değerine ulaştıktan sonra 650 °C de % 65 değerine inmiştir. Dolayısı ile PVC diğer üç üründen farklı olarak 30-40 puan daha fazla gaz ürün oluşturmuştur. Bu durum bozunma esnasında PVC den ayrılan ve soğuma ile yoğunlaşamayan klor gazı ile açıklanabilir. Katı ürün miktarındaki değişim 40 dan 15 e şeklindedir ve bu açıdan diğer üç ürünle benzerlik göstermektedir. Bu durumda PVC kesinlikle diğer üç üründen gaz ürünündeki fazlalık ve sıvı üretimindeki azlıktan dolayı ayrılmaktadır. Ve farklı bozunma ve piroliz mekanizmalarına sahip olduğunu göstermektedir. Standard sapma değeri de diğer üç ürün ile benzerlik göstermektedir. Ancak 550 °C deki durum tekrar gözden geçirilmelidir.

Tablo 3.4. *Saf PVC tozu piroliz ürünlerinin sıcaklık ile değişimi*

Sic. (°C)	saf PVC														
	sıvı					katı					gaz				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	0	0	0	0	0	40	40	40	40	0	60	60	60	60	0
450	5	5	0	3	3	35	35	30	33	3	70	60	60	64	6
500	10	15	10	12	3	30	20	20	23	6	60	65	70	65	5
550	25	25	20	18	3	13	15	10	13	3	75	85	60	69	13
650	20	20	20	20	0	15	15	15	15	0	65	65	65	65	0

Tablo 3.1.- Tablo 3.4.'deki durum özetlendiğinde PVC, Odun, Sunta ve MDF talaşı ile kıyaslandığında farklı sonuçlar üretmiştir. PVC daha çok gaz ürün üretirken, diğer üç ürün bu sıcaklık aralığında daha çok sıvı ürün üretmektedir. Bu durum bu dört maddenin kendi yapısal farklılıklarının piroliz esnasındaki bozunma reaksiyonlarına yansması şeklinde düşünülebilir. Odun talaşı zaten tam bir biyokütle olarak giriş kısmında anlatılan biyokütle özelliklerine sahiptir. Sunta ve MDF ise biyokütlenin termoset reçinelerin katalizörler eşliğinde muamelesinden ibarettir. PVC ise zaten bir saf madde olarak diğerlerinden ayrılmaktadır.

Bu durumda PVC nin diğer üç madde ile olan karışımlarının piroliz sonuçlarının sadece aritmetik ortalama ile tahmin etmek ve açıklamak güç olacaktır. Aşağıda karışımlara ait piroliz sonuçları hem deneysel hem de teorik olarak sunulacaktır.

Tablo 3.5.'da odun talaşının PVC ile kopirolizinden elde edilen sıvı ürün sonuçları verilmiştir. PVC oranı arttıkça sıvı ürün miktarı azalmakta ve iki maddeye ait ortalama değerler ilk bakışta gözlemlenmektedir. Ancak 650 °C de 0.6:1.4 oranında sıvı ürün miktarı % 8 e kadar düşmüştür. Bu sıvı ürün eldesinde negatif bir eğilim olarak düşünülebilir. İleride kıyaslamalı sonuçlar verildiğinde bu tür durumlar daha iyi değerlendirilecektir. Standard sapma değerleri de düşük seviyelerdedir. Deneylerin tutarlı yapıldığı söylenebilir.

Tablo 3.5. *PVC ve odun talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sic. (°C)	Sıvı WoC:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	35	30	40	35	5	15	25	20	20	5	45	45	40	43	3
450	30	40	35	35	5	15	20	15	17	3	45	40	45	43	3
500	25	30	35	30	5	30	25	20	25	5	40	50	50	47	6
550	30	45	50	42	10	20	15	25	20	5	30	35	35	33	3
650	40	40	40	40	0	5	10	10	8	3	40	40	40	40	0

PVC ve odun talaşının kopirolizinden elde edilen katı ürün miktarının sıcaklık ve oran ile değişimi Tablo 3.6.'da verilmiştir. Ortalama değerler dikkat çekmektedir. Zaten katı ürün oluşturmada her iki bileşen benzer özellik gösterdiği için çok farklı bir durum beklenmemektedir. Standart sapmaların düşüklüğü bu durumu destekler niteliktedir.

