

**ÇİMENTO TESİSLERİNDE KULLANILACAK OLAN  
ATIKTAN TÜRETİLMİŞ YAKIT ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ VE VALİDASYONU**

**Özge YORULMAZ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Teknolojisi Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Ocak 2022**

26/01/2022

## DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi zge YORULMAZ, ÇİMENTO TESİSLERİNDE KULLANILACAK OLAN ATIKTAN TüRETİLMİş YAKIT ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE VALİDASYONU başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Müfide BANAR

## ÖZET

### ÇİMENTO TESİSLERİNDE KULLANILACAK OLAN ATIKTAN TÜRETİLMİŞ YAKIT ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE VALİDASYONU

Özge YORULMAZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2022

Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR

Bu tezde, çimento fabrikalarında kullanılmakta olan Atıktan Türetilmiş Yakıtların (ATY) çevresel ve ekonomik açıdan değerlendirilerek atığın fırına beslenmeden önce çeşitli parametrelerin tespiti ve uygun olmayan ATY'lerin yakılması durumunda ortaya çıkabilecek sorunların giderilmesine katkı sağlayabilecek yaklaşımların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çimento fırınına beslenecek olan ATY'nin en kritik parametresi klor değeridir. Bununla birlikte nem, kül, uçucu madde miktarı, karbon, hidrojen, azot, kükürt ve ısıl değer de atığın uygunluğu açısından kontrol edilmesi gereken diğer parametrelerdir.

Temin edilen ATY numunelerinin laboratuvarında nem, kül, uçucu madde, elementel analiz (C, H, N, O ve S), ısıl değer ve klor analizleri yapılarak özellikleri belirlenmiş ve elementel analiz, klor ve ısıl değer analizleri için validasyon çalışmaları ile elde edilen sonuçların güvenilirliği ve doğruluğu kontrol edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Atıktan Türetilmiş Yakıt, Çimento, Elementel Analiz, Isıl Değer, Validasyon

## **ABSTRACT**

### **VALIDATION AND DETERMINATION OF REFUSE DERIVED FUEL PROPERTIES TO BE USED IN CEMENT PLANTS**

**Özge YORULMAZ**

Department of Environmental Engineering Department

Programme in Environmental Technology

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2022

Supervisor: Prof. Dr. Müfide BANAR

By evaluating the Refuse Derived Fuels (ATY) used in cement plants from an environmental and economic point of view, it is aimed to determine various parameters of the waste before it is fed to the kiln and to develop approaches that can contribute to the elimination of problems that may arise in the case of incineration of inappropriate ATYs. The most critical parameter of ATY, which will be fed to the cement kiln, is the chlorine value. In addition, moisture, ash, amount of volatile matter, carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and calorific value are also parameters that should be controlled in terms of the suitability of the waste.

Moisture, ash, volatile matter, elemental analysis (C, H, N, O and S), calorific value and chlorine analyzes of the supplied ATY samples were performed in the laboratory. In addition, validation studies were carried out for elemental analysis, chlorine and calorific value analyses, and the reliability and accuracy of the studies were checked.

**Keywords:** Refuse Derived Fuels, Cement, Elemental Analysis, Calorific Value  
Validation

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı;

Bilgi, tecrübe ve desteklerini eksik etmeyen öncelikle danışman hocam olan çok değerli Prof. Dr. Müfide BANAR ile hocalarım Prof. Dr. Aysun ÖZKAN ve Doç. Dr. Zerrin GÜNKAYA, Doç. Dr. Kemal ÖZKAN ve Doç. Dr. Metin ÖZKAN'a,

TÜBİTAK 1001 projesinde birlikte çalışmış olduğum Araş. Gör. Baki Osman BEKGÖZ'e,

Laboratuvar arkadaşlarım olan Doktora Öğrencisi Ece YAPICI, Doktora Öğrencisi Hasret AKGÜN ve Kübra CEBECİ ve Yüksek Lisans Öğrencisi Gamze YILMAZ'a,

Çalışmada kullanılan atıktan türetilmiş yakıt numunelerini sağlayan ÇİMSA Eskişehir Fabrikası'na ve Ekolojik Enerji A.Ş., (yeni ismi GEP Yeşil Enerji Üretim Teknolojileri A.Ş.)'ye,

1001 projeleri kapsamındaki destekleri için TÜBİTAK ÇAYDAG Yürütme Komitesi'ne,

Ve her anımda yanımda olan aileme ve Şeyda AKGÜN'e,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Özge YORULMAZ

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Özge YORULMAZ

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                     |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| BAŞLIK SAYFASI .....                                                                | i    |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                                                          | ii   |
| DANIŞMAN ONAYI .....                                                                | iii  |
| ÖZET .....                                                                          | iv   |
| ABSTRACT.....                                                                       | v    |
| TEŞEKKÜR .....                                                                      | vi   |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....                                    | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                   | viii |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                               | x    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                               | xii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                | xiii |
| 1. GİRİŞ .....                                                                      | 1    |
| 1.1. Amaç .....                                                                     | 2    |
| 2. ATIKTAN TÜRETİLMİŞ YAKIT (ATY) .....                                             | 4    |
| 2.1. ATY Özellikleri .....                                                          | 5    |
| 2.2. ATY'nin Çimento Sanayiinde Kullanımı ve Sorunlar .....                         | 6    |
| 2.3. ATY Üretimi ve Çimento Sanayii'nde Kullanımı ile İlgili Ulusal<br>Mevzuat..... | 9    |
| 3. VALİDASYON VE ÖNEMİ .....                                                        | 13   |
| 4. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....                                | 16   |
| 5. MATERYAL VE METOD .....                                                          | 23   |
| 5.1. Nem, Kül ve Uçucu Madde Analizleri.....                                        | 23   |
| 5.2. Elementel Analiz.....                                                          | 24   |
| 5.3. Klor Analizi .....                                                             | 25   |
| 5.4. Isıl Değer Analizi .....                                                       | 27   |

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 5.5.1. Elementel analiz validasyonu .....               | 28 |
| 5.5.2. Klor analizi validasyonu .....                   | 29 |
| 5.5.3. Isıl değer validasyonu.....                      | 29 |
| 6. BULGULAR VE DEğERLENDİRME .....                      | 31 |
| 6.1. Nem, kül ve uçucu madde analizi sonuçları.....     | 31 |
| 6.2. Elementel Analiz Sonuçları .....                   | 32 |
| 6.3. Klor analizi sonuçları.....                        | 35 |
| 6.4. Isıl değer analizi sonuçları.....                  | 37 |
| 6.5. Validasyon Sonuçları .....                         | 39 |
| 6.5.1. Elementel analiz validasyonu sonuçları .....     | 39 |
| 6.5.2. Klor analizi validasyonu sonuçları .....         | 45 |
| 6.5.3. Isıl değer validasyonu sonuçları.....            | 51 |
| 6.5.4. Validasyon çalışmalarının değerlendirilmesi..... | 56 |
| 7. SONUÇ .....                                          | 59 |
| KAYNAKÇA.....                                           | 61 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                |    |



## TABLÖLAR DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Çimento sanayinde kullanılan alternatif yakıtların sınıflandırılması (Madloul vd., 2011).....      | 7  |
| <b>Tablo 2. 2.</b> ATY Hazırlama Tesislerinde Hazırlanacak Yakıtın Özellikleri.....                                  | 12 |
| <b>Tablo 2. 3.</b> Kuru bazdaki toplam emisyon limit değerleri (sıcaklık 273 K, basınç 101,3 kpa, %10 oksijen) ..... | 12 |
| <b>Tablo 6. 1.</b> ATY örneklerinin nem, kül ve uçucu madde analiz sonuçları .....                                   | 31 |
| <b>Tablo 6. 3.</b> ATY örneklerinin elementel analiz sonuçları .....                                                 | 33 |
| <b>Tablo 6. 5.</b> ATY ile ilgili literatürdeki çalışmalarda bulunan elementel analiz sonuçları .....                | 35 |
| <b>Tablo 6. 6.</b> Klor analizi sonuçları.....                                                                       | 35 |
| <b>Tablo 6. 8.</b> ATY numunelerinde literatürdeki klor analizi çalışmaları .....                                    | 37 |
| <b>Tablo 6. 9.</b> ATY örneklerinin ısı değeri sonuçları .....                                                       | 37 |
| <b>Tablo 6. 11.</b> ATY ile ilgili literatürdeki çalışmalarda bulunan ısı değeri analizi sonuçları .....             | 38 |
| <b>Tablo 6. 12.</b> Elementel analiz validasyonunda LOD ve LOQ sonuçları.....                                        | 39 |
| <b>Tablo 6. 13.</b> Elementel analiz validasyonunda doğrusallık parametresi sonuçları .....                          | 42 |
| <b>Tablo 6. 14.</b> Tekrarlanabilirlik sonuçları.....                                                                | 42 |
| <b>Tablo 6. 15.</b> Elementel analiz validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışması sonuçları .....                 | 43 |
| <b>Tablo 6. 17.</b> Elementel analizde geri kazanım sonuçları .....                                                  | 44 |
| <b>Tablo 6. 18.</b> Doğruluk sonuçları .....                                                                         | 45 |
| <b>Tablo 6. 19.</b> Klor validasyonunda LOD ve LOQ sonuçları .....                                                   | 46 |
| <b>Tablo 6. 20.</b> Klor validasyonunda LOD/LOQ için ANOVA testi sonuçları.....                                      | 46 |
| <b>Tablo 6. 21.</b> Klor validasyonunda tekrarlanabilirlik sonuçları .....                                           | 48 |
| <b>Tablo 6. 22.</b> Klor validasyonunda tekrarlanabilirlik çalışmasının ANOVA testi sonuçları.....                   | 48 |
| <b>Tablo 6. 23.</b> Klor validasyonunda tekrar üretilebilirlik sonuçları.....                                        | 49 |
| <b>Tablo 6. 24.</b> Klor validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışmasında ANOVA testi.....                         | 49 |
| <b>Tablo 6. 25.</b> Klor validasyonunda geri kazanım sonuçları.....                                                  | 50 |
| <b>Tablo 6. 26.</b> Klor validasyonunda doğruluk çalışması sonuçları .....                                           | 50 |
| <b>Tablo 6. 27.</b> Isı değeri validasyonunda LOD ve LOQ hesaplamaları .....                                         | 51 |

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 6. 28.</b> Isıl değ er validasyonunda LOD ve LOQ  alışması için ANOVA testi .....                | 51 |
| <b>Tablo 6. 29.</b> Isıl değ er validasyonunda doğrusallık çalışması .....                                | 52 |
| <b>Tablo 6. 30.</b> Isıl değ er validasyonunda tekrarlanabilirlik çalışması.....                          | 53 |
| <b>Tablo 6. 32.</b> Isıl değ er validasyonunda tekrarlanabilirlik çalışmasında ANOVA testi..              | 54 |
| <b>Tablo 6. 33.</b> Isıl değ er validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışması .....                     | 54 |
| <b>Tablo 6. 35.</b> Isıl değ er validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışmasında ANOVA testi .....      | 55 |
| <b>Tablo 6. 36.</b> Isıl değ er çalışmasında geri kazanım çalışması .....                                 | 55 |
| <b>Tablo 6. 38.</b> Isıl değ er validasyonunda doğruluk çalışması sonuçları .....                         | 56 |
| <b>Tablo 6. 39.</b> Validasyon  alışmalarında LOD sonuçları .....                                         | 57 |
| <b>Tablo 6. 40.</b> Validasyon  alışmalarında LOQ sonuçları .....                                         | 57 |
| <b>Tablo 6. 41.</b> Validasyon çalışmalarında doğrusallık sonuçları .....                                 | 57 |
| <b>Tablo 6. 42.</b> Validasyon çalışmalarında geri kazanım sonuçları .....                                | 58 |
| <b>Tablo 6. 43.</b> Validasyon çalışmalarında tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik sonuçları..... | 58 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2. 1. Türkiye’de çimento üretiminde atık kullanımı (bin ton) (http 3, 2021).....             | 10 |
| Şekil 2. 2. Türkiye’de çimento üretiminde atık kullanımının ikame oranları (http 3, 2021)<br>..... | 10 |
| Şekil 5. 1. Alınan ATY örneği (a) ve homojen hale getirilmiş örnekler (b) .....                    | 23 |
| Şekil 5. 2. Elementel analiz cihazı.....                                                           | 25 |
| Şekil 5. 3. IKA C200 marka kalorimetre cihazı .....                                                | 26 |
| Şekil 5. 4. HACH DR5000 marka Spektrofotometre cihazı.....                                         | 26 |
| Şekil 6. 1. Elementel analizde karbon değerlerinin doğrusallık grafiği .....                       | 40 |
| Şekil 6. 2. Elementel analizde hidrojen değerlerinin doğrusallık grafiği .....                     | 40 |
| Şekil 6. 3. Elementel analizde azot değerlerinin doğrusallık grafiği.....                          | 41 |
| Şekil 6. 4. Elementel analizde kükürt değerlerinin doğrusallık grafiği .....                       | 41 |
| Şekil 6. 5. Kalibrasyon grafiği.....                                                               | 45 |
| Şekil 6. 6. Klor için doğrusallık grafiği.....                                                     | 47 |
| Şekil 6. 7. Isıl değer validasyonunda doğrusallık grafiği .....                                    | 53 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                 |                                                         |
|-----------------|---------------------------------------------------------|
| AB              | : Avrupa Birliği                                        |
| As              | : Arsenik                                               |
| ATY             | : Atıktan Türetilmiş Yakıt                              |
| C               | : Karbon                                                |
| Cd              | : Kadmiyum                                              |
| Co              | : Kobalt                                                |
| CO              | : Karbonmonoksit                                        |
| CO <sub>2</sub> | : Karbondioksit                                         |
| Cr              | : Krom                                                  |
| Cu              | : Bakır                                                 |
| EDTA            | : Etilendiamin Tetra Asetik Asit                        |
| ESTÜ            | : Eskişehir Teknik Üniversitesi                         |
| GJ              | : Giga Joule                                            |
| H               | : Hidrojen                                              |
| HCl             | : Hidroklorik asit                                      |
| HF              | : Hidroflorik asit                                      |
| Hg              | : Civa                                                  |
| kcal            | : Kilokalori                                            |
| kg              | : Kilogram                                              |
| LOD             | : Tespit Limiti (Limit of Detection)                    |
| LOQ             | : Teşhis Limiti (Limit of Quantification)               |
| LPG             | : Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (Liquified Petroleum Gas) |

|                 |                                                      |
|-----------------|------------------------------------------------------|
| MJ              | : Mega Joule                                         |
| MSW             | : Kentsel Katı Atık (Municipal Solid Waste)          |
| mg              | : Miligram                                           |
| mm              | : Milimetre                                          |
| Mn              | : Manganez                                           |
| N               | : Azot                                               |
| Ni              | : Nikel                                              |
| NO <sub>x</sub> | : Azot Oksit                                         |
| O               | : Oksijen                                            |
| Pb              | : Kurşun                                             |
| PE              | : Polietilen                                         |
| PET             | : Polietilen tereftalat                              |
| ppm             | : parts per milion                                   |
| PS              | : Polistiren                                         |
| PCB             | : Printed Circuit Board                              |
| PVC             | : Polivinil klorür                                   |
| RSD             | : Bağlı Standart Sapma (Relative Standard Deviation) |
| S               | : Kükürt                                             |
| Sb              | : Antimon                                            |
| SD              | : Standart Sapma (Standard Deviation)                |
| SO <sub>2</sub> | : Kükürtdioksit                                      |
| Tl              | : Talyum                                             |
| TOK             | : Toplam Organik Karbon                              |
| TÜİK            | : Türkiye İstatistik Kurumu                          |

V : Vanadyum



## 1. GİRİŞ

Dünyada endüstrileşmeyle birlikte artan katı atık miktarı, çevresel açıdan büyük sorunlara neden olmaktadır. Katı atıkların kaynak olarak değerlendirilmek yerine depolanarak bertaraf edilmesi durumunda tesisler yetersiz kalmaktadır. Bu durum döngüsel ekonomi yaklaşımına da uymamaktadır. Avrupa Birliği (AB) üyesi ülkeler tarafından, düzenli depolamaya gönderilen atık miktarlarını azaltmak için, kaynağında azaltma, geri kazanım ve yeniden kullanımı artırmak amaçlı çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda enerji kaynaklarının yetersizliği ve fosil yakıtların artan maliyetleri ile hem atıkların bertaraf edildiği hem de enerji geri kazanımı sağlanabilen tesisler büyük önem kazanmaktadır. Atıkları enerjiye dönüştürmek için en iyi çözümlerden biri Atıktan Türetilmiş Yakıt (ATY)'tır. ATY, yenilenebilir enerji olarak da sayılabilen alternatif bir yakıt türüdür (Schwarzböck vd., 2012; Çelik, 2018). ATY, kentsel katı atıklar (Municipal Solid Waste, MSW), endüstriyel atıklar veya inşaat atıkları gibi işlenmemiş katı atıklardan daha düzgün parçacık boyutu dağılımı ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip katı bir yakıttır. ATY'ler, atıktan enerji üretim tesislerinde ya da yoğun enerji tüketen endüstrilerde, yakıt maliyetlerinden tasarruf etmek, doğal kaynak tüketimini ve üretim süreciyle ilişkili sera gazı emisyon miktarını azaltmak için kullanılmaktadır (Schwarzböck vd., 2018).