Tablo 3.6. *PVC ve odun talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen katı ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	Katı WoC:PVC oran														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	35	30	35	33	3	40	40	40	40	0	45	40	45	43	3
450	35	30	35	33	3	40	35	40	38	3	35	40	35	37	3
500	30	25	30	28	3	20	30	25	25	5	30	30	25	28	3
550	20	25	20	22	3	20	25	25	23	3	30	30	30	30	0
650	20	25	20	22	3	15	15	15	15	0	20	25	25	23	3

PVC ve odun talaşının kopirolizinden elde edilen gaz ürün miktarlarına bakıldığında 650 °C de 0.6:1.4 oranında ortalamanın yaklaşık 10 puan üzerinde % 77 gibi bir gaz oranı elde edilmiştir. Ayrıca 1:1 oranı özellikle ortalama sıcaklıklarda beklenenden daha fazla gaz ürün üretmiştir. Standard sapma değeri bir durum için 12 değerini alırken genel olarak yine düşük değerlerde kalmıştır.

Tablo 3.7. *PVC ve odun talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen gaz ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	Gaz WoC:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	30	25	25	27	3	45	35	40	40	5	10	15	15	13	3
450	35	30	30	32	3	45	45	45	45	0	20	20	20	20	0
500	45	45	35	42	8	50	45	55	50	5	30	20	25	25	5
550	50	30	30	37	12	60	60	50	57	6	40	35	35	37	3
650	40	35	40	39	3	80	75	75	77	3	40	35	35	37	3

Bundan sonra odun talaşı ve PVC nin kopiroliz deney sonuçlarına ilişkin Tablo 3.5.- Tablo 3.7.'de yapılan sonuç gösterimi ve tartışmalar benzer şekilde PVC nin Sunta ve MDF talaşı ile yapılan kopiroliz deney sonuçları içinde yapılacaktır.

İkinci olarak PVC ve Suntanın kopirolizi sonuçları verilerek tartışılacaktır. Tablo 9 da sıvı ürünlere ait değerler verilmiştir. Tablo 3.8. de en çok dikkat çeken standart sapma değerlerinin büyüklüğü ve değişkenliğidir. Bu durum PVC tozu ve sunta talaşının birbirleri ile fiziksel ve kimyasal uyumsuzluğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Özellikle 550 °C de 0.6:1.4 oranında hiç sıvı elde edilmemesi odaklanması gereken bir noktadır. Ve 1.1 oranı pozitif sinerjetik sıvı için uygun görülmektedir. Özellikle 650 °C de 1:1 oranı 1.4:0.6 oranından daha fazla sıvı üreterek bu durumu ispatlar niteliktedir.

Tablo 3.8. *PVC ve sunta talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	Sıvı ChB:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	10	35	35	27	14	15	10	15	13	3	25	10	35	23	13
450	10	30	30	23	12	15	10	5	10	5	15	15	35	22	12
500	25	35	10	23	13	20	5	20	15	9	25	30	25	27	3
550	15	40	40	32	15	0	0	0	0	0	25	15	20	20	5
650	5	45	40	30	22	0	20	0	7	12	25	10	20	18	8

PVC ve suntanın kopirolizinden elde edilen sonuçlara bakıldığında en dikkat çeken standard sapma değerlerinin düşük seviyede olmasıdır. Bu katı hesaplama ve tartımlarının tutarlı yapıldığının bir göstergesidir. Katı miktarı tüm oranlarda 400 °C de benzer değere sahip iken sıcaklığın artışı ile değerlerin azalışındaki farklılık sonuçları ayırtmıştır. Dolayısı ile düşük sıcaklıklarda katı ürün eldesinde pozitif bir sinerjetik etkiden bahsedilebilir.

Tablo 3.9. *PVC ve sunta talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen katı ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	katı ChB:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	45	45	50	47	3	45	45	45	45	0	45	45	50	47	3
450	40	35	35	37	3	40	40	40	40	0	40	45	40	42	3
500	25	35	25	28	6	25	30	25	27	3	35	30	35	33	3
550	25	25	25	25	0	20	20	20	20	0	30	30	30	30	0
650	25	20	20	22	3	20	15	20	18	3	30	30	30	30	0

Gaz ürünlere bakıldığında 550 °C de 0.6:1.4 oranında pozitif bir sinejetik etki açıkça görülmektedir. % 80 gibi yüksek bir gaz ürün oranına erişilmiştir. Bu şartta standard sapmanın da sıfır çıkması sinerjetik etkinin doğruluğunu ve güvenilirliğini onaylamaktadır. PVC nin en düşük olduğu oranda bile yüksek gaz eldesi PVC nin sunta üzerinde gazlaştırıcı etkisi olduğunu düşündürmektedir.

Tablo 3.10. *PVC ve sunta talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen gaz ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	Gaz ChB:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	45	20	15	27	16	40	45	40	42	3	30	45	15	30	15
450	50	35	35	40	9	45	50	55	50	5	45	40	25	37	10
500	50	30	65	48	18	55	65	55	58	6	40	40	40	40	0
550	60	35	35	48	14	80	80	80	80	0	45	55	50	50	5
650	70	35	40	48	19	80	65	80	75	9	45	60	50	52	8

Tablo 3.11.-Tablo 3.13.'de PVC nin MDF talaşı ile kopirolizinden elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin sonuçları verilecektir. Aradaki etkileşimler büyük değişkenlikler ve standard sapmalar açısından tartışılacaktır. Tablo 3.11.-Tablo 3.14. e ilk bakışta sonuçların Tablo 3.8.-Tablo 3.10. da PVC-Sunta için verilen bilgilere benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum yoğunluk ve parçacık büyüklüğü açısından farklılık göstermeyen Sunta ve MDF için normal kabul edilebilir. Dolayısı

ile bu durumda daha çok bu iki örnek ile ilişkili sonuçlar kıyas edilerek verilecektir. Yüksek biyokütle oranında MDF suntadan daha fazla sıvı ürün üretmektedir.

Tablo 3.11. *PVC ve MDF talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	sıvı MDF:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	15	30	30	25	9	5	5	5	5	0	20	15	10	15	5
450	0	25	15	13	13	0	10	15	8	8	25	40	45	37	10
500	15	25	25	22	6	10	5	15	10	5	15	25	25	22	6
550	20	40	40	33	12	5	10	10	8	3	15	15	25	18	6
650	15	45	35	32	15	15	5	25	15	10	15	20	20	18	3

Katı ürün oluşumu analiz yine analiz edildiğinde MDF ve Suntanın PVC ile kopirolizi yine benzer sonuçlar üretmiştir. Standard sapmaların büyüklüğü ve varyansı da benzemektedir. Tam bir analiz ilerdeki fark tablolarında yapılacaktır.

Tablo 3.12. *PVC ve MDF talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen katı ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	katı MDF:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	40	40	35	38	3	40	45	40	42	3	50	45	50	48	3
450	40	35	40	38	3	40	35	40	38	3	35	40	35	37	3
500	25	35	25	28	6	25	25	25	25	0	35	30	35	33	3
550	25	25	20	23	3	20	20	25	22	3	30	30	30	30	0
650	25	20	20	22	3	20	15	15	17	3	25	30	25	27	3

Gaz ürünlerde yine benzer durum gözlemlense de MDF:PVC kopirolizinde 0.6:1.4 oranında suntada olduğu gibi aşırı gaz ürün oluşumu gözlemlenmemiştir.

Tablo 3.13. *PVC ve MDF talaşının kopirolizi deneylerinden elde edilen gaz ürünlerin sıcaklık ile değişimi*

Sıc. (°C)	Gaz MDF:PVC oranı														
	01:01					0.6:1.4					1.4:06				
	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}	x ₁	x ₂	x ₃	$\bar{x}$	σ_{n-1}
400	45	30	35	37	8	55	50	55	53	3	30	40	40	37	6
450	60	40	45	48	10	60	55	45	53	8	40	20	20	27	12
500	60	40	50	50	10	65	70	60	65	5	50	45	40	45	5
550	55	35	40	43	10	75	70	65	70	5	55	55	45	52	6
650	60	35	45	47	13	65	80	60	68	10	60	50	55	55	5