Avrupa Birliği'nin 2021-2030 yıllarını kapsayan 8. Çevre Eylem Programı taslağında, atıksız, sera gazı emisyonlarının üretilmediği ve kaynakların kullanımı ve çevresel bozunmalardan ayrıştırılmış rejeneratif bir ekonomiyle birlikte daha sağlıklı yaşam koşullarının oluşturulması gibi uzun vadeli hedefler belirlenmiştir. Bu noktada, atıkların alternatif yakıt olarak çimento fabrikalarında kullanımı, çevresel ve ekonomik açılardan önemi gittikçe artan, sürdürülebilir bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır "Avrupa Yeşil Mutabakatı ve Döngüsel Ekonomi Eylem Planı"nda ise sürdürülebilir ürün formunun yaratılması, kaynak kullanımının yoğun olduğu sektörlerle odaklanması (elektronik, bilişim, piller-taşıtlar, ambalaj, plastik, tekstil, inşaat-binalar, gıda, su ve besin maddeleri) ve atık azaltımı konuları amaçlanmıştır. Plan ürünü yaşam döngüsü boyunca ele almakta, ürün tasarımı, döngüsel ekonomi süreçlerinin desteklenmesini, sürdürülebilir tüketimin güçlendirilmesi hedeflenmektedir. Döngüsel ekonominin temelinde kaynak verimliliği yer almaktadır. Nüfus artışının ve büyümenin çevre

üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırmanın en etkili yollarından biri kaynak kullanım verimliliğini artırmak olduğuna değinilmiştir.

Enerji talebindeki küresel artış, aşırı atık üretimi ve kaynakların hızla tükenmesi insanlığın şu anda karşılaştığı en temel sorunlardandır. Dünya, sürdürülebilir atık arıtma stratejilerine geçerken, katı atıkların yakıt olarak değerlendirilmesi, giderek daha önemli bir konu haline gelmektedir.

Kökeni nedeniyle ATY, mukavvadan tekstil ürünlerine ve geri dönüştürülemeyen plastıklara kadar pek çok atığın yanı sıra tanımlanamayan farklı malzemeleri de içeren karışık bir atıktır. Bu heterojenlik, ATY'nin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir, yoğunluğu ve ısı değeri azaltabilir ya da nem, kül ve klor içeriğini artırabilir, böylece termokimyasal dönüşüm işlemlerinde uygulamaları sınırlayabilen durumlar ortaya çıkabilir. Yüksek klor ve kül içerikli yakıtlar cüruf oluşumuna, böylece kirlilik oluşumuna ve ayrıca kazanda korozyona neden olabilir (Nobre vd., 2019).

Atıktan enerji üretim tesislerinde, ciddi kazan korozyonu, kirlenme ve cüruflaşmayı önlemek için düşük buhar sıcaklığından dolayı enerji verimliliğinin %15-25 gibi düşük sonuç vermesi tesislerin zayıf yönlerinden biridir (Ma vd., 2010).

ATY kullanılmadan önce, yakma sırasında oluşabilecek problemleri önlemek için nem, kül, uçucu madde, ısı değeri, elementel analiz ve klor analizleri yapılmalıdır. Bu analizlerden elementel analiz (C, H, N, S), klor ve ısı değeri tayini en önemli parametrelerdir. Atıkların yüksek ısı değeri olması beklenirken, klor içermesi beklenmemektedir.

### **1.1. Amaç**

Çimento fabrikalarında üretimden kaynaklı en büyük maliyet kalemi enerji ve enerjinin içindeki en büyük bileşen de kullanılan yakıttır. Geleneksel yakıtlar fosil kökenlidir. Fosil yakıtlar yerine ısı değeri yüksek atıkların kısmen ya da tamamen kullanılabilirdiği durumda hem enerji maliyeti önemli ölçüde düşer hem de çevresel açıdan birçok fayda sağlanmış olur. Atıkların fabrikada çevresel açıdan uygun olarak yakılması ne kadar önemli ise yakma işleminin fabrikanın kendi üretimini ve ürününü olumsuz etkilememesi de o denli önemli bir durumdur. Çimento fabrikalarında hammaddesi olan kilden gelen alkali bileşiklerle, atıktan gelen yüksek klor, istenmeyen bileşikler oluşturarak üretimi engelleyebilmektedir. Bu bileşikler fırın ve ön ısıtıcıda (siklonlarda) yoğunlaşıp katılaşarak sarma, kemer oluşumu ve korozyona neden olur. Ayrıca klor fırın



dibinde birikerek oksidasyona yol açarak fırını tahrip eden bir etkidir. Atık yakma proseslerinde oluşabilecek en toksik emisyonlar dioksin ve furan emisyonlarıdır. Atığın klor içeriği ne kadar düşükse oluşacak dioksin ve furan emisyonu da o denli azalacaktır.

Çimento sektöründe ATY fırına beslenmeden önce saatlik örnekler alınarak analizleri yapılmaktadır. Ancak yakma işlemi gerçekleştikten sonra analiz sonuçları elde edilmiş olmaktadır.

ATY'leri alternatif yakıt olarak kullanan çimento fabrikalarında atıkta dönem dönem oluşan yüksek klor içeriğinden dolayı, çimento üretiminde sıkıntılar yaşandığından, atık özelliklerinin fırına beslenmeden otomatik olarak ölçümü, ATY hazırlama tesisi açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada ATY'lerin nem, kül, ısı değeri analizleri, elementel analizi, ısı değeri analizi ve klor analizi yapıp sonuçları incelenmiştir. Ayrıca yapılan analizlerin doğruluğundan emin olmak için elementel analiz, ısı değeri ve klor validasyonu çalışmaları yapılmıştır.

## 2. ATIKTAN TÜRETİLMİŞ YAKIT (ATY)

Mevcut atık yönetimi stratejileri, malzemelerin ve enerjinin geri kazanımının maksimum düzeyde elde edilmesine dayanmaktadır. Atıklardan enerji geri kazanımı için en yaygın yaklaşımlardan biri, kütleli yakma teknolojilerini benimseyen ya da geleneksel endüstriyel proseslerde de kullanılabilen, ATY elde etmek için ham atığı işleyerek gerçekleştirilen atık yakma işlemidir (Caputo vd., 2004).

ATY, yakın zamanda birçok ülkede ortaya çıkan, katı atıkların yakılmasıyla veya atık malzemelerden enerji elde etmek için üretilen, kentsel veya endüstriyel katı atıkların geri kazanılabilir kısmı ayrıştırıldıktan sonra geri kalan, ısı değeri yüksek, yanabilir formdaki ve geri dönüşümü mümkün olmayan atıklardan elde edilen alternatif bir yakıt türüdür (Çelik, 2018).

Atıkların yanma davranışını iyileştirmek için, yanıcı olmayan maddeler uzaklaştırılır ve yanıcı maddeler, işlenmemiş atıktan daha düzgün parçacık boyutu dağılımı ve daha yüksek ısıtma değerine sahip bir yakıt ürünü olan ATY olarak işlenir. Bu atıkların çoğu esas olarak oksijenle reaksiyona girdiğinde veya oksijenle yakıldığında enerjiyi serbest bırakan karbon bazlı organik maddeden oluşmaktadır (Ma vd., 2010).

Evsel, ticari, ormancılık, tarım ve endüstriden kaynaklanan belirli ısı değere sahip çok çeşitli katı, sıvı ve gaz atıklar çeşitli işleme tekniklerinin uygulanması sonucunda atıktan enerji elde edilen tesislerde veya birlikte yakma tesislerinde ATY olarak değerlendirilebilmektedir. Son yıllarda, ATY'ler çimento üretimi ve çelik üretimi gibi enerji yoğun endüstrilerde giderek daha fazla kullanılmaktadır. ATY kullanımı endüstrilerde maliyet tasarrufu sağlamakla birlikte genellikle daha düşük CO<sub>2</sub> emisyonu oluşturur (Hashem vd., 2019).

ATY için genellikle uygulanan kullanım alanları, entegre termal dönüşüm cihazlarında yerinde yakma, uzak bir tesiste tesis dışı yakma, kömür yakıtlı kazanlarda birlikte yakma, çimento fırınlarında veya diğer endüstriyel fırınlarda kömür veya biyokütle ile birlikte yakmadır. ATY, kazanlarda kullanılan kömür ile değiştirebilmektedir. Böylece, fosil yakıtlarla alakalı kül işleme, baca gazı emisyonu ve hava kirliliği gibi sorunların büyük bir kısmının ortadan kalkmasında büyük bir etken olmaktadır (Caputo vd., 2004; Ganesh vd., 2013).

## 2.1. ATY Özellikleri

ATY üretiminde; plastik, kağıt/karton atıkları, arıtma çamurları, ambalaj atıkları, tekstil atıkları, atık ahşap/odun, yüksek ısıl değere sahip, evsel ve ticari atıkların, gıda/bitki atıkları, atık yağlar, kullanılmış solventler v.b. atıklar kullanılabilmektedir (Kara vd., 2011; Çelik, 2018).

ATY yüksek ısıl değere sahip bir yakıttır. Genellikle çimento fabrikalarında ve enerji üretim tesislerinde kullanılmaktadır. ATY'nin ısıl değeri yaklaşık 4000 kcal/kg'dır. Yüksek ısıl değere sahip olmasının nedeni plastik, kâğıt veya karton içeriğine sahip olmasından dolayıdır. Ayrıca, ATY yüksek biyokütle değerine sahip bir yakıttır. Bu teknoloji genellikle sadece çok büyük MSW tesislerinde uygulanır (http 1, 2021; Kara vd., 2011).

ATY üretiminde kullanılan atıklar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Öztürk, 2016);

- Evsel katı atıklar
- Endüstriyel atıklar
- Plastik ve kağıt/karton atıkları (ticari ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar)
- Ambalaj atıkları
- Ömrünü tamamlamış lastikler
- Biyokütle atıkları
- Bitkisel atıklar (sap, saman, kabuk vb.)
- Kontamine olmamış ahşap atıkları
- Kâğıt ve kağıt üretimi atık çamurları
- Kurutulmuş evsel atıksu arıtma çamurları
- Tekstil atıkları
- Hayvansal atıklar
- Araçların parçalanmasından oluşan atıklar
- Yüksek ısıl değere sahip tehlikeli atıklar
- Atık yağlar
- Endüstriyel çamurlar
- Ağaç talaşları
- Atık solventler

- Halı atıkları ve kırpıntılar

Atığın homojen durumda olması yakıtın verimliliğini artıracığından, atıklar eleme, öğütme, boyut küçültme, sınıflandırma, metal, cam vb. maddelerin ayrıştırılması gibi fiziksel işlemler sonrasında kurutulur, peletlenerek depolanır ve yakıt olarak kullanılır (Çelik, 2018).

ATY'nin kullanılacağı fabrikalarda genellikle atığın hazırlanması ve fırına beslenmesi beş ana aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar; elle ön ayırma, birinci kırıcıda parçalama, manyetik seperatörde ayırma, ikinci kırıcıda parçalama ve son olarak beton bunkerden geçirilip fırına besleme şeklindedir.

Elle ön ayırma, atıkların biyolojik olarak bozunabilir, cam, kağıt, plastik, deri ve kauçuk, metaller, basınçlı tüpler gibi büyük parçaların ve diğer tehlikeli atıkların ayrılmasını içerir. Elle ayırma işlemi gerçekleşen atık, birinci kırıcıya beslenerek ilk parçalama işlemi gerçekleşir. Daha sonra manyetik ayırıcı ile kalan metal parçalar ayrılır ve atık ikinci kırıcıya beslenir. Bu aşamada atık tamamen homojen hale gelmektedir. İkinci kırıcıdan çıkan atığın bir kısmı beton bunkerden geçip otomatik olarak yakma fırınına beslenmektedir. Atığın diğer kısmı bir alana serilerek boya ve solventler ile soslama işlemi yapılmaktadır. Soslanan atık kepçeler yardımı ile beton bunkere taşınır ve oradan fırına beslenir.

## **2.2. ATY'nin Çimento Sanayiinde Kullanımı ve Sorunlar**

Çimento üretimi büyük miktarlarda hammadde ve enerji (termal ve elektrik) tüketir. Enerji tüketimi büyük ölçüde fosil yakıt kullanımına dayalıdır ve o nedenle bu sektörde çevre sorunları büyük önem kazanmaktadır (Avami ve Sattari, 2007). Üretilen klinker tonu başına yaklaşık 3,2-6,3 GJ enerji ve 1,7 ton hammadde (kireçtaşı) gerekmektedir. Çimento sanayisindeki enerji maliyeti üretim maliyetinin genellikle yüzde 30-40'ını oluşturmaktadır. Bir çimento tesisinin elektrik enerjisi tüketimi, ton çimento başına 110-120 kWh/ton'dur. İşlemde termal enerji yanma sırasında kullanılırken, elektrik enerjisi en çok çimento öğütme için kullanılır. Genellikle kömür, petrokok ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar çimento endüstrisi için gereken termal enerjiyi sağlayan yakıt çeşitleridir. (Hashem vd., 2019, Rahman vd., 2015).

Çimento fabrikalarında enerji verimliliği için önemli çalışmalar yapılmaktadır. Fabrikalarda maliyeti daha da düşürmek için alternatif yakıt türleri kullanılmaktadır.

Atıkların çimento fırınlarında alternatif yakıt olarak kullanılması, atıklardan maksimum seviyede enerji kazanımı sağlamaktadır. Ayrıca alternatif yakıt kullanımı, doğal kaynakların korunmasına ve çevreye yayılan CO<sub>2</sub> miktarının önemli ölçüde azaltılmasına büyük katkı sağlamaktadır. Böylece büyük bir sorun haline gelen atık bertarafına çözüm üretilmektedir. Bünyesinde çevre ve insan sağlığı açısından zararlı pek çok bileşik ve element bulunduran tehlikeli atıklar çimento üretim proseslerinde bertaraf edilebilmektedir. Tablo 2.1’de çimento fabrikalarında kullanılan alternatif yakıtların sınıflandırılması verilmektedir. ATY kullanılarak CO<sub>2</sub> emisyonlarını azaltmak çimento üreticileri için ekonomik olarak da önem taşımaktadır. Avrupa Birliği içerisinde çimento fabrikalarının üretim sürecinde termal enerji ihtiyacının %34’ünden fazlası ATY’ler tarafından sağlanmaktadır (Schwarzböck vd., 2018).