3.1. Tartışma

Bu aşamada karışımların kopirolizinde bileşenler arasında katı, sıvı ve ürün oluşumunda sıcaklık ve karışım oranının ne gibi bir etkileşim olduğu sonuçların topluca gösterildiği tablolar sayesinde ortaya çıkarılmaya çalışılacaktır. Sonuçların bir arada sunulması fotografik bir bakış açısı ile sinerjetik etkinin büyüklüğü ve yönü tespit edilecektir. Bu amaçla bir ΔM aracı geliştirilmiştir ki Denklem (4) kullanılarak bulunmuştur. ΔM karışımlara ait deneysel sonuçlardan teorik sonuçların çıkarılması ile bulunmuştur. ΔM eşittir $\bar{x}_{Exp} - \bar{x}_{Theor}$ olarak düşünülebilir. Bu durumda ΔM değerinin pozitif ve büyük olması bahsi geçen ürün için beklenilenden daha çok ürün elde edildiğini göstermektedir. Bu sinerjetik etki olarak tanımlanmıştır. ΔM değerinin negatif olması beklenilenden daha az ürün elde edildiğini göstermektedir. Bu durumda bileşenlerin birbirlerini baskıladığı durumu düşünülebilir. Toplamda katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç değişken olduğu için toplam serbestlik derecesi iki olmaktadır. Bunun anlamı şudur üç ürünün oranı aynı anda artamaz ve azalmaz, buna yasak koşul diyebiliriz ki toplam yüzdelik oran her zaman 100 olmalıdır. Bu durumda bir veya iki ürünün oranı beklenilenden fazla olduğunda iki veya bir ürünün miktarı azalmalıdır. Şimdi ilk olarak PVC nin odun talaşı, Sunta ve MDF ile kopirolizinden elde edilen deneysel ve teorik değerler ve ΔM değeri sıcaklık ve oran eşliğinde ayrı ayrı verilecektir. Daha sonra yalnızca ΔM değerleri tüm değişkenler açısından tek bir tabloda verilerek esas durum özetlenecektir.

Tablo 3.14.'de PVC ve odun talaşının kopirolizine ait ΔM değerleri verilmiştir. ΔM değerlerine bakıldığında genel olarak düşük sıcaklıkta sıvı oluşumunun ve bir parça

katı oluşumunun daha fazla eldesi yani sinerjetik etkileşme durumu söz konusudur. Yüksek sıcaklıklarda ise gaz oluşumu desteklenmektedir ve sinerjetik etki mevcuttur.

Tablo 3.14. *PVC ve odun talaşının kopirolizinden elde edilen deneysel ve teorik ürün verimlerinin karşılaştırılması*

Sıc. (°C)	^j Örneklem Oranları	$\bar{x}_{Exp}$			$\bar{x}_{Teor}$			$\Delta M = \bar{x}_{Exp} - \bar{x}_{Teor}$		
	WoC: PVC	sıvı	katı	gaz	liq.	sol.	gas	liq.	sol.	Gas
400	1:1	35	38	27	24	38	38	11	0	-11
	0.6:1.4	20	40	40	14	39	47	6	1	-7
	1.4:0.6	43	43	14	33	37	30	10	6	-16
450	1:1	35	33	32	29	32	39	6	1	-7
	0.6:1.4	17	38	45	19	33	48	-2	5	-3
	1.4:0.6	43	37	20	39	31	30	4	6	-10
500	1:1	30	28	42	35	25	40	-5	3	2
	0.6:1.4	25	25	50	26	24	50	-1	1	0
	1.4:0.6	47	28	25	44	25	31	3	3	-6
550	1:1	42	22	36	40	18	42	2	4	-6
	0.6:1.4	20	23	57	31	16	53	-11	7	4
	1.4:0.6	33	30	37	48	20	32	-15	10	5
650	1:1	40	22	38	40	18	42	0	4	-4
	0.6:1.4	8	15	77	32	17	51	-24	-2	26
	1.4:0.6	40	23	37	48	19	33	-8	4	4

Sunta ve PVC durumunda da odun talaşı ve PVC durumundan farklı olarak yüksek sıcaklıklarda gazlaşma daha bariz görünmektedir. Ayrıca, katı oluşumu yine az miktarda desteklenirken ΔM değerindeki değişim daralmakta yani ranj azalmaktadır. Sonuç olarak düşük sıcaklıklarda daha çok sıvı ve katı eldesi yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça daha çok gaz eldesin de dönmektedir.

Tablo 3.15. *PVC ve sunta talaşının kopirolizinden elde edilen deneysel ve teorik ürün verimlerinin karşılaştırılması*

Sıc. (°C)	j ^r Samples ratio ChB: PVC	$\bar{x}_{Exp}$			$\bar{x}_{Teor}$			$\Delta M = \bar{x}_{Exp} - \bar{x}_{Teor}$		
		sıvı	katı	gaz	sıvı	katı	gaz	Sıvı	katı	gaz
400	1:1	27	47	26	18	40	42	9	7	-16
	0.6:1.4	13	45	42	11	40	35	2	5	7
	1.4:0.6	23	47	30	25	34	49	-2	13	-19
450	1:1	23	37	40	22	34	44	1	3	-4
	0.6:1.4	10	40	50	15	34	51	-5	6	-1
	1.4:0.6	22	42	36	30	35	35	-8	7	1
500	1:1	23	28	49	30	26	44	-7	2	5
	0.6:1.4	15	27	58	23	26	51	-8	1	7
	1.4:0.6	27	33	40	38	27	35	-11	6	5
550	1:1	32	25	43	35	19	46	-3	6	-3
	0.6:1.4	0	20	80	28	17	55	-28	3	25
	1.4:0.6	20	30	50	41	22	37	-21	8	13
650	1:1	30	22	48	37	20	43	-7	2	5
	0.6:1.4	7	18	75	30	18	52	-23	0	23
	1.4:0.6	18	30	52	44	22	34	-26	8	18

MDF ve PVC durumu, Sunta ve PVC durumuna çok benzemektedir. Yani gazlaşma her koşulda desteklenmektedir. Az miktarda katı oluşumunun da desteklendiği söylenebilir. Bu çıkarım ΔM değerinin işareti ve büyüklüğüne bakılarak kolayca yapılabilir.

Tablo 3.16. *PVC ve MDF talaşının kopirolizinden elde edilen deneysel ve teorik ürün verimlerinin karşılaştırılması*

Sıc. (°C)	j^r Samples ratio	$\bar{x}_{Exp}$			$\bar{x}_{Teor}$			$\Delta M = \bar{x}_{Exp} - \bar{x}_{Teor}$		
	MDF: PVC	sıvı	katı	gaz	sıvı	sol.	gas	Sıvı	katı	Gaz
400	1:1	25	38	37	18	40	48	7	-2	-11
	0.6:1.4	5	42	53	11	40	49	-6	2	4
	1.4:0.6	15	48	37	25	40	35	-10	8	2
450	1:1	13	38	48	23	33	44	-10	5	4
	0.6:1.4	8	38	54	15	34	51	-7	4	3
	1.4:0.6	37	37	26	31	32	37	6	5	-11
500	1:1	22	28	50	27	26	47	-5	2	3
	0.6:1.4	10	25	65	21	25	54	-11	0	11
	1.4:0.6	22	33	45	33	27	40	-11	6	5
550	1:1	33	23	44	35	19	46	-2	4	-2
	0.6:1.4	8	22	70	29	17	54	-21	5	16
	1.4:0.6	18	30	52	42	22	36	-24	8	16
650	1:1	32	22	46	34	18	48	-2	4	-2
	0.6:1.4	15	17	68	29	17	54	-14	0	14
	1.4:0.6	18	27	55	40	19	41	-22	8	14

Tablo 3.14.-Tablo 3.16. özetlendiğinde PVC, Sunta ve MDF ile birlikte kopiroliz edildiğinde daha çok gaz ürün elde edilirken odun talaşı ile kopirolizinde daha çok sıvı elde edilmektedir.

Tablo 3.17. Tüm ΔM değerlerinin karşılaştırılması

Sıc. (°C)	j ^r Samples ratio	$\Delta M = \bar{x}_{Exp} - \bar{x}_{Teor}$								
		Sıvı			Katı			Gaz		
		WoC	ChB	MDF	WoC	ChB	MDF	WoC	ChB	MDF
400	1:1	11	9	7	0	7	-2	-11	-16	-11
	0.6:1.4	6	2	-6	1	5	2	-7	7	4
	1.4:0.6	10	-2	-10	6	13	8	-16	-19	2
450	1:1	6	1	-10	1	3	5	-7	-4	4
	0.6:1.4	-2	-5	-7	5	6	4	-3	-1	3
	1.4:0.6	4	-8	6	6	7	5	-10	1	-11
500	1:1	-5	-7	-5	3	2	2	2	5	3
	0.6:1.4	-1	-8	-11	1	1	0	0	7	11
	1.4:0.6	3	-11	-11	3	6	6	-6	5	5
550	1:1	2	-3	-2	4	6	4	-6	-3	-2
	0.6:1.4	-11	-28	-21	7	3	5	4	25	16
	1.4:0.6	-15	-21	-24	10	8	8	5	13	16
650	1:1	0	-7	-2	4	2	4	-4	5	-2
	0.6:1.4	-24	-23	-14	-2	0	0	26	23	14
	1.4:0.6	-8	-26	-22	4	8	8	4	18	14