**Tablo 2.1.** Çimento sanayinde kullanılan alternatif yakıtların sınıflandırılması (Madloul vd., 2011).

| Yakıt türleri                                                               | Örnekler                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gaz halindeki alternatif yakıtlar                                           | Rafineri atık gazı, depolama gazı                                                            |
| Sıvı alternatif yakıtlar                                                    | Düşük klor içeren çözücüler, hidrolik yağlar                                                 |
| Toz haline getirilmiş, tanecikli veya ince ezilmiş katı alternatif yakıtlar | Talaş, kurutulmuş lağım çamuru, granül plastik, ince ezilmiş lastikler                       |
| Kaba ezilmiş katı alternatif yakıtlar                                       | Ezilmiş lastikler, kauçuk/plastik atıklar, odun atıkları, yeniden toplanmış organik maddeler |
| Topak alternatif yakıtlar                                                   | Tüm lastikler, plastik balya                                                                 |

Alternatif yakıtların çimento sektöründe kullanımı ile;

- Kömür kullanımında azalma meydana geleceği için, doğal kaynakların korunması açısından büyük fayda sağlanmaktadır.
- Atık yakma tesisi olarak çimento fabrikalarının kullanılması durumunda yeni yakma tesislerine gerek kalmamakta, böylece yakma tesislerinin yüksek yatırım ihtiyacından da tasarruf edilebilmektedir.
- 1400°C’de gerçekleşen yanmadan sonra ortaya çıkan kül, yarı mamul olan klinker içinde ürüne karışmaktadır. Bunun da son ürün olan çimento üzerinde herhangi bir negatif etkisi olmamaktadır.

Atıkların ek yakıt olarak kullanıldığı çimento fabrikalarında ilgili mevzuat gereği tesise kabul edilecek atıklar, kabul işlemleri öncesi beyan edilen özelliklerinin karşılaştırılması amacı ile bir dizi analize tabi tutulur. Atığın içeriği ve özelliklerinin tayini için yapılan elementel analiz ve ısı değer tespiti başlıca analiz türleri olup, isteğe göre farklı analizler farklı cihazlarla ilgili laboratuvarlarda yapılmaktadır.

Bir çimento fabrikasında, CO<sub>2</sub>'nin % 60'ı kireçtaşı kalsinasyonundan, % 30'u fırında yakıtların yanmasından ve % 10'u diğer etkenlerden kaynaklanmaktadır. Çimento fırınlarında ATY kullanımı ile ilgili temel sorun, klorun çimentoyu zayıflatması ve betonarme yapılarda korozyon riskini arttırması nedeniyle klor içeriğidir. Fırın ve çimento kalitesinde yeterli ısı değerinin elde edilebilmesi için kullanılan yakıtın içeriği çok önemlidir. PVC gibi klorür içeriği yüksek olan alternatif yakıtların çimento üretimi sırasında fırınlarda kullanımı sınırlı miktarda olmalıdır (Kara, 2012, Chatziaras vd., 2014).

Atıkların çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak kullanılması, özellikle endüstriyel ve tehlikeli atıkların bertarafı açısından oldukça güvenli bir yöntemdir. Ancak, atıkların herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan yakılması halinde, homojen bir fiziksel/kimyasal atık bileşimi sağlanamamakta, dolayısıyla çeşitli kullanım zorlukları, etkin yakma verimi ve istenilen ürün kalitesinin elde edilememesi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla bu atıkların çimento fırınına doğrudan besleme yerine bir ön parçalama, karıştırma ve presleme işleminden geçirilerek, sürdürülebilir, homojen ve yüksek ısı değerli, stabilize edilmiş bir malzeme haline getirilmesi gereklidir.

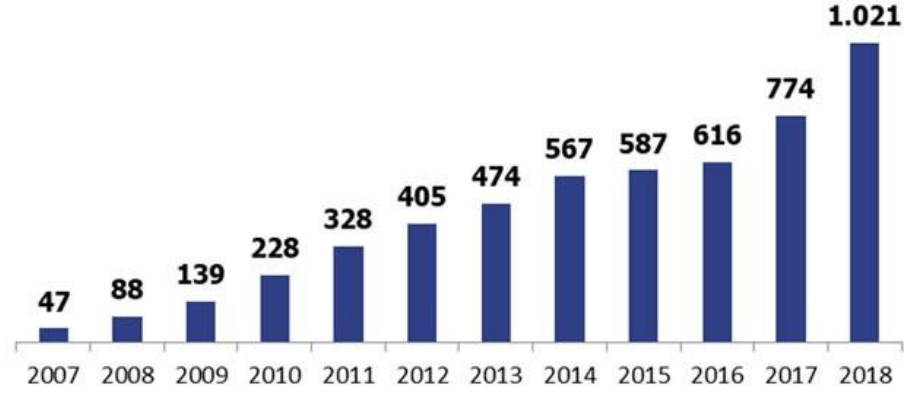
Atıklar, alternatif yakıt olarak kullanılmadan önce içeriğin belirlenmesi ve yakma sırasında ortaya çıkabilecek problemlerin önceden öngörülmesi gerekir. Bunun için, ATY fırına beslenmeden önce çimento fabrikalarında bantlar üzerinden saatlik örnekler alınmakta ve bu örnekler karıştırılarak günde 1-2 defa analiz edilmektedir. Ancak, çimento üretimi sürekli bir işlem olduğundan, atığın yanma işlemi, henüz analiz sonuçları alınmadan tamamlanmakta bu nedenle uygun olmayan atık yakma işlemine müdahalede geç kalınabilmektedir. Bu tür sorunlara yol açabilecek en önemli parametreler klor, kükürt ve ısı değeridir. Yüksek ısı değere sahip atıklar öncelikle tercih sebebi olmakla beraber, klor ve kükürt içeriğinin de düşük olması gerekmektedir. Atıktaki fazla klor özellikle fırınlarda bulunan refrakter malzemede korozyona neden olmakta, bu durum refrakter malzemenin daha erken değişmesini gerektirdiğinden, maliyetin artması

anlamına gelmektedir. Refrakter malzeme değişme zamanının kısa olması üretimin daha sık durdurulmasına da neden olmaktadır. Aynı zamanda atıktaki klor, çimentoyu da zayıflatmakta ve baca gazında dioksin ve furan bileşiklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, PVC gibi yüksek miktarda klorür içeren alternatif yakıtlar, sınırlı miktarlarda kullanılmalı ve uygun yakıt karışımının hazırlanması ile fırın ve çimento kalitesi korunmalıdır (Kara, 2012). Korozyona sebep olan klor parametresinin yanı sıra atıktaki kükürt ve azot içeriği de oldukça önemlidir. Kükürt ve azotun atıkta düşük miktarlarda bulunması gerekmektedir. Aksi takdirde NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> oluşumu artarak dezavantaj oluşturmaktadır (Reza, 2013). Ayrıca, atığın ısı değeri düşük olması fırın rejimini bozacak ve fosil yakıt ikamesi düşük olacağından, yakıt kalitesiyle ilgili beklentiyi de sağlayamayacaktır. Örneğin, ATY'deki arıtma çamuru su içeriğinden dolayı ısı değeri düşüren bir etken olduğu için bu duruma dikkat edilmelidir (Dong ve Lee, 2009).

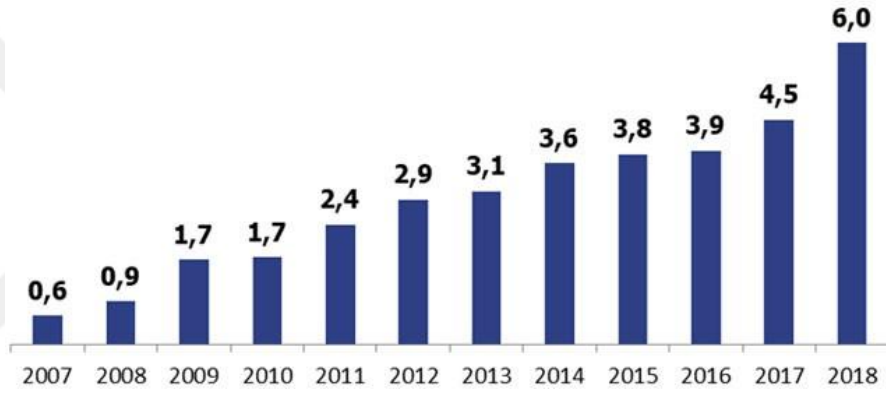
### **2.3. ATY Üretimi ve Çimento Sanayii'nde Kullanımı ile İlgili Ulusal Mevzuat**

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre, imalat sanayi işyerleri, termik santraller, organize sanayi bölgeleri, maden işletmeleri ve sağlık kuruluşları 2010 yılında 3,4 milyon tonu tehlikeli olmak üzere 37,1 milyon ton atık oluştururken; 2018 yılında 15,1 milyon tonu tehlikeli olmak üzere 66,8 milyon ton atık oluşturmuştur. Ayrıca 2018 yılında yakma tesislerinde 494 bin ton atığın bertaraf edildiği belirtilmiştir (TÜİK, 2020).

2012 yılında ülkemizde 405 bin ton olan alternatif yakıt kullanımı, 2018 yılında yaklaşık bir milyon tona ulaşmıştır (Şekil 2.1). AB ülkelerindeki çimento fabrikalarında ise ısı gücün yaklaşık %44'ü (bazı tesislerde %100'e yakın) atıklardan karşılanmaktadır. Ülkemizde çimento fabrikalarının 2017 yılında kullandığı 760 bin ton atık ile yaklaşık 400 bin ton ithal kömür tasarrufu sağlanmıştır. Ülkemizde bulunan 54 çimento fabrikasının yaklaşık 35'i atıkları alternatif yakıt olarak kullanma lisansına sahiptir. Çimento fabrikalarının 2018 yılında kullandığı 1 milyon ton atık ile yaklaşık 600 bin ton ithal kömür tasarrufu sağlanmıştır. Şekil 2.2'de 2007-2018 arasında çimento fabrikalarında atık kullanımının ısı değeri temelinde yakıt ikamesi (%) grafikleri görülmektedir (http 3, 2021).



Şekil 2. 1. Türkiye’de çimento üretiminde atık kullanımı (bin ton) (http 3, 2021)



Şekil 2. 2. Türkiye’de çimento üretiminde atık kullanımının ikame oranları (http 3, 2021)

Dünyada önemli bir yere sahip olan Türk çimento sektöründe 2021 yılının başında 9,7 milyon ton üretim yapılmıştır. 2020 yılında yaklaşık 1,2 milyon ton atıktan toplam enerjisinin %8,5’i üretilmiş ve yaklaşık 500 bin ton ithal petrol koku tasarrufu sağlanmıştır. Dünyada önemli bir yere sahip olan Türkiye Çimento Sektörü üretimde 4. sırada, Avrupa’da ise üretimde lider ülke konumundadır (http 2, 2021).

Ülkemizde, asıl amacı atık yakma olmayıp ürün üretmek amacıyla kurulan beraber yakma tesislerinde atıkların verimli bir şekilde değerlendirilebilmesi ve bazı atıkların endüstriyel üretim proseslerinde kullanılan hammaddelere alternatif olarak kullanılarak, atık yönetiminin en önemli basamaklarından biri olan atık minimizasyonunun sağlanması amacıyla “**Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği**” 20.06.2014 tarihli ve 29036 Resmî Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.



Bu tebliğde; amaç, kapsam, hukuki dayanak ve tanımlar, genel ilkeler, atıktan türetilmiş yakıt üretimi ve kullanımı, atıkların ek yakıt olarak kullanımı, alternatif hammadde kullanımı, ATY ve ek yakıt kullanımına yönelik teknik usuller, acil durum ve güvenlik önlemleri, işletme lisansı ve tesisin işletilmesi ile ilgili hükümler ve diğer hususlar üzerinde durulmuştur.

Tebliğin EK-4'ünde belirtilen listeye göre ATY hazırlama tesislerinin kabul edebileceği atıkların bazıları aşağıda belirtilmiştir:

- Atık plastikler (ambalajlar hariç)
- Tüketime ya da işlenmeye uygun olmayan atıklar
- Arıtma çamurları
- Koruyucu katkı maddelerinden kaynaklanan atıklar
- Ağaç kabuğu ve mantar atıkları
- Tehlikeli maddeler içeren talaş, yonga, kıymık, ahşap, kontraplak ve kaplamalar
- Tekstil atıkları
- Organik çözücüler ya da diğer tehlikeli maddeler içeren boya ve vernikler
- Tehlikeli maddelerle kirlenmiş emiciler, filtre malzemeleri (başka şekilde tanımlanmamış ise yağ filtreleri), temizleme bezleri, koruyucu giysiler
- Karışık belediye atıkları
- Geri dönüşüm amaçlı kağıt ve kartonun ayrıştırılmasından kaynaklanan atıklar
- Sondaj çamurları ve atıkları

Tebliğe göre, Ek-3'te belirtilen ATY hazırlama tesislerinde hazırlanacak yakıtın özellikleri Tablo 2.2' de gösterilmiştir. Tebliğde, ATY hazırlama tesisine patlayıcı ve radyoaktif atıkların ve başka bir mevzuatla yönetimi düzenlenmiş ve geri kazanımına izin verilmeyen atıkların kabul edilmediği belirtilmiştir. Sadece belediye atıklarından üretilen ATY kodu: 19.12.10; belediye atığı ile tehlikeli ve/veya tehlikesiz atığın karıştırılması veya sadece tehlikeli ve/veya tehlikesiz atıktan üretilmesi halinde ise ATY kodu: 19.12.11 olarak belirtilmiştir.

**Tablo 2. 2. ATY Hazırlama Tesislerinde Hazırlanacak Yakıtın Özellikleri**

| Parametre                                                                                                                          | Sınır Değer |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Isıl değer, kcal/kg                                                                                                                | >2500       |
| Tane boyutu, mm                                                                                                                    | <50 (1)     |
| Nem oranı, %                                                                                                                       | <35         |
| Klor İçeriği, %                                                                                                                    | <1 (2)      |
| Hg, µg/MJ                                                                                                                          | <330        |
| Ağır metal toplamı, mg/MJ                                                                                                          | <2500       |
| PCB, ppm                                                                                                                           | <50         |
| Solvent içeriği, %                                                                                                                 | <15         |
| (1) Tane boyutu parametresi ATY kullanacak tesislerde kullanılan teknolojilerin Bakanlıkça uygun bulunması halinde arttırılabilir. |             |
| (2) Klor by-pass hattı bulunan tesisler için parametre üç katına kadar Bakanlıkça uygun bulunması halinde arttırılabilir.          |             |

Bir diğer mevzuat ise; atıkların yakılmasının çevre üzerine olabilecek olumsuz etkilerini, özellikle hava, toprak, yüzey suları ve yeraltı sularında emisyonlar sonucu oluşan kirliliği ve insan sağlığı için ortaya çıkabilecek riskleri uygulanabilir yöntemlerle önlemek ve sınırlandırmak amacıyla 06.10.2010 tarihli 27721 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren “**Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik**”tir. Yönetmeliğin Ek-2’sinde, çimento fabrikalarında atıkların beraber yakılması için belirlenen emisyon limit değerleri Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

**Tablo 2. 3. Kuru bazdaki toplam emisyon limit değerleri (sıcaklık 273 K, basınç 101,3 kpa, %10 oksijen)**

| Kirletici Madde                                                                                                                                    | Emisyon limit değeri (mg/m3) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Toplam toz                                                                                                                                         | 30                           |
| HCl                                                                                                                                                | 10                           |
| HF                                                                                                                                                 | 1                            |
| Mevcut tesisler için NOx                                                                                                                           | 800                          |
| Yeni tesisler için NOx                                                                                                                             | 500 (1)                      |
| Cd + Tl                                                                                                                                            | 0,05                         |
| Hg                                                                                                                                                 | 0,05                         |
| Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V                                                                                                          | 0,5                          |
| Dioksinler ve Furanlar                                                                                                                             | 0,1                          |
| SO2                                                                                                                                                | 50                           |
| TOK                                                                                                                                                | 10                           |
| (1)NOx emisyon limit değerlerinin uygulanması için, faaliyette olan ve emisyon izni bulunan çimento fırınları, yeni tesisler olarak kabul edilmez. |                              |

### 3. VALİDASYON VE ÖNEMİ

Validasyon, bir cihazın, metodun veya sistemin performansının belirlenen koşullara uygun olduğunu göstermek amacıyla yapılan bir işlemdir. Bir metot; laboratuvarda ilk defa uygulanacağı zaman, yeni bir metot geliştirildiğinde, mevcut metotta değişiklik yapıldığında, bir metot farklı bir laboratuvarda uygulanacağına veya farklı bir cihazla ya da farklı bir operatör tarafından kullanıldığında validasyon çalışması yapılır. Validasyon tüm analitik uygulamalarda sonuçların kalitesini ve güvenilirliğini sağlamak için temel bir gerekliliktir (Ermer ve Miller, 2005; Yılmaz, 2012; EURACHEM, 2014).