Tablo 3.17. çalışmanın tamamını özetler niteliktedir. Özellikle kopiroliz çalışmalarında bileşenler arasındaki sıcaklık ve oranla ürünlerin değişimindeki sinerjetik etkiyi takip etmek mümkün olabilmektedir. Tablo iki boyutlu olmasına rağmen bir matris şeklinde iki bağımsız değişkenin bir bağımlı değişkene etkisi incelenmektedir. Tabloya çeşitli perspektiflerden bakıldığında çeşitli fotografik çıkarımlar yapılabilir. Orta kolonda yer kalan katı ürün değerlerine bakıldığında küçük ama genel olarak pozitif değerler göze çarpmaktadır. Sol üst köşeden sağ alt köşeye doğru bakıldıkça düşük sıcaklıkların sıvı ürünü verimini ve

yüksek sıcaklıkların gaz ürünü verimini artırdığı rahatça görülebilmektedir. Sinerjetik etki % 30 lara kadar çıkabilmektedir ki toplam değerin % 100 olduğu hatırlandığında sinerjetik etkinin beklenen ürün verimini anlamlı bir şekilde artırabileceği söylenebilir. Farklı şekillerde düzenlendiğinde karışım oranının da etkisi daha kolay görülebilecektir. Bu durumda esas bağımsız değişken karışım oranı, ikincil değişken sıcaklık ve bağımlı değişkenler ürün verimleri olacak şekilde tablo düzenlenmelidir.

Alanyazın incelendiğinde odun ve sunta talaşının pirolizine dair araştırmamız ölçüsünde piroliz çalışmalarına rastlanmamıştır. Bunun sebebi bu atıkların doğrudan verimli bir şekilde yakılabildiği düşünülebilir. PVC için ise giriş kısmında bahsedildiği gibi saf halinde çok sayıda piroliz çalışması mevcuttur. Bu çalışmada ise pencere yapımında kardeş olan PVC, ahşap ve Suntaların pirolizi birlikte düşünülmüştür.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kullanılan odun, sunta, MDF, PVC ve atıkları zaten değerli ürünlerdir. Çünkü bu ürünler, malzemeler ve ya maddeler nihai olarak tam yanmaya maruz bırakılabilirler ve açığa çıkan ısı çeşitli evsel ve sanayi işlemleri için kullanılabilir. Yalnız, sunta, MDF ve PVC içerdikleri katkı maddelerinden dolayı yanma esnasında dışarıya tehlikeli bazı maddeler salabilmektedir. Özellikle, PVC Klorlu korozyon yapıcı ozon tabakasına zararlı bileşikler yanma esnasında çevreye yayması mümkündür. Dolayısı ile bu maddelerden direkt yakma yerine çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler ile değerli ürünler eldesi belli bir konu başlığını oluşturulmaktadır. Odun, sunta, MDF ve PVC nin mobilya ve özellikle kapı ve pencere üretiminde kullanılma miktarına bakıldığında bu konu daha ilgi çekici gelmiştir. Bu şekilde bu malzemelerin birlikte bertarafı ve geri dönüşüm çalışmaları önem arz etmiştir. Bu konuda bilgisi olmayan bu alanda çalışan kişiler bertaraf esnasında bu malzemeleri bir görmektedir. Özellikle PVC pencerelerin ahşap ve benzeri desen ile kaplanmaları bunları birbirinden yerinde ve sonrasında ayırtırmayı güçleştirmektedir.

Bu amaçla bu çalışmada bu maddeler ayrı ayrı ve birlikte çeşitli oranlarda belirli sıcaklıklarda termokimyasal bir dönüşüm tekniği olan piroliz yöntemi ile geri dönüşüm çalışmalarına maruz bırakılmıştır. Deneyler bu amaç için özel tasarlanmış el yapımı araçlar ile gerçekleştirilmiştir. Genel olarak deneyler iki gram madde üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu açıdan bakıldığında bu oran pilot çalışma olarak kabul edilmekte ve gerçek hayat çalışmalarına yakın sonuçlar vermektedir. Madde miktarı birkaç mg üzerinden yapılan diğer özel piroliz çalışmaları daha çok analitik yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, çıkan ürünler katı, sıvı ve gaz yüzdeleri şeklinde tartılmış, hesaplanmış, toplanmış ve gösterilmiştir. Her bir deney üç defa tekrar edilerek çalışmanın geçerliliği ve güvenilirliği sağlanmıştır. Toplanan ürünler ileri analizlerde kullanılacaktır.