Metot parametrelerinin belirlenmesine dayanan validasyon çalışmaları, analitik yöntemlerin amaca uygunluğunu değerlendirir. Yapılan ölçümlerin belirlenen amaca uygun doğrulukta sonuç vermesi önemli bir noktadır. Bu doğrultuda metot validasyonu, metodun belirlenen amaca uygun olduğunu gösteren çalışma sonuçlarıdır (MEB,2011; Akdağ, 2011).

Deneyisel çalışmalarda, valide edilmiş yöntemle çalışıldığında yapılan işlemin kesin, doğru, spesifik, tutarlı, geçerli ve güvenilir olduğu garanti edilmiş olmaktadır. Kimyasal analizlerin validasyonunun yapılacak olması, ATY üretimindeki analizlerin hızlı bir şekilde belirlenebilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Elde edilen analiz sonuçları kullanılarak yapılacak validasyon hesaplamalarında aşağıdaki parametreler dikkate alınmaktadır:

- Tespit limiti (LOD) (Limit of Detection),
- Teşhis limiti (LOQ) (Limit of Quantification)
- Doğrusallık (Linearity),
- Tekrarlanabilirlik (Repeatability),
- Tekrar Üretilirlik (Reproducibility),
- Geri kazanım (Recovery),
- Doğruluk

**Tespit limiti (LOD) ve Teşhis limiti (LOQ):** Tespit limiti (Limit of Detection, LOD), bir metodun laboratuvar koşullarında örnekteki varlığının tespit edilebildiği ancak kesin miktarının ölçülemeyeceği en düşük analit konsantrasyonu; teşhis limiti ise (Limit of Quantification, LOQ) miktar olarak tespit edilebilen en düşük analit konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır (ICH, 2005).

Bazı analizler için LOD bulmak mümkün değildir; bir örnek içinde var ya da yok diyebileceğimiz bir analit aranıyorsa ancak, buna tespit limiti uygulanabilir. Ancak pH, nem, kül analizi gibi mutlak bir sonuç verebilen parametrelerde LOD hesaplanamamaktadır (Yılmaz, 2012).

Çalışılan metot ile belirli bir güvenilirlik seviyesinde tespit edilebilecek en düşük analit derişiminin bilinmesi önemlidir. LOD değeri en kritik yani analit tespitinin sorunlu olmaya başladığı seviyeyi ifade etmektedir. LOQ ise belirli bir uygulama için performansın kabul edilebilir olduğu en düşük derişim seviyesini ifade etmektedir (EURACHEM, 2014).

Belirtilen deney koşulları altında LOD değeri standart sapmanın üç katı alınarak, LOQ değeri standart sapmanın on katı alınarak elde edilmiştir. LOQ, LOD'den daha yüksek konsantrasyon değerine sahiptir (Beljkaş vd., 2010).

**Doğrusallık:** Analitik bir prosedürün doğrusallığı, aranan maddenin örnek içindeki miktarı ile doğru orantılı olan test sonuçlarını elde etme kabiliyetidir. Her deney belli bir ölçüm aralığında doğrusaldır. Bu nedenle doğrusallık son derece önemli bir parametredir. Ölçüm aralığı, belirlenen deney hataları içinde kalan ve tam olarak doğru sonuçlar alınan aralıktır. Her deney belirli bir ölçüm aralığında doğrusaldır (ICH, 2005).

Yapılan analizlerde doğrusal bir ilişki varsa, test sonuçları istatistiksel yöntemlerle, örneğin regresyon analizi ile uygun şekilde değerlendirilmelidir. Regresyon çizgisinden elde edilen veriler, doğrusallık derecesinin matematiksel tahminlerini sağlamaya yardımcı olur.  $R^2$  %99,5'e eşit veya daha büyük olmalıdır.

**Tekrarlanabilirlik:** Bir metodun; aynı laboratuvar, aynı cihazla, aynı kişi tarafından kısa zaman aralığında yapılan ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüne “tekrarlanabilirlik” denir (Yılmaz, 2012). Tekrarlanabilirlikte, aynı gün içerisinde her bir konsantrasyon için yapılan analizlerden elde edilen sonuçların standart sapmaları (standard deviation, SD) veya bağıl standart sapma (Relative Standard Deviation, RSD) olarak hesaplanır (TİTCK, 2014). RSD değerinin %20'den küçük olması gerekmektedir (EC, 2019).

**Tekrar üretilebilirlik:** Tekrar üretilebilirlik, aynı örneğin farklı koşullar altında ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığıdır. Geçerli bir tekrar üretilebilirlik ifadesi için ölçüm koşullarındaki değişimler (ölçüm yöntemi, operatör, ölçüm cihazı, referans standart, yer ve çalışma süresi) belirtilmelidir (Yılmaz, 2012). Tekrar üretilebilirlik, bu

belirtilen koşullarda ayrı ayrı gerçekleştirilir. Tekrarlanabilirlik değeri, yapılan analizlerden elde edilen sonuçların standart sapması (standard deviation, SD) veya bağlı standart sapma (Relative Standard Deviation, RSD) olarak hesaplanır (TİTCK,2014). RSD değerinin %20'den küçük olması gerekmektedir (EC, 2019).

**Geri kazanım:** Analizlerde gerçek değerin ölçülmesi, uygulanan metoda bağlı olarak değişim gösterir. Deneysel işlemler esnasında çeşitli nedenlerle bir kayıp oluşur. Bu kayıp miktarının oranını ve belirsizliğini hesaplamak gerekir. Kayıp miktarı metodun geri kazanım oranı olarak ifade edilir. Geri kazanım sonuçlarının %70 ile %120 arasında değişmesi başarılı olarak kabul edilir (Yılmaz, 2012; EC, 2019).

Geri kazanım hesabı referans malzeme kullanılarak veya herhangi bir laboratuvar rneği kullanılarak yapılabilir. Laboratuvar rneğinde aranan analitin bulunup bulunmadığı bilinmediğinden çalışmada orijinal örnek ve zenginleştirilmiş örnek ile beraber çalışılır.

Metodun geçerli kılınması, bağımsız sonuçlar üzerinde sistematik ve rastgele etkileri göz önünde bulundurarak sonuçların doğruluğunu değerlendirmeye çalışır. Bu nedenle, doğruluğun iki bileşeni vardır; gerçeklik ve kesinlik. Gerçeklik, elde edilen sonsuz sayıda sonucun ortalamasının referans değere yakınlığının ifadesidir. Ancak sonsuz sayıda veri almak mümkün olmadığı için gerçeklik tam olarak ölçülemez. Bununla birlikte, gerçeklik için pratik bir değerlendirme yapılmaktadır. Yöntemin gerçekliği için, geri kazanım tahmini ile doğrulanmaktadır. En yaygın kesinlik ölçüleri ise sırasıyla günler içinde ve günler arası değişimler dikkate alınarak tahmin edilen tekrarlanabilirlik ve tekrar retilbilirliktir. Kesinlikte amaç, tek bir laboratuvarda rutin şartlarda oluşabilecek tüm varyasyon kaynaklarını (değişik analist, uzun zaman aralığı, değişik cihaz vb.) yansıtacak kesinlik tahminini elde etmektir (EURACHEM, 2014). Doğruluk parametresinde, belirtilen aralığı kapsayan en az üç konsantrasyon seviyesi ile en az dokuz analiz kullanılarak çalışmalar yapılmalıdır.

Bu tez çalışmasında validasyon çalışmaları elementel analiz, ısıl değer ve klor analizi için gerçekleştirilmiştir.

#### 4. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

ATY kullanımının son yıllarda giderek artması ile bu konu ile yapılan çalışmalarda, kullanılan atığın içeriği ve diğer parametrelerin oldukça önemli olduğu görülmektedir. Bu parametreler nem, kül, uçucu madde analizi, elementel analiz (C, H, N, O, S) ısı değer ve en önemli parametre olan klor değeridir. Atığın içeriğinde bulunan malzemeler bu parametrelerin değerlerini oldukça etkileyen bir faktördür. Bu doğrultuda incelenmiş olan literatür çalışmaları aşağıda verilmiştir:

**Tiburcio vd. (2021)**, çalışmalarında ATY'lerin yakıt potansiyelini değerlendirmişlerdir. Çalışmada kullanılan ATY, klorsuz plastikler, kağıt, karton, tekstiller ve Tetra Pak ambalajlarını içermektedir. Atıkların ısı değer, klor, nem, kül, uçucu madde ve karbon analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda atıkların önemli enerji potansiyeline ve düşük klor içeriğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Isı değer 19,86 MJ/kg, uçucu madde miktarı %79,70, sabit karbon %8,87, klor içeriği %11,43, kül içeriği %11,43 ve nem içeriği de %7,09 olarak bulunmuştur. ATY'deki kül içeriğinin, yakıt potansiyeline önemli ölçüde etki etmediği, böylece ön işleme gerek kalmadan enerji geri kazanım sistemlerinde doğrudan kullanım olasılığını sağladığı, düşük nem içeriğinin ise işletme maliyetlerinde tasarruf sağladığı belirtilmiştir.

**Smoliński vd. (2021)** tarafından yapılan çalışmada, Polonya'da yakma işlemlerinde kömür kullanımını azaltmak için kentsel katı atık içerikli ATY kullanılarak gazın hidrojen içeriğindeki değişimi incelenmiştir. Bu çalışmada, kömür kullanımının ucuz olmasına karşın, sera gazı emisyonlarında önemli bir artışa sebep olması nedeniyle ATY kullanımı ile bu emisyonların azaltılabilirliği incelenmiştir. Belediye atığı içerikli ATY'nin nem içeriği %1,99, kül içeriği %15,69, uçucu madde içeriği %75,07, ısı değer 24,267, C %56,18, H %6,88, N %0,88, S %0,26 olarak bulunmuştur. Kömür, %20 ATY ile karıştırılmış ve elde edilen yakıt, üretilen gazda %58,99'luk ortalama hidrojen konsantrasyonu vermiştir. Hidrojence zengin gazın üretiminin, ekonomik ve özellikle çevresel açıdan önemli bir değer olarak düşünülebileceği söylenmiştir.

**García vd. (2021)**, ATY ve çam talaşının birlikte pelet haline getirilmesi üzerine çalışmışlardır. Ağırlıkça %90'a kadar olan ATY içeriklerinin dayanıklılık, parçacık ve yığın yoğunlukları, net ısı değer, enerji yoğunluğu ve kül bileşimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, düşük ATY yüklemeli (ağırlıkça %2-9) pelet elde etmenin endüstriyel kullanımlarda kullanılan katı biyoyakıtlar için mümkün olduğunu

göstermiştir. Ayrıca, ağırlıkça %30-90 ATY içeren peletler yakma tesislerinde enerji geri kazanımında kullanım için uygun hale getirilmiştir. Üretilen tüm peletlerde, sırasıyla %96,9 ve 10.7 MJ/kg'ın üzerinde dayanıklılık ve net ısı değeri elde edilmiştir. Analizleri yapılan ATY numunelerinin nem %8,5, kül içeriği %26,0, uçucu madde içeriği %70,4, ısı değeri %11,40, klor içeriği %0,75, C, H, N ve S değerleri ise sırasıyla; %46,8; 5,4; 1,1; 0,3 olarak bulunmuştur. ATY ilavesinin enerji tüketimini azaltıp, partikül ve yığın yoğunluklarını iyileştirdiği belirtilmiştir. Ancak dayanıklılık, ısı değeri ve enerji yoğunluğunun plastik içeriğinden kaynaklı olduğu düşünülerek ATY içeriğinin fazla olması durumunda azalmıştır.

**Isaac ve Bada (2020)**, depolama sahalarındaki atık hacmini azaltmak için düşük kaliteli kömürün ATY ile birlikte yakılması üzerine çalışmışlardır. Farklı ağırlık oranlarında çeşitli ATY/kömür karışımlarının birlikte yanma davranışları ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. İki farklı yerden temin edilen kömürlerin ısı değeri 21,7 MJ/kg ve 16,7 MJ/kg'dır. Plastik atık içerikli ATY'nin ısı değeri 31,2 MJ/kg iken, kağıt içerikli atığın ısı değerinin 22,4 MJ/kg olarak kömüre göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Çalışmada, kömür ve ATY numuneleri ile farklı karışımlar hazırlanmıştır. ATY numuneleri, %81,15-81,67 uçucu madde içeriğine sahipken, kömürün %20,17 olarak düşük uçucu madde içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Tüm numunelerin nem içeriği %1,23-3,19 arasında bulunmuştur. Plastik içerikli ATY'nin kağıt içerikli atığa oranla % 11,11 daha yüksek bir kül içeriğine sahipken, karıştırılan kömürün, kullanılan tüm numuneler arasında en yüksek kül içeriğine (% 41,95) sahip olduğu bulunmuştur. ATY numunelerinin H içeriği, kömür numunelerine oranla daha yüksek bulunmuştur, bu durum numunelerin yüksek uçucu madde içeriği ile tutarlı sonuç vermesini sağlamıştır. ATY numunelerinde N içeriği, kömür numunelerine (%1,43 ve %1,15) oranla çok daha düşük bulunmuştur (plastik atık; % 0,29 ve kağıt atık; % 0,35). Çalışma sonucunda düşük kaliteli kömüre ATY eklenmesi ile daha az enerji ve yanma süresi gerektiği belirtilmiştir. Plastik içerikli ATY ve kömürün %30'a %70 oranında karıştırılmasıyla uygun verim elde edileceği tespit edilmiştir.

**Hashem vd. (2019)**, çalışmalarında ATY'de kauçuk ile plastik miktarının atık verimliliğini nasıl etkilediğini ve oluşan kül kalıntılarının çimento klinkeri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Analizler sonucu kauçuk atığın daha yüksek C, H, N, S ve klor

içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. Plastik atık, yüksek ısı değeri (9230 cal/g) kütle olarak %2'nin altında kül içeriği gösterirken, kauçuk atık daha düşük ısı değeri (8600 cal/g) ile kütle olarak %21,2 kül içeriğine sahiptir. Kauçuk atığın C, H, N, S ve klor değerleri sırasıyla %56,43, %8,23, %6,27, %6,1, %1,3, plastik atık için ise %35,23, %4,28, %3,31, %1,23, %0,4'tür. Kauçuk atığın değerleri yüksek olduğu için ATY'de plastik atık kullanımı daha avantajlıdır.

**Nam- Chol vd. (2018)**, Pyongyang'daki Kentsel Katı Atığın (Municipal Solid Waste, MSW), ATY'de kullanılması ile elde edilen enerji geri kazanımına ilişkin bir fizibilite çalışması hazırlamışlardır. Enerji geri kazanımı değerlendirmesinde yanıcı olarak ATY'ler (plastik, kağıt, tekstil, karışık organik atık, ahşap ve kauçuk içerikli) ele alınmıştır. Çalışma, ATY kaynağının ısıtma değerlerine ve enerji geri kazanım verimliliklerine dayanmaktadır. Düşük Isıl Değere (Lower Heating Value, LHV) sahip ATY'nin toplam ısı değeri içeriğinin yıllık yaklaşık 2.813.678,7 GJ, enerji kazanımının da yıllık 101.320.570–210.435.030 kWh aralığında olduğu belirtilmiştir. Toplam LHV'lerde 844.664,7 ve 814.386,5 GJ / yıl olarak sırasıyla kauçuk ve karışık organik atıkların daha yüksek enerji içeriğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Tekstil atıkları, en düşük toplam LHV'ye (216.921,4 GJ / yıl) sahipken, plastik, kağıt ve ahşap atıklar için sırasıyla 301710,3, 306157,1 ve 329838,7 GJ / yıl olarak benzer sonuçlar elde edilmiştir.

**Zhao vd. (2016)** tarafından Singapur'da çeşitli atıklardan oluşan ATY numunelerinde nem ve kül tayini, ısı değeri analizi ve ağır metal analizi üzerine bir çalışma yapılmıştır. ATY numunelerinin içeriğinde plastik, kağıt/karton, tekstil, bahçe ve gıda atıkları gibi atıkların yanı sıra depolama madenciliği malzemeleri ve tavuk gübresi de bulunmaktadır. Nem, kül ve ısı değeri analizlerine bakıldığında kentsel katı atığın en uygun sonuçlar verdiği görülmüştür (Nem: %73,8; Kül: %1,1; Uçucu madde: %21,4; ısı değeri: 4,1 MJ/ kg). Klor analizinde kentsel katı atığın diğer atıklara oranla yüksek klor içeriğine sahip olduğu gözlemlenmiştir (%0,80). Bu durumun yakma tesislerinde ciddi korozyona sebep olacağından bahsedilmiştir. Daha sonra karışık haldeki ATY numuneleri 3 farklı şekilde değerlendirilmiştir: kentsel katı atık içeren ATY (% 42,1 plastik; %41,2 kağıt/karton; % 7,0 tekstil; % 9,6 bahçe atığı), tavuk gübresi içeren ATY (% 24,0 plastik; % 23,5 kağıt/karton; % 4,0 tekstil; % 5,5 bahçe atığı; % 19,5 biyokütle atığı; % 23,5 tavuk gübresi) ve son olarak depolama madenciliği malzemeleri içeren ATY (% 24,0 plastik % 23,5 kağıt / karton; % 4,0 tekstil; % 5,5 bahçe atığı % 19,5 biyokütle



atığı; % 23,5 depolama madenciliği malzemeleri). 3 farklı ATY'nin nem, kül, ısıl değer ve ağır metal analizleri yapılmıştır. Isıl değer sonucu ve ağır metal analizi ATY'nin kalitesini belirleyen en önemli iki parametre olarak belirlenmiştir. Yakma tesisleri için çevresel etkiler de göz önünde bulundurularak depolama madenciliği malzemeleri içeren ATY'nin %60 oranında, tavuk gübresi içeren ATY'nin de %20 oranında önerilebileceği sonuçlarını elde etmişlerdir.

**Akdağ vd. (2016)** tarafından Türkiye'de yapılan çalışmada iki ATY örneğinin termal özellikleri ve yanma verimlilikleri incelenmiştir. Bu numunelerin nem, kül, uçucu madde, ısıl değer analizi ve elementel analizleri yapılmıştır. İki ATY numunesinin yanında karşılaştırmak için kömür ve petrokok için de analizler yapılmıştır. ATY numuneleri tek başına ve bir laboratuvar ölçekli reaktörde enerji bazında %3, %5, %10, %20 ve %30 oranlarında kömür ve petrokok ile karıştırılarak yakılmış ve verimlilikleri araştırılmıştır. ATY örneklerinin ısıl değerlerinin bu çalışmada kullanılan petrokoka kıyasla kömürünkine yakın ve biraz daha düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca, karışımdaki ATY %10'dan yüksek olduğunda, baca gazındaki CO konsantrasyonunun arttığı ve dolayısıyla yanma verimliliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, çalışma sonucunda yakıt karışımlarına ATY ilavesinin SO<sub>2</sub> emisyonunu azalttığı belirtilmiştir.

**Schwarzböck vd. (2016)**, atıktan türetilmiş yakıtları karakterize etme amacıyla, örnekleme, numune hazırlama, güvenilir sonuç almak için doğruluk çalışması yapmıştır. Önceden tanımlanmış iki ATY model karışımının hazırlanması için, biyogenik ve fosil materyaller kullanılmıştır. Kağıt ve karton biyogenik; Polietilen (PE), Polietilen tereftalat (PET) ve Polistiren (PS) fosil kökenli olarak kabul edilmektedir. Tüm malzemeler bir öğütücü tarafından <4 mm'lik tane büyüklüğüne kadar parçalanmıştır. Atıkların heterojen halde olması örnekleme, numune işleme ve analizlerde kritik bir faktör olabilmektedir. Çalışmada tercih edilen numune hazırlama yönteminin doğruluk ve nihai sonuçların çeşitliliği, farklı öğütücülerde parçalanan numunelerin karşılaştırılmasına bağlıdır. Bu nedenle, örneklemenin yanı sıra, doğru ve tekrarlanabilir analiz sonuçları elde etmek için örnek hazırlığının dikkatli bir şekilde yapılması gerektiği belirtilmiştir. Standart sapmadaki farkın en aza indirilmesi için numunelerin tanecik boyutunun 0,2 mm'den küçük olması gerektiği bulunmuştur. İki ATY karışımının standart sapma değeri %3'ün altında bulunmuştur. Hesaplama için gerekli veriler, elementel analiz cihazında C, H, N, S, O sonuçları ile elde edilmiştir. Literatürden veya yakıtta mevcut olan saf biyogenik ve

fosil organik maddenin ayrı ayrı analizlerinden elde edilebilecek, su ve kül içermeyen biyojenik ve fosil maddenin kimyasal bileşimi hakkında ek veriler gereklidir. Elementel analizde C, H, N ve S içeriği için numune başına 5 ölçüm, oksijen için numune başına 7 ölçüm yapılmıştır. Tekrarlanabilirlik ile ilgili olarak, elde edilen sonuçlar literatürdeki değerlerle ( $\pm 5\%$  nispi ve  $4-5\%$  nispi) karşılaştırıldığında biraz daha düşük bulunmuştur ( $\pm 3\%$ ).

**Ganesh vd. (2013)** Hindistan'da ATY kullanımının 3 farklı endüstride kullanılan yakıt ile karşılaştırmasını yapmıştır. Bu yakıtlar; termik santrallerde kullanılan kömür, pirinç fabrikalarında kullanılan odun ateşi ve santrallerde kullanılan fırın yağlarıdır. Çalışmada enerji santrallerinde kömür kullanıldığında, kül ile ilgili birçok sorunun ortaya çıktığı ve hava kirliliğine neden olan en büyük sorunun kömür olduğu belirtilmiştir. ATY'deki kükürt içeriği ( $0,2-0,5\%$ ) kömürdeki kükürt içeriğinden ( $0,4\%$ ) daha azdır. Dolayısıyla ATY çevreyi daha az kirletmektedir. ATY'deki nem içeriği ( $10\%$ ) kömürden ( $39\%$ ) çok daha azdır, böylece ısı değeri kömürden çok daha iyidir. Pirinç fabrikalarında kurutma için odun ateşi kullanılmaktadır ve bu durum kül oluşumuna ve baca gazı emisyonuna neden olmaktadır. ATY'nin bu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için avantajlı bir malzeme olduğu belirtilmiştir. Santrallerde kullanılan fırın yağının ATY ile karşılaştırılmasına bakıldığında ise; fırın yağı temiz bir yakıt olmakla beraber, maliyeti diğer fosil yakıtlara göre çok daha fazladır. Bu durumda ATY kullanılmasının daha uygun bir alternatif olduğu belirtilmiştir.

**Fellner vd (2011)**, biyojenik ve fosil organik materyallerin karışımları ile ilgili validasyon çalışması yapmışlardır. Polietilen (PE), polistiren (PS), karton ve tahta,  $80\%$  biyojenik maddeden  $80\%$  fosil organik maddeye kadar farklı oranlarda karıştırılmıştır. Tanımlanan malzeme karışımlarını üretmek için temiz ambalajlama malzemeleri kullanılmıştır. Farklı malzemeler (PE, PS, ahşap ve karton),  $0,2\text{ mm}$ 'lik tane boyutuna kadar bir kesme değirmeni (Retsch Schneidmühle SM 2000) ve bir ultra-santrifüj değirmeni (Retsch Ultrazentrifugalmühle ZM200) kullanılarak iki aşamada öğütülmüştür. Elde edilen "toz" kurutulup ( $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de) farklı oranlarda biyojenik ve fosil organik madde (PE ve karton, PS ve karton, PE ve ahşap ve PS ve ahşap karışımları) ile karıştırılmıştır. Karıştırmadan önce, malzemeler tek tek analiz edilmiştir (C, H, O, N ve S içeriği, kül tayini). Analizlerin tekrarlanabilirliği ve belirsizliği hakkında bilgi edinmek için her analiz toplam altı tekrarlı yapılmıştır. Nem ve kül içermeyen karton, ahşap, PE

ve PS'nin temel bileşimi ölçülen verilerden hesaplanmıştır. Karton ve PE, yaklaşık 5 g'lık numuneler oluşturmak üzere yaklaşık 20:80, 50:50 ve 20:80 oranlarında karıştırılmıştır. Hesaplanan değerler ile doğruluk için 0,99'dan daha büyük  $R^2$  katsayısı elde edilmiştir.

**Chiemchaisri vd. (2010)**, Tayland'daki kentsel katı atıkların ATY olarak kullanılması ile ilgili yaptıkları çalışmada, atıkları fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre incelemişlerdir. Atıklar %24,6-44,8 oranında plastik içeriğine sahiptir. Plastik atıkları diğer bileşenlerden el ile ayırarak içeriği %82,9-89,7'ye yükseltip bağlayıcı bir malzeme ile ATY briketlerine dönüştürmüşlerdir. Maksimum %55,56 plastik içerikli ATY'nin ortalama ısı değeri 26,0 MJ / kg olup, kükürt ve klor içeriğinin istenilen standartlarda olduğu belirtilmiştir.

**Kara vd. (2009)** geri dönüştürülemeyen atıklardan ATY üretilmesi ve ülkemizdeki çimento üretiminde alternatif yakıt olarak kullanım potansiyelinin belirlenmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Kentsel katı atıklardan üretilen ATY analiz edilmiş ve çimento üretim sürecine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla üretilen ATY, %0, % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ile karıştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, ATY kullanıldığında klinker kalitesinin standartlara uygun olduğu doğrulanmıştır. Isıl değer, klor içeriği ve nem çimento fabrikalarında kullanılan ATY'nin en önemli parametreleridir. Çalışma sonuçlarına göre %0,9'luk klor değeri literatürde %1 olarak belirtilen seviyenin altında ve %25'lik nem değeri literatür %3-8 değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Çalışma sonunda alternatif yakıtların, çevreye olumsuz etkileri olmadan atık yönetimi için çözüm sağladığı ve yenilenemeyen kaynakların kullanımını azalttığından bahsedilmiştir.

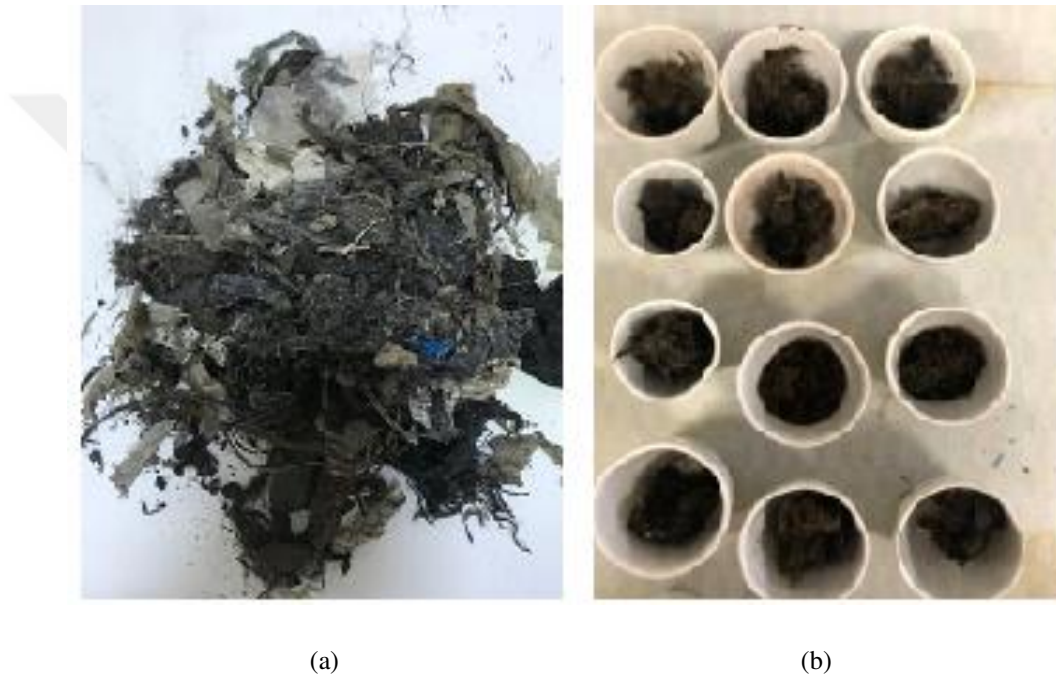
**Dong ve Lee (2009)**, Kore'de ATY kullanımı ile ilgili yaptıkları çalışmada atıkların yakıt kaynağı olarak kullanılması sonucu elde edilen enerji potansiyelini değerlendirmişlerdir. Atık içeriği olarak kağıt, ahşap, kauçuk, plastik, sentetik reçineler ve atıksu çamuru atıkları belirlenmiştir. ATY üretmek için kullanılabilen yanıcı katı atık miktarı 635.552 ton/yıl olup, üç tür ATY'den oluşmaktadır: 116.083 ton/yıl ATY-MS (belediye katı atıklarından); 146.621 ton/yıl ATY-IMC (endüstriyel, belediye ve inşaat atıklarından) ve 372,848 ton/yıl ATY-IS (endüstriyel çamurdan). Sanayi kentindeki ATY kaynaklarından elde edilebilen toplam enerji değeri, aşağıdaki oranlarla  $2.240.000 \times 10^6$  kcal/yıldan fazlaydı: Kentsel katı atıklardan oluşan ATY'nin ısı değeri 4937 kcal/kg, endüstriyel, kentsel ve inşaat atıklarından oluşan ATY'nin 6655 kcal/kg ve atıksu

çamurundan oluşan ATY'nin ısı değeri 1856 kcal/kg olarak bulunmuştur. ATY'nin tamamı enerji kaynağı olarak kullanılırsa, mevcut bertaraf maliyetlerinin %35,2'sinin ortadan kalkabileceği söylenmiştir.



## 5. MATERYAL VE METOD

Analizleri yapılan ATY örnekleri, ÇİMSA Eskişehir Fabrikası'na ATY temin eden ve fabrika sahasında bulunan Ekolojik Enerji A.Ş., yeni ismi ile GEP Yeşil Enerji Üretim Teknolojileri A.Ş.'den temin edilmiştir. ATY örnekleri, kısa analizler (nem, kül, uçucu madde) ve ısı değer analizi için heterojen bir halde, alındığı gibi kullanılmıştır. Elementel ve klor analizi için, laboratuvar ortamında muhafaza edilen örnekler öncelikle kurutulmuş ve Retsch-500 marka öğütücü kullanılarak öğütülüp homojen hale getirilmiş, ardından 0,2-0,5 mm boyutunda elenerek analitik örnekler hazırlanmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5. 1. Alınan ATY örneği (a) ve homojen hale getirilmiş örnekler (b)

### 5.1. Nem, Kül ve Uçucu Madde Analizleri

Nem tayini ASTM E 790-15 standardına (Standard Test Method for Total Moisture in a Refuse-Derived Fuel Laboratory Sample) göre yapılmıştır. Analiz için örnekler 1-3 gram tartılarak, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış krozelere konularak, Nüve marka etüvde 105°C'de 1 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan krozeler desikatörde bir süre soğutulmuş ve tekrar tartılarak nem miktarı hesaplanmıştır. Sonuçların güvenilirliği açısından her bir örnek iki tekrarlı çalışılmıştır. Nem miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM E 790-15, 2016):

$$\% \text{ Nem} = [(A-B) / A] * 100 \quad (5.1)$$

A: Örneğin ağırlığı (g)

B: Etüvden çıkan örneğin ağırlığı (g)

ASTM E3174-12 standardına (Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal) yapılan “kül miktarı” tayininde, nem analizinden çıkan kroze ve örnekler soğuk kül fırınına konulmuş ve fırın 750 °C olduktan sonra 4 saat bekletilmiştir. Dördüncü saatin sonunda kül fırınından çıkarılan krozeler desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM E 790-15, 2016):

$$\text{Kül, \%} = [(A-B) / C] * 100 \quad (5.2)$$

A: Fırından çıkan kroze+kül ağırlığı, g.