Piroliz çalışmalarında temel ürünler (katı, sıvı ve gaz) ürünler düşünüldüğünde genel olarak sıcaklıkla birlikte başlangıç ve/veya katı ürün azalmakta, gaz ürün artmakta ve

sıvı ürün belli bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaktadır (Şekil 4). Ancak bu gözlem ve trend 900⁰C-1000⁰C gibi yüksek sıcaklıklara çıkıldığında gözlenebilmektedir. Bu çalışmada ise sıcaklık piroliz için düşük kabul edilebilecek 650⁰C gibi bir sıcaklık kullanılmıştır. Dolayısı ile bizim çalışmamızda katı azalırken hem gaz hem de sıvı artışı gözlemlenmiştir. Sıvı miktarının azalmaya başlayacağı sıcaklığa çıkılmamıştır. Ama bu durum piroliz sıvılarının petrol eşdeğeri kabul edildiği noktasından olumlu gözükmektedir.

Bazı spesifik çıkarımlar aşağıda listelenmiştir:

- Bütün grup deneylerde ortalama ve standart sapmalar bulunmuştur.
- PVC çeşitli oranlarda Odun, Sunta ve MDF ile karıştırılmış ve piroliz yapılmıştır.
- Bu karışımlardan elde edilen deneysel sonuçlar ile saf maddelerden çıkan sonuçlardan elde edilen teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.
- Bu şekilde PVC nin diğer maddeler ile etkileşimleri ortaya çıkarılmıştır.
- Deneysel sonuçlar ile teorik sonuçların karşılaştırmasında kullanılan ve geliştirilen ΔM aracı sayesinde etkileşimin yönü tayin edilmiştir.
- Bu veriler sayesinde daha çok istenen ürün üretimi için gerekli şartların tespiti önceden mümkün olabilecektir.
- En çok etkileşim ve bir açıdan değişim PVC ve odunun birebir karışımında gözlemlenmiştir. 400 ⁰C de sıvı ürün teorik olarak % 24 beklenirken deneysel olarak % 35 sıvı ürün elde edilmiştir.
- Petrol eşdeğeri olarak kabul edilen pirolitik sıvıların beklenilenden çok çıkması istendik bir durumdur.
- Toplam ürün % 100 olduğu için bir şartta bir ürün fazla oluştuğunda serbestlik derecesi düşünüldüğünde diğer bir veya iki ürün beklenilenden daha az olmak zorundadır.
- Odun talaşı katkısız olduğu için Sunta ve MDF den farklı sonuçlar üretmiştir. Özellikle bu etki kendisini yüksek sıcaklıklarda sinerjetik olarak gazlaştırma ve miktarında katalitik olarak göstermiştir.

- Ancak en yüksek gaz oranı odun ve PVC nin 0.6:1.4 oranında elde edilmiştir. Teorik beklenen % 51 iken % 77 gaz ürün elde edilmiştir. 26 değerinde sinerjetik fark ortaya çıkmıştır.
- Bu çalışma sayesinde literatürde çok yer almayan odun, sunta ve PVC nin ayrı ayrı ve birlikte piroliz çalışması gerçekleştirilmiş olmaktadır.

Sonuç olarak piroliz prosesi kontrol edilebildiğinde istenen ürünün daha fazla elde edilebilmesi mümkün olabilmektedir. Bunun tam olarak tayini içinde reaksiyon mekanizmaları ve moleküler seviyede ürün karakterizasyonu gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun & Y. Wang, (2014). Chemical Society reviews, 43, 7594-7623.
- [2] S. A. Kalogirou, (2004). Progress in Energy and Combustion Science, 30, 231-295.
- [3] J. C. Serrano-Ruiz & J. A. Dumesic, (2011). Energy Environ. Sci., 4, 83-99.
- [4] C. H. Zhou, X. Xia, C. X. Lin, D. S. Tong & J. Beltramini, (2011). Chemical Society reviews, 40, 5588-5617.
- [5] J. Q. Bond, A. A. Upadhye, H. Olcay, G. A. Tompsett, J. Jae, R. Xing, D. M. Alonso, D. Wang, T. Zhang, R. Kumar, A. Foster, S. M. Sen, C. T. Maravelias, R. Malina, S. R.H. Barrett, R. Lobo, C. E. Wyman, J. A. Dumesic & G. W. Huber, (2014). Energy Environ. Sci., 7, 1500-1523.
- [6] Bridgwater A. V., & Peacocke G. V., (2000). "Fast pyrolysis processes for biomass," Renew. Sustain. Energy Rev., 4(1), pp. 1-73.
- [7] Kersten S., & Garcia-- Perez M., (2013). "Recent developments in fast pyrolysis of ligno-- cellulosic materials," Curr. Opin. Biotechnol., 24(3), pp. 414-20.
- [8] Antal, Jr. M. J., Helsen L. M., Kouzu M., L     J., & Matsumura Y., (2014). "Rules of Thumb (Empirical Rules) for the Biomass Utilization by Thermochemical Conversion," J. Japan Inst. Energy, 93(8), pp. 684-702.
- [9] Mohan D., Pittman C. U., & Steele P. H., (2006). "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-- oil: A Critical Review," Energy & Fuels, 20(3), pp. 848-889.
- [10] L     J., & Authier O., (2011). "Characterization of biomass fast pyrolysis," Biomass Convers. Biorefinery, 1(3), pp. 133-147.
- [11] Violette M., (1853). "Memoire sur les charbons de bois," Ann Chim Phys, 32, p. 304.
- [12] Kammen D. M., & Lew D. J., (2005). Review of Technologies for the Production and Use of Charcoal.
- [13] Antal M. J., & Gr  nli M., (2003). "The Art, Science, and Technology of Charcoal Production," Ind. Eng. Chem. Res., 42, pp. 1619-1640.
- [14] Antal M. J., & Mok W. S. L., (1990). "Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass," Energy & Fuels, 4, pp. 221-225.
- [15] Perez MG, & Chaala A, (2002). Roy C, Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. J Anal Appl Pyrolysis 65:111-36.