B: Boş krozenin ağırlığı, g.

C: Örneğin ağırlığı, g.

Uçucu madde tayini, ASTM- E3175-20 standardına (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke) göre yapılmıştır. Nemi alınmış örnekler, krozeler içerisinde soğuk kül fırınına konulduktan sonra sıcaklık 900 °C’ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 900 °C’ye yükseldikten sonra yarım saat beklenerek krozeler fırından alınmıştır. Fırından çıkarılan krozeler desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM E3175-20, 2020):

$$\text{Uçucu madde, \%} = [(A-B) / A] * 100 \quad (5.3)$$

A: Örneğin ağırlığı, g.

B: Fırından çıkan örneğin ağırlığı, g.

## 5.2. Elementel Analiz

Elementel analiz ile örnekte bulunan C, H, O, N ve S miktarları belirlenmektedir. Elementel analiz, ATY’nin maddesel dengesini hesaplamada oldukça önemli bir

aşamadır. Analizde örnekler, yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda katalitik yakma prensibi ile yakılmakta ve oluşan yanma gazları ayrı ayrı kolonlarda tutulduktan sonra her birinin örnekteki miktarı termal iletkenlik dedektörü aracılığıyla tespit edilmektedir. C, H, N tayini için cihaz 950 °C’de, S tayini için 1350 °C’de yakma işlemini gerçekleştirmektedir.

C, H, N tayini için, hazırlanan analitik örnekten 2-3 mg tartılarak kalay kapsüller içerisine yerleştirilmiş ve cihaza verilerek analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. S için ise 5-6 mg örnek, kroze içinde tartılıp, yanma bölümüne gönderilmiş ve cihazda okuma yapılmıştır. Analiz için Eskişehir Teknik Üniversitesi (ESTÜ) Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan Leco TruSpec CHN ve S marka elementel analiz cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.2). Oksijen değeri C, H, N ve S’nin % değerlerinin toplamının % 100’den çıkarılmasıyla bulunmuştur.



**Şekil 5. 2.** Elementel analiz cihazı

### 5.3. Klor Analizi

ATY’de klor, yüksek sıcaklıkta korozyona yol açan önemli bir elementtir. Atıktan enerji üretilmesinde performansı azalttığı gibi değişken termal davranışları nedeniyle çimento fabrikalarında dikkat edilmesi gereken en önemli parametreler arasındadır.

Ayrıca atıktaki klor, baca gazında dioksin ve furan emisyonlarının artmasına da sebep olmaktadır. Bu nedenle atığın klor miktarı ne kadar az olursa dioksin ve furan emisyonları da o kadar az olmaktadır (Zhao,2016).

ATY örneklerinin klor analizi ASTM-E776–16 standardına (Standard Test Method for Determination of Forms of Chlorine in Refuse Derived Fuel) göre yapılmıştır. Analizde ESTÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan IKA C 200 marka Kalorimetre ve HACH DR5000 marka Spektrofotometre cihazları kullanılmıştır (Şekil 5.3 ve Şekil 5.4) (ASTM E776-16, 2016).



**Şekil 5. 3.** IKA C200 marka kalorimetre cihazı



**Şekil 5. 4.** HACH DR5000 marka Spektrofotometre cihazı



ATY örnekleri 1 g tartılarak kalorimetre krozesine koyularak numunenin yanması için metal kısma yakma ipi bağlanarak ipin ucu numunenin içine yerleştirilir. Bombanın içine, hazırlanan 20-25 ml sodyum hidroksit çözeltisi koyulur ve gaz sızıntısı olmaması için bomba kapatılır. Bombaya 20 barda 15-20 saniye oksijen verilerek cihaza yerleştirilir ve analiz başlatılır. Yaklaşık 8 dk süren analizden sonra bombanın içindeki çözelti spektrofotometre cihazında ölçüm için hazırlanır.

Spektrofotometre cihazında 70 Chloride programı başlatılarak, kör numune ve kalorimetre cihazında yapılan analiz sonrası elde edilen çözelti ile numuneler hazırlanır. Kör numune için hücrelerden birinin içine 10 ml saf su doldurulur. Analizde elde edilen çözeltiden 10 ml ikinci bir hücrenin içerisine doldurulur. Her bir hücreye 0,8 ml Mercurik Tiyosiyanat Solüsyonu ve 0,4 ml Ferrik İyon Solüsyonu pipetle eklenir. Her aşamadan önce hücre karıştırılır. Örnekteki klorür varlığı turuncu renkte olma durumundan anlaşılmaktadır. Hücrelerin hazırlanması ile cihazda 2 dakikalık analiz süresi başlatılır. Zamanlayıcı sona erdiğinde kör numune hücresinin dışı temizlenerek hücre yerine yerleştirilir ve SIFIRLA düğmesine basılır. Ekranda 0,0 mg / L Cl<sup>-</sup> değeri gözükür. Daha sonra hazırlanan numune hücresinin de dışı temizlenerek analiz için cihaza yerleştirilir ve OKU düğmesine basılır mg/L Cl<sup>-</sup> cinsinden sonuçlar elde edilir. Bir numune için 3 tekrarlı analiz yapılarak ortalamaları alınmıştır.

#### 5.4. Isıl Değer Analizi

Bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki (veya hacimdeki) yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısı biriminin sayısıdır. ATY numunelerinde enerji verimliliği açısından ısı değeri en önemli parametrelerden biridir. Atıktan iyi verim alınabilmesi için yüksek ısı değere sahip olması beklenmektedir. Katı yakıtlar için yaygın olarak kullanılan ısı değeri birimleri kJ/kg, MJ/kg ve kcal/kg'dır.

ATY örneklerinin ısı değeri analizi ESTÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan IKA C 200 marka Kalorimetre cihazı kullanılarak ASTM D5865/ D5865M-19 (*Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*) standardına göre yapılmıştır (ASTM D5865/ D5865M-19, 2019).

Analiz için numuneler kalorimetre cihazında 0,1 mg ile 1g arasında tartılıp bomba krozesine konulup içerisine yakma ipi yerleştirilir. Bomba kapatılarak 20 bar basınçta 20-

25 s oksijen gazı verilerek analize hazır hale getirilir ve cihaza yerleştirilir. Yaklaşık 8 dakika süren analizden sonra J/g cinsinden sonuçlar elde edilmiştir.

### **5.5. Validasyon Çalışmaları**

Tezde, elementel analiz, klor ve ısıl değer parametreleri için validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

#### **5.5.1. Elementel analiz validasyonu**

Elementel analiz validasyonu çalışması ESTÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Leco TruSpec CHN ve S marka elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

LOD ve LOQ parametreleri için, cihazın C, H, N analizi yapılan kısmında 12 adet boş kalay kapsül ayrı ayrı cihaza verilerek 950°C'de analizler yapılmıştır. S analizi için 12 adet boş elementel analiz krozesinde 1350°C'de analiz yapılmıştır. LOD değeri standart sapmanın üç katı alınarak, LOQ değeri ise standart sapmanın on katı alınarak elde edilmiştir (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

Doğrusallık parametresi için, elementel analiz cihazının ölçebildiği miktarları tespit etmek amacıyla, C, H, N analizi için kullanılan referans madde olan etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) (Lot no: 502-092) standardı, S için kömür standardı (Lot no: 502-671) kullanılarak farklı miktarlarda ölçümler yapılmıştır. Analiz sonuçları doğrultusunda bulunan değerlerin referans maddedeki beklenen sonuçlarına göre grafikleri çizilmiştir (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

Tekrarlanabilirlik parametresi için, doğrusallık çalışmasında kullanılan referans maddeler ile cihazda aynı gün içerisinde 3 farklı miktarda (0,1g, 0,2g, 0,3g) EDTA ve kömür standardı tartımı ile 4 tekrarlı olarak ayrı ayrı 12 analiz yapılmıştır. Tekrar üretilebilirlik çalışması için ise, 30 farklı günde her gün 3 farklı miktarda (0,1g, 0,2g, 0,3g) 4 tekrarlı olarak ayrı ayrı 9 analiz yapılmıştır (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

Geri kazanım çalışması için çalışmada analizi yapılacak ATY örnekleri ile referans madde kullanılarak analiz yapılmıştır. Örnek numunenin sonuçları ile referans maddenin sonuçları kullanılarak geri kazanım hesaplamaları yapılmıştır. Doğruluk çalışması da geri kazanım sonuçları ile bulunmuştur (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014)

### 5.5.2. Klor analizi validasyonu

Klor validasyonu çalışmaları, iki ayrı araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiştir. Klor validasyonunda analizler için iki ayrı standart kullanılmıştır. İlk çözelti olan klor standart çözeltisi (Lot No: A9079), diğeri klor standardıdır (Lot No: 780320).

LOD ve LOQ parametreleri için, iki kişi tarafından ayrı ayrı spektrofotometre cihazında standart klor çözeltisi kullanılarak 12'şer adet absorbans değeri okuması yapılmıştır. Analizlerin standart sapma değeri ve 0,1 ml, 0,5 ml, 1,5 ml, 5 ml, 10 ml lik 5 adet standart klor çözeltisinin ölçüm sonuçları ile çizilen grafiğin eğim sonucu kullanılarak LOD, LOQ sonuçları hesaplanmıştır. LOD, LOQ parametreleri için yapılan analizler doğrultusunda ANOVA çalışması yapılmış F ölçütü ve F değerleri hesaplanmıştır. F değerinin F ölçütünden küçük değer vermesi beklenmektedir. F değeri F ölçütünden küçük olması varyansların homojen yani eşit olduğunu ifade etmektedir (Yılmaz, 2012; EC, 2019).

Doğrusallık parametresi için spektrofotometre cihazında cihazın ölçebildiği en düşük ve en yüksek değer aralığı için okumalar yapılmış ve grafik çizilmiştir (Yılmaz, 2012; EC, 2019).

Tekrarlanabilirlik çalışması için standart klor numunesi kullanılarak 0,3 gram tartılarak 12 adet kalorimetre bombası cihazında analiz yapılarak buradan çıkan çözeltinin spektrofotometre cihazında şahitli olarak absorbans okuması yapılmıştır. Tekrar üretilebilirlik çalışması için standart klor numunesi kullanılarak 3 farklı miktarda 3 tekrarlı olarak 9 adet analiz tekrarlanabilirlik çalışmasında olduğu gibi ve farklı günlerde yapılmıştır (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

Geri kazanım çalışması için ATY numunesi ile standart klor çözeltisinin analiz sonuçlarına bakılarak hesaplamalar yapılmıştır. Doğruluk çalışması ise geri kazanım sonuçları doğrultusunda hesaplanmıştır (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

### 5.5.3. Isıl değer validasyonu

LOD ve LOQ parametreleri için iki kişi tarafından ayrı ayrı kalorimetre cihazında 12'şer adet deney yapılarak sonuçlar hesaplanmıştır. Yapılan analizlerin ANOVA çalışması yapılmış F ölçütü ve F değerleri hesaplanmıştır.

Doğrusallık parametresi için kalorimetre cihazında, cihazın ölçebildiği en düşük (0,05 g) ve en yüksek (2 g) değer aralığı için okumalar yapılmıştır. Analiz sonuçları ile grafik çizilerek  $R^2$  değeri hesaplanmıştır (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

Tekrarlanabilirlik çalışması için, kalorimetre cihazında iki kişi tarafından aynı standart numune (Lot No: 773913) kullanılarak, 12'şer adet 0,2 gram ağırlığında numune tartılarak analiz yapılmıştır. Isıl değer sonuçlarının ortalama, SD ve %RSD değerlerinin hesaplamaları yapılmıştır. Tekrarlanabilirlik çalışması için ANOVA testi yapılmıştır. Tekrar üretilebilirlik çalışması için 0,2 g aynı standart numune ile iki kişi tarafından 9 farklı günde 2'şer analiz yapılarak sonuçlar doğrultusunda %RSD değeri hesaplanmıştır. Tekrar üretilebilirlik çalışmasının ANOVA testi sonuçları hesaplanmıştır (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

Geri kazanım çalışmasında 0,1 g ATY örneği ile 3'er adet 0,1; 0,15; 0,2 g'lık standart numune (Lot No: 773913) kullanılarak toplamda 9 analiz gerçekleştirilmiştir. Doğruluk çalışmasında, geri kazanım sonucunda elde edilen değerler kullanılarak % RSD değeri hesaplanmıştır (Yılmaz, 2012; EC, 2019; EURACHEM, 2014).

## 6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, ATY örneklerinin karakterizasyonuna ait sonuçlar ile validasyon parametrelerinin sonuçları verilmiştir.

### 6.1. Nem, kül ve uçucu madde analizi sonuçları

ATY örneklerinin nem, kül ve uçucu madde analiz sonuçları Tablo 6.1 – 6.2’de verilmiştir. ATY’de nem, kül ve uçucu madde içerikleri atığın yanabilirliği açısından çok önemli parametrelerdir. Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği’nde belirtilen değerlere bakıldığında nem değerinin % 35’den küçük olması gerektiği görülmektedir. Tablo 6.1 – 6.2’deki nem sonuçları (en yüksek % 4,28), Tebliğ’de istenen bu koşulu sağlamaktadır. Literatürde Zhao ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, ATY’nin nem değeri için % 50’den küçük, kül miktarının % 60’ tan küçük ve uçucu madde içeriğinin de % 25’ den büyük olması gerektiği belirtilmiştir. Ancak bu şekilde, yakma prosesinde başka bir yakıt eklenmeden atık kullanmanın teorik olarak uygun olabileceğini belirtmişlerdir. Analiz sonuçlarına bakıldığında bu kriterlerin sağlandığı görülmektedir. Efika ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada da ATY numunelerinde nem %4,2, kül %12,8 ve uçucu madde %73 olarak bulunmuştur. Miskolczi ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada ise ATY numunelerinde nem miktarı % 4,1, kül miktarı % 15,5 ve uçucu madde miktarı %80,4 olarak hesaplanmıştır. Tablo 6.1’deki sonuçların bu çalışmalardaki sonuçlarla yakınlık gösterdiği görülmektedir.

**Tablo 6. 1.** ATY örneklerinin nem, kül ve uçucu madde analiz sonuçları

| Örnek adı* | % Nem     | % Kül      | % Uçucu madde | Örnek adı* | % Nem     | % Kül      | % Uçucu madde |
|------------|-----------|------------|---------------|------------|-----------|------------|---------------|
| ATY 1      | 3,71±0,13 | 13,67±0,28 | 78,63±0,98    | ATY 29     | 0,05±0,02 | 11,71±1,52 | 86,60±2,16    |
| ATY 2      | 4,28±0,08 | 17,09±0,12 | 78,13±0,84    | ATY 30     | 0,54±0,42 | 11,68±0,92 | 85,36±0,86    |
| ATY 3      | 2,38±0,08 | 15,49±0,36 | 78,27±1,02    | ATY 31     | 0,05±0,03 | 13,66±1,08 | 79,25±1,02    |
| ATY 4      | 5,3±0,09  | 14,69±0,31 | 79,89±0,99    | ATY 32     | 0,04±0,03 | 15,32±0,53 | 86,21±0,98    |
| ATY 5      | 1,53±0,02 | 6,9±0,24   | 87,63±1,05    | ATY 33     | 0,08±0,01 | 12,82±0,82 | 78,22±0,35    |
| ATY 6      | 0,45±0,01 | 2,84±0,07  | 95,83±1,18    | ATY 34     | 0,55±0,53 | 11,66±0,59 | 77,63±0,42    |
| ATY 7      | 1,01±0,12 | 14,1±0,25  | 82,93±1,01    | ATY 35     | 0,14±0,02 | 12,43±0,23 | 79,53±0,63    |

**Tablo 6.2.** (devam) ATY örneklerinin nem, kül ve uçucu madde analiz sonuçları

|        |            |            |            |                                          |            |            |            |
|--------|------------|------------|------------|------------------------------------------|------------|------------|------------|
| ATY 8  | 1,21±0,07  | 18,22±0,27 | 79,7±0,88  | ATY 36                                   | 0,09±0,08  | 9,35±0,18  | 81,32±0,48 |
| ATY 9  | 2,92±0,11  | 7,46±0,09  | 89,36±1,06 | ATY 37                                   | 0,06±0,03  | 10,12±0,09 | 80,63±1,03 |
| ATY 10 | 2,27±0,08  | 13,43±0,14 | 83,99±1,12 | ATY 38                                   | 0,15±0,10  | 15,26±0,48 | 77,33±1,12 |
| ATY 11 | 0,39±0,003 | 4,38±0,05  | 63,37±0,58 | ATY 39                                   | 0,97±0,09  | 11,72±0,26 | 75,25±0,78 |
| ATY 12 | 1,85±0,09  | 16,1±0,23  | 81,57±0,79 | ATY 40                                   | 0,57±0,07  | 12,67±0,42 | 76,36±0,66 |
| ATY 13 | 0,79±0,004 | 17,57±0,27 | 81,32±0,95 | ATY 41                                   | 0,41±0,04  | 14,49±0,23 | 74,30±1,11 |
| ATY 14 | 0,72±0,006 | 11,99±0,19 | 86,73±1,07 | ATY 42                                   | 0,87±0,07  | 8,36±0,51  | 82,02±1,23 |
| ATY 15 | 0,93±0,09  | 17,48±0,22 | 77,29±0,77 | ATY 43                                   | 0,04±0,003 | 9,41±0,34  | 71,32±0,34 |
| ATY 16 | 0,82±0,005 | 10,63±0,12 | 82,6±1,13  | ATY 44                                   | 0,12±0,004 | 15,02±0,07 | 72,23±0,29 |
| ATY 17 | 0,63±0,04  | 6,09±0,04  | 89,35±1,28 | ATY 45                                   | 0,17±0,01  | 14,12±0,12 | 85,54±0,65 |
| ATY 18 | 1,18±0,08  | 9,6±0,08   | 87,82±1,15 | ATY 46                                   | 0,34±0,02  | 14,06±0,62 | 81,03±1,32 |
| ATY 19 | 1,03±0,05  | 14,09±0,11 | 84,57±1,25 | ATY 47                                   | 0,41±0,13  | 12,04±0,44 | 84,33±1,05 |
| ATY 20 | 1,03±0,07  | 14,71±0,16 | 83,88±0,93 | ATY 48                                   | 0,16±0,03  | 11,02±0,36 | 83,24±0,69 |
| ATY 21 | 1,75±0,09  | 11,38±0,7  | 82,84±1,88 | ATY 49                                   | 0,42±0,20  | 9,41±0,41  | 79,33±1,08 |
| ATY 22 | 0,39±0,07  | 5,95±0,64  | 84,62±1,02 | ATY 50                                   | 0,80±0,32  | 10,39±0,12 | 80,29±1,14 |
| ATY 23 | 2,52±0,27  | 3,91±0,73  | 74,29±1,20 | ATY 51                                   | 0,94±0,02  | 13,75±0,33 | 78,20±1,24 |
| ATY 24 | 0,33±0,16  | 19,24±0,03 | 79,93±1,24 | ATY 52                                   | 0,10±0,04  | 11,04±0,28 | 81,33±0,37 |
| ATY 25 | 0,49±0,23  | 6,10±1,56  | 77,27±0,71 | ATY 53                                   | 0,23±0,14  | 13,59±0,42 | 84,32±0,18 |
| ATY 26 | 0,23±0,01  | 3,64±0,11  | 84,16±0,16 | ATY 54                                   | 0,85±0,05  | 9,06±0,31  | 80,72±0,62 |
| ATY 27 | 0,18±0,01  | 7,49±0,89  | 81,55±1,34 | ATY 55                                   | 0,35±0,03  | 11,85±0,22 | 81,11±1,06 |
| ATY 28 | 0,85±0,56  | 14,42±1,04 | 76,35±1,21 | *Her örnek 3 tekrarlı analiz edilmiştir. |            |            |            |

## 6.2. Elementel Analiz Sonuçları

ATY örneklerinin elementel analiz sonuçları Tablo 6.3 ve 6.4'te verilmiştir. Ek yakıt olarak kullanılacak atık malzemelerde yüksek C ve orta derecede H içeriği, atığın iyi bir enerji potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yandan ATY'de yüksek N içeriği NO<sub>x</sub> emisyonuna sebep olmaktadır. Bu konuda yapılan literatür taramasına ait bazı çalışmalar Tablo 6.5'te verilmiştir. Her çalışmada kullanılan atığın içeriğinin farklı olmasından dolayı, sonuçlarda da farklılıklar söz konusudur. Fakat bu değerler ile

karşılaştırıldığında, ATY örneklerinde bulunan elementel analiz sonuçlarının uygun aralıkta olduğu görülmektedir. Yapılan analiz sonuçlarında N içeriğinin oldukça düşük olması, NO<sub>x</sub> emisyonu açısından bir sorun olmadığını göstermektedir.

**Tablo 6. 3.** ATY örneklerinin elementel analiz sonuçları

| Örnekler | Elementel içerik (%) |            |           |            |            |
|----------|----------------------|------------|-----------|------------|------------|
|          | C                    | H          | N         | S          | O*         |
| ATY 1    | 64,76±0,72           | 10,27±0,21 | 0,23±0,01 | 0,41±0,005 | 24,33±0,98 |
| ATY 2    | 63,25±1,03           | 10,33±0,05 | 0,36±0,02 | 0,42±0,006 | 25,64±1,11 |
| ATY 3    | 62,24±1,11           | 10,54±0,16 | 0,46±0,01 | 0,34±0,002 | 26,42±1,04 |
| ATY 4    | 65,84±1,79           | 10,39±0,18 | 0,48±0,04 | 0,42±0,004 | 22,87±0,94 |
| ATY 5    | 54,46±0,89           | 7,47±0,04  | 0,85±0,03 | 0,39±0,001 | 36,82±1,42 |
| ATY 6    | 50,59±1,22           | 5,76±0,31  | 0,83±0,02 | 0,47±0,002 | 42,35±0,77 |
| ATY 7    | 53,00±1,55           | 6,47±0,02  | 0,70±0,03 | 0,37±0,015 | 39,46±0,35 |
| ATY 8    | 52,86±2,04           | 6,21±0,15  | 0,75±0,02 | 0,47±0,023 | 39,71±1,36 |
| ATY 9    | 56,15±1,19           | 6,32±0,18  | 0,30±0,02 | 0,44±0,006 | 36,80±1,03 |
| ATY 10   | 51,68±0,96           | 5,72±0,23  | 0,70±0,02 | 0,40±0,027 | 41,51±1,00 |
| ATY 11   | 60,60±0,79           | 9,23±0,03  | 0,81±0,03 | 0,51±0,009 | 28,85±0,97 |
| ATY 12   | 52,89±1,11           | 5,77±0,11  | 0,46±0,01 | 0,47±0,014 | 40,40±1,14 |
| ATY 13   | 54,89±1,30           | 6,69±0,22  | 0,99±0,03 | 0,53±0,051 | 36,90±1,08 |
| ATY 14   | 54,65±1,41           | 7,92±0,04  | 0,81±0,04 | 0,48±0,026 | 36,15±0,97 |
| ATY 15   | 59,64±2,07           | 8,52±0,08  | 0,79±0,06 | 0,36±0,007 | 30,70±0,35 |
| ATY 16   | 55,69±1,13           | 7,62±0,14  | 1,02±0,01 | 0,38±0,001 | 35,29±0,14 |
| ATY 17   | 51,90±0,74           | 5,57±0,23  | 0,61±0,02 | 0,45±0,003 | 41,47±1,02 |
| ATY 18   | 54,08±0,83           | 6,30±0,29  | 0,84±0,01 | 0,43±0,014 | 38,35±0,62 |
| ATY 19   | 54,85±1,01           | 6,73±0,04  | 0,60±0,03 | 0,40±0,003 | 37,43±0,54 |
| ATY 20   | 56,30±1,34           | 7,28±0,03  | 0,47±0,05 | 0,44±0,005 | 35,51±0,68 |
| ATY 21   | 56,19±1,87           | 7,22±0,20  | 0,76±0,10 | 0,97±0,024 | 34,87±0,87 |
| ATY 22   | 47,66±1,69           | 6,30±0,25  | 0,38±0,03 | 0,65±0,004 | 45,02±1,05 |
| ATY 23   | 46,25±3,93           | 6,73±0,48  | 0,81±0,04 | 0,55±0,008 | 45,66±1,01 |
| ATY 24   | 48,96±3,10           | 6,69±0,44  | 0,67±0,02 | 0,63±0,007 | 43,05±0,98 |
| ATY 25   | 45,30±2,95           | 6,43±0,12  | 0,41±0,01 | 1,01±0,033 | 46,85±1,21 |
| ATY 26   | 48,55±2,79           | 6,57±0,22  | 0,35±0,02 | 0,53±0,003 | 43,99±1,10 |
| ATY 27   | 53,23±2,60           | 6,49±0,14  | 1,93±0,02 | 0,60±0,004 | 37,76±0,75 |
| ATY 28   | 60,99±1,50           | 6,87±0,18  | 0,62±0,03 | 0,50±0,002 | 31,03±0,68 |
| ATY 29   | 59,40±1,12           | 6,60±0,25  | 0,78±0,02 | 0,69±0,003 | 32,54±0,24 |

**Tablo 6.4.** (devam) ATY örneklerinin elementel analiz sonuçları

|                       |            |            |           |            |            |
|-----------------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| ATY 30                | 57,52±2,09 | 6,59±0,25  | 0,26±0,03 | 0,59±0,009 | 35,03±0,68 |
| ATY 31                | 64,6±0,13  | 6,07±0,13  | 0,46±0,04 | 0,49±0,006 | 28,91±0,23 |
| ATY 32                | 51,11±2,76 | 7,06±0,05  | 0,90±0,04 | 0,86±0,007 | 40,07±1,04 |
| ATY 33                | 48,48±1,93 | 6,49±0,01  | 0,36±0,01 | 0,65±0,008 | 44,02±1,15 |
| ATY 34                | 54,64±0,24 | 6,98±0,01  | 0,61±0,02 | 0,62±0,004 | 37,16±0,98 |
| ATY 35                | 63,61±0,64 | 5,91±0,23  | 0,40±0,03 | 0,48±0,01  | 29,60±0,41 |
| ATY 36                | 54,31±0,70 | 6,42±0,09  | 0,74±0,03 | 0,52±0,01  | 38,00±0,87 |
| ATY 37                | 60,15±0,48 | 6,15±0,17  | 0,48±0,03 | 0,59±0,007 | 32,64±0,56 |
| ATY 38                | 57,43±0,13 | 5,93±0,09  | 0,97±0,05 | 0,50±0,004 | 35,16±0,86 |
| ATY 39                | 46,89±4,95 | 7,29±0,15  | 1,14±0,08 | 0,36±0,032 | 44,32±1,23 |
| ATY 40                | 51,23±3,90 | 6,75±0,10  | 0,74±0,10 | 0,44±0,008 | 40,83±1,04 |
| ATY 41                | 54,82±2,93 | 6,40±0,04  | 0,88±0,09 | 0,63±0,004 | 37,26±0,78 |
| ATY 42                | 50,72±1,75 | 6,18±0,04  | 0,63±0,03 | 0,71±0,004 | 41,76±1,15 |
| ATY 43                | 51,18±0,28 | 6,67±0,03  | 1,01±0,08 | 0,63±0,002 | 40,51±1,20 |
| ATY 44                | 55,31±0,34 | 5,79±0,15  | 1,04±0,08 | 0,67±0,019 | 37,19±1,03 |
| ATY 45                | 58,54±0,46 | 6,29±0,04  | 0,48±0,03 | 0,51±0,019 | 34,18±0,88 |
| ATY 46                | 54,72±0,33 | 6,67±0,02  | 0,72±0,02 | 0,61±0,011 | 37,29±0,49 |
| ATY 47                | 49,98±0,93 | 5,68±0,29  | 0,91±0,04 | 0,69±0,004 | 42,75±1,22 |
| ATY 48                | 50,37±1,32 | 6,67±0,02  | 0,52±0,03 | 0,66±0,005 | 41,79±1,25 |
| ATY 49                | 47,28±1,12 | 6,64±0,01  | 0,40±0,03 | 0,69±0,013 | 44,99±1,31 |
| ATY 50                | 47,85±0,40 | 6,03±0,09  | 0,81±0,02 | 0,67±0,007 | 44,63±1,42 |
| ATY 51                | 53,14±0,35 | 6,54±0,03  | 0,67±0,01 | 0,59±0,008 | 39,06±0,95 |
| ATY 52                | 58,96±0,44 | 6,35±0,011 | 0,49±0,02 | 0,63±0,04  | 33,57±0,35 |
| ATY 53                | 49,35±0,72 | 6,48±0,05  | 0,66±0,04 | 0,58±0,007 | 42,93±1,12 |
| ATY 54                | 56,48±0,52 | 5,89±0,04  | 0,69±0,01 | 0,89±0,004 | 36,05±0,92 |
| ATY 55                | 52,96±0,48 | 5,63±0,15  | 0,72±0,03 | 0,72±0,012 | 39,97±0,83 |
| *Farktan bulunmuştur. |            |            |           |            |            |



**Tablo 6. 5.** ATY ile ilgili literatürdeki çalışmalarda bulunan elementel analiz sonuçları

| Referans                                                                         | ATY içeriği                                                         | Elementel içerik (%)         |                           |                           |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                                                                                  |                                                                     | C                            | H                         | N                         | S                         |
| Isaac ve Bada (2020)                                                             | Plastik içerikli atık                                               | 58,09                        | 8,63                      | 0,35                      | *                         |
| Isaac ve Bada (2020)                                                             | Kağıt karışımlı atık                                                | 59,04                        | 8,63                      | 0,30                      | 0,30                      |
| Jagodzińska vd. (2019)                                                           | Kağıt ve tekstil atığı                                              | 48,56                        | 6,44                      | 0,94                      | 0,23                      |
| Białowiec vd. (2017)                                                             | Lignoselülozik olmayan kentsel atık                                 | 57,0                         | 7,2                       | *                         | 0,3                       |
| Casado vd. (2016)                                                                | Karışık atık                                                        | 51,7                         | 7                         | 1,20                      | 0,30                      |
| Efika vd. (2015)                                                                 | Kentsel katı atık                                                   | 43,5                         | 5,9                       | 0,6                       | *                         |
| Montane vd. (2013)                                                               | Kağıt ve plastik atık                                               | 50,5                         | 7,08                      | 0,96                      | 0,22                      |
| Montane vd. (2013)                                                               | Kağıt ve tekstil atığı                                              | 61,6                         | 8,95                      | 0,79                      | 0,37                      |
| <b>Tez Çalışması**</b>                                                           | <b>Kağıt, plastik, tekstil atığı ve atıksu arıtma tesisi çamuru</b> | <b>45,30 – 65,84 (55,57)</b> | <b>5,57 –10,54 (8,05)</b> | <b>0,23 - 1,93 (1,08)</b> | <b>0,34 – 1,01 (0,68)</b> |
| *: Çalışmada bu sonuç hakkında bilgi verilmemiştir.                              |                                                                     |                              |                           |                           |                           |
| **: Çalışmada ATY için bulunan minimum-maksimum (ortalama) değerler verilmiştir. |                                                                     |                              |                           |                           |                           |

### 6.3. Klor analizi sonuçları

Klor analizi sonuçları Tablo 6.6 – 6.7’de verilmiştir. Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği’ne göre klor miktarı için sınır değer %1 olarak belirtilmiş olup, ATY’lerin klor içeriklerinin Tebliğ’den daha düşük olduğu görülmektedir. Tablo 6.8’de bu konuda yapılan bazı literatür çalışmalarının klor analizi sonuçları verilmiştir.