- [16] Mckendry P. (2002). Energy production from biomass (Part 1): overview of biomass . *Bioresource Technol* 83:37-46.
- [17] E. M. Rubin, (2008). *Nature*, 454, 841-845.
- [18] M. Stocker, (2008). *Angewandte Chemie*, 47, 9200-9211.
- [19] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo & T.-y. Yun Hin, (2012). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5910-5923.
- [20] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu & Y. Li, (2014). *Progress in Energy and Combustion Science*, 42, 35-53.
- [21] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink & A. Bohn, (2005). *Angewandte Chemie*, 44, 3358-3393.
- [22] L. Zhou, Y. Wang, Q. Huang & J. Cai, (2006). *Fuel Processing Technology*, 87, 963-969.
- [23] AlkaZadagaonkar (et al.,) (2009). Conversion of waste plastic into liquid fuels. A major breakthrough in the arena of non conventional sources of energy. Information Brochure and Technical.
- [24] S. Kumagai, K. Fujita, T. Kameda, & T. Yoshioka., (2016). Interactions of beech wood– polyethylene mixtures during co-pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 122, 531-40.
- [25] Q. Cao, L.e. Jin, W. Bao, & Y. Lv., (2009). Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. *Fuel Processing Technology*. 90, 337-42.
- [26] J.D. Martínez, A. Veses, A.M. Mastral, R. Murillo, M.V. Navarro, & N. Puy, et al., (2014). Co- pyrolysis of biomass with waste tyres: upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology*. 119, 263-71.
- [27] M.E. Edjabou, M.B. Jensen, R. Götze, K. Pivnenko, C. Petersen, & C. Scheutz, et al., (2015). Municipal solid waste composition: Sampling methodology, statistical analyses, and case study evaluation. *Waste Management*. 36, 12-23.
- [28] H. Zhou, A. Meng, Y. Long, Q. Li, & Y. Zhang, (2014). An overview of characteristics of municipal solid waste fuel in China: physical, chemical composition and heating value. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 36, 107-22.
- [29] W. Chen, S. Shi, J. Zhang, M. Chen, & X. Zhou, (2016). Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: Synergistic effect and oil characterization. *Energy Conversion and Management*. 112, 41-8.
- [30] A. Dewangan, D. Pradhan, & R.K. Singh, (2016). Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low- density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. *Fuel*. 185, 508- 16.

- [31] H. Zhou, C. Wu, J.A. Onwudili, A. Meng, Y. Zhang, & P.T. Williams, (2015). Effect of interactions of PVC and biomass components on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during fast co-pyrolysis. *RSC Advances*. 5, 11371-7. Baumeister, R. F. (1993). Exposing the self-knowledge myth [Review of the book *The self-knower: A hero under control*]. *Contemporary Psychology*, 38, 466- 467.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Amal Said Nassar ANKHEILA
Doğum Yeri ve Yılı : 17.03.1990 Bani Waleed-Libya
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : amy31990@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Al-Burak Al-Hatif
Lisans : Eğitim Fakültesi

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Eğitim Fakültesi