**Tablo 6. 6.** Klor analizi sonuçları

| Örnekler | Klor (%)   | Örnekler | Klor (%)   |
|----------|------------|----------|------------|
| ATY 1    | 0,34±0,088 | ATY 29   | 0,14±0,009 |
| ATY 2    | 0,31±0,072 | ATY 30   | 0,12±0,013 |
| ATY 3    | 0,28±0,048 | ATY 31   | 0,13±0,011 |

**Tablo 6.7. (devam) Klor analizi sonuçları**

|        |            |                                          |            |
|--------|------------|------------------------------------------|------------|
| ATY 4  | 0,32±0,064 | ATY 32                                   | 0,12±0,014 |
| ATY 5  | 0,36±0,098 | ATY 33                                   | 0,12±0,009 |
| ATY 6  | 0,24±0,052 | ATY 34                                   | 0,12±0,013 |
| ATY 7  | 0,16±0,012 | ATY 35                                   | 0,12±0,011 |
| ATY 8  | 0,18±0,008 | ATY 36                                   | 0,13±0,015 |
| ATY 9  | 0,27±0,043 | ATY 37                                   | 0,13±0,016 |
| ATY 10 | 0,33±0,063 | ATY 38                                   | 0,12±0,008 |
| ATY 11 | 0,28±0,060 | ATY 39                                   | 0,11±0,012 |
| ATY 12 | 0,28±0,055 | ATY 40                                   | 0,12±0,009 |
| ATY 13 | 0,33±0,011 | ATY 41                                   | 0,12±0,014 |
| ATY 14 | 0,36±0,013 | ATY 42                                   | 0,12±0,020 |
| ATY 15 | 0,37±0,075 | ATY 43                                   | 0,10±0,017 |
| ATY 16 | 0,31±0,089 | ATY 44                                   | 0,11±0,013 |
| ATY 17 | 0,41±0,018 | ATY 45                                   | 0,13±0,016 |
| ATY 18 | 0,29±0,040 | ATY 46                                   | 0,14±0,017 |
| ATY 19 | 0,43±0,010 | ATY 47                                   | 0,14±0,011 |
| ATY 20 | 0,36±0,069 | ATY 48                                   | 0,13±0,009 |
| ATY 21 | 0,11±0,007 | ATY 49                                   | 0,14±0,018 |
| ATY 22 | 0,12±0,010 | ATY 50                                   | 0,15±0,014 |
| ATY 23 | 0,11±0,011 | ATY 51                                   | 0,11±0,012 |
| ATY 24 | 0,13±0,008 | ATY 52                                   | 0,10±0,021 |
| ATY 25 | 0,11±0,010 | ATY 53                                   | 0,13±0,008 |
| ATY 26 | 0,13±0,018 | ATY 54                                   | 0,14±0,012 |
| ATY 27 | 0,11±0,011 | ATY 55                                   | 0,14±0,014 |
| ATY 28 | 0,11±0,009 | *Her örnek 3 tekrarlı analiz edilmiştir. |            |

**Tablo 6. 8.** *ATY numunelerinde literatürdeki klor analizi çalışmaları*

| Referans           | ATY içeriği                                                                                                                  | Klor (%) |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Cozzani vd. (1995) | Kağıt ve karton, plastik ve ahşap                                                                                            | 0,2-0,7  |
| Liu vd. (2001)     | Testere tozu %70, Polietilen %10, PVC reçinesi %2, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %10, su %8 (ATY A)                         | 0,95     |
| Liu vd. (2001)     | Testere tozu %70, Polietilen %10, PVC reçinesi %2, Ca(OH) <sub>2</sub> %5, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %5, su %8 (ATY B)  | 1,4      |
| Liu vd. (2001)     | Testere tozu %65, Polietilen %10, PVC reçinesi %2, Ca(OH) <sub>2</sub> %5, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %10, su %8 (ATY C) | 0,95     |
| Liu vd. (2001)     | Testere tozu %65, Polietilen %10, PVC reçinesi %2, Ca(OH) <sub>2</sub> %10, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %5, su %8 (ATY D) | 0,84     |
| Bosmans vd. (2014) | Hafriyat atıkları                                                                                                            | 1,6      |
| Myrin vd. (2014)   | % 20-25 yiyecek atığı içerikli kentsel atık (ATY1)                                                                           | 0,21     |
| Myrin vd. (2014)   | % 45 yiyecek atığı içerikli kentsel atık (ATY2)                                                                              | 0,64     |
| Edo vd. (2016)     | Kentsel katı atık, yiyecek atığı                                                                                             | 0,32     |
| Edo vd. (2016)     | Kentsel katı atık , kağıt, karton ve plastik                                                                                 | 0,50     |

#### 6.4. Isıl değer analizi sonuçları

Isıl değer sonuçları Tablo 6.9- 6.10’da verilmiştir. Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği’ne göre ATY örneklerinin ısı değeri en az 2500 kcal/kg olmalıdır. Ayrıca iş birliği içinde olunan Ekolojik Enerji A.Ş. ile yapılan görüşmelerde, atığın ısı değeri için kendi kabul kriterlerinin en az 3500 kcal/kg olması gerektiği belirtilmiş, çalışmada ATY örneklerinin ısı değer analiz sonuçları 4465-6366 kcal/kg arasında değiştiğinden, ATY Tebliğine ve firmanın kabul kriterlerine uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu konuda yapılan literatür taramasına ait bazı çalışmalar Tablo 6.11’de verilmiştir.

**Tablo 6. 9.** *ATY örneklerinin ısı değer sonuçları*

| Örnekler | Isıl değer (kcal/kg) | Örnekler | Isıl değer (kcal/kg) |
|----------|----------------------|----------|----------------------|
| ATY 1    | 5050                 | ATY 29   | 6123                 |
| ATY 2    | 5114                 | ATY 30   | 5709                 |
| ATY 3    | 5374                 | ATY 31   | 5527                 |
| ATY 4    | 5067                 | ATY 32   | 5742                 |
| ATY 5    | 5329                 | ATY 33   | 5445                 |

**Tablo 6.10. (devam) ATY örneklerinin ısı değeri sonuçları**

|        |      |                                          |      |
|--------|------|------------------------------------------|------|
| ATY 6  | 4647 | ATY 34                                   | 5520 |
| ATY 7  | 4465 | ATY 35                                   | 5644 |
| ATY 8  | 5011 | ATY 36                                   | 5571 |
| ATY 9  | 4598 | ATY 37                                   | 5244 |
| ATY 10 | 5118 | ATY 38                                   | 5566 |
| ATY 11 | 6366 | ATY 39                                   | 5934 |
| ATY 12 | 6125 | ATY 40                                   | 5036 |
| ATY 13 | 5421 | ATY 41                                   | 4818 |
| ATY 14 | 5649 | ATY 42                                   | 5518 |
| ATY 15 | 5528 | ATY 43                                   | 5511 |
| ATY 16 | 6070 | ATY 44                                   | 4916 |
| ATY 17 | 5911 | ATY 45                                   | 5072 |
| ATY 18 | 6055 | ATY 46                                   | 5115 |
| ATY 19 | 6261 | ATY 47                                   | 5499 |
| ATY 20 | 5887 | ATY 48                                   | 5075 |
| ATY 21 | 4919 | ATY 49                                   | 4840 |
| ATY 22 | 4990 | ATY 50                                   | 5620 |
| ATY 23 | 5118 | ATY 51                                   | 5508 |
| ATY 24 | 5078 | ATY 52                                   | 5962 |
| ATY 25 | 4882 | ATY 53                                   | 5206 |
| ATY 26 | 5852 | ATY 54                                   | 4939 |
| ATY 27 | 5568 | ATY 55                                   | 5734 |
| ATY 28 | 5196 | *Her örnek 3 tekrarlı analiz edilmiştir. |      |

**Tablo 6. 11. ATY ile ilgili literatürdeki çalışmalarda bulunan ısı değeri analizi sonuçları**

| Referans                | ATY içeriği                         | Isıl Değer (kcal/kg) |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| Isaac ve Bada (2020)    | Plastik                             | 7452                 |
| Isaac ve Bada (2020)    | Kağıt                               | 5350                 |
| Hashem vd. (2019)       | Plastik                             | 9230                 |
| Hashem vd. (2019)       | Kauçuk                              | 8600                 |
| Chiemchaisri vd. (2010) | Plastik                             | 6210                 |
| Dong ve Lee (2009)      | Kentsel katı atık                   | 4937                 |
| Dong ve Lee (2009)      | Endüstriyel, kentsel ve inşaat atık | 6655                 |
| Dong ve Lee (2009)      | Atıksu çamuru                       | 1856                 |

## 6.5. Validasyon Sonuçları

### 6.5.1. Elementel analiz validasyonu sonuçları

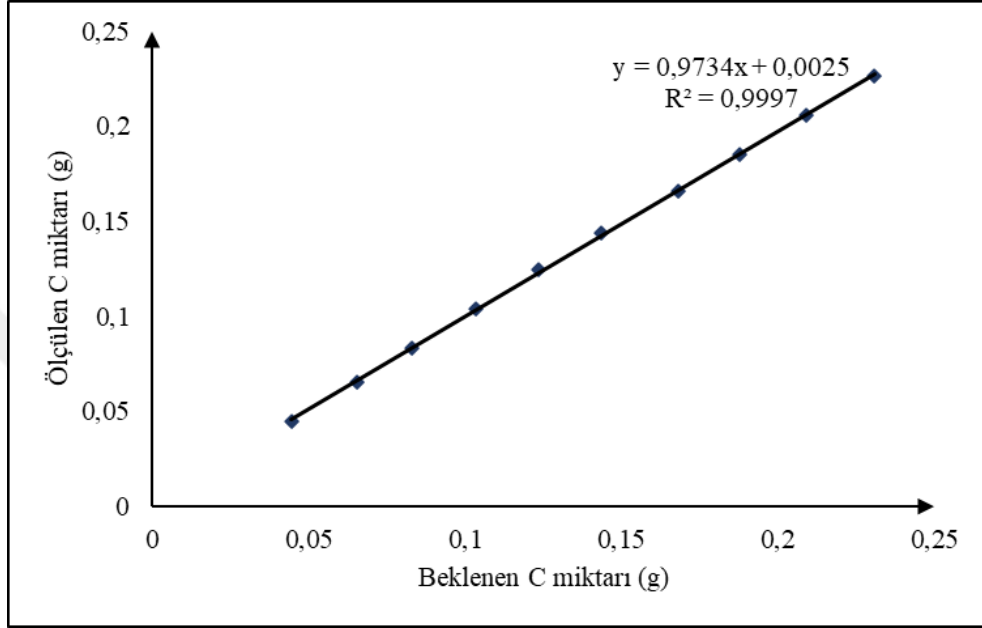
Elementel analiz validasyonunda, LOD değeri standart sapmanın üç katı alınarak, LOQ değeri ise standart sapmanın on katı alınarak elde edilmiştir. LOD ve LOQ sonuçları Tablo 6.12’de verilmiştir. Analizler ve hesaplamalar sonucunda C, H, N ve S için LOD değerleri sırasıyla %0,005, 0,004, 0,012, 0,001 ve LOQ değerleri ise %0,015 0,013, 0,040, 0,003 olarak bulunmuştur. Validasyon çalışmalarında düşük LOD ve LOQ değerleri, çalışmanın güvenilir ve doğru sonuçlar verdiğini göstermektedir. Analiz sonuçlarında değerler çok düşük olduğu için istenilen sonuçların elde edildiği düşünülmektedir.

**Tablo 6. 12.** *Elementel analiz validasyonunda LOD ve LOQ sonuçları*

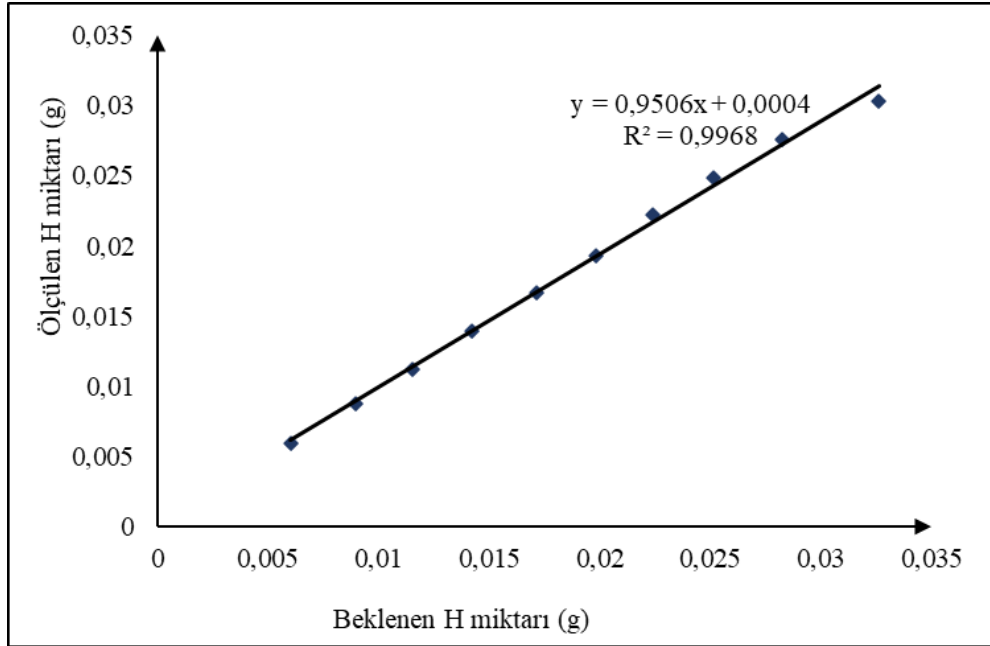
| Analiz  | %C           | %H           | %N           | % S          |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1       | 0,005        | 0,001        | 0,012        | 0,001        |
| 2       | 0,005        | 0,002        | 0,017        | 0,001        |
| 3       | 0,004        | 0,005        | 0,023        | 0,002        |
| 4       | 0,004        | 0,003        | 0,016        | 0,002        |
| 5       | 0,007        | 0,002        | 0,015        | 0,001        |
| 6       | 0,004        | 0,001        | 0,011        | 0,001        |
| 7       | 0,006        | 0,001        | 0,013        | 0,001        |
| 8       | 0,003        | 0,000        | 0,010        | 0,001        |
| 9       | 0,006        | 0,002        | 0,013        | 0,001        |
| 10      | 0,003        | 0,001        | 0,019        | 0,002        |
| 11      | 0,003        | 0,001        | 0,017        | 0,001        |
| 12      | 0,006        | 0,001        | 0,020        | 0,001        |
| SD      | 0,002        | 0,001        | 0,004        | 0,0003       |
| LOD (%) | <b>0,005</b> | <b>0,004</b> | <b>0,012</b> | <b>0,001</b> |
| LOQ (%) | <b>0,015</b> | <b>0,013</b> | <b>0,040</b> | <b>0,003</b> |

Doğrusallık parametresi için, elementel analiz cihazının ölçebildiği miktarları tespit etmek için C, H, N analizi için kullanılan referans madde olan EDTA (Lot no: 502-092) standardı, S içinse kömür standardı (Lot no: 502-671) kullanılarak farklı miktarlarda ölçümler yapılmıştır. Analiz sonuçları doğrultusunda bulunan değerlerin referans maddedeki beklenen sonuçlarına göre grafikleri çizilmiştir. Analiz sonuçlarında C, H, N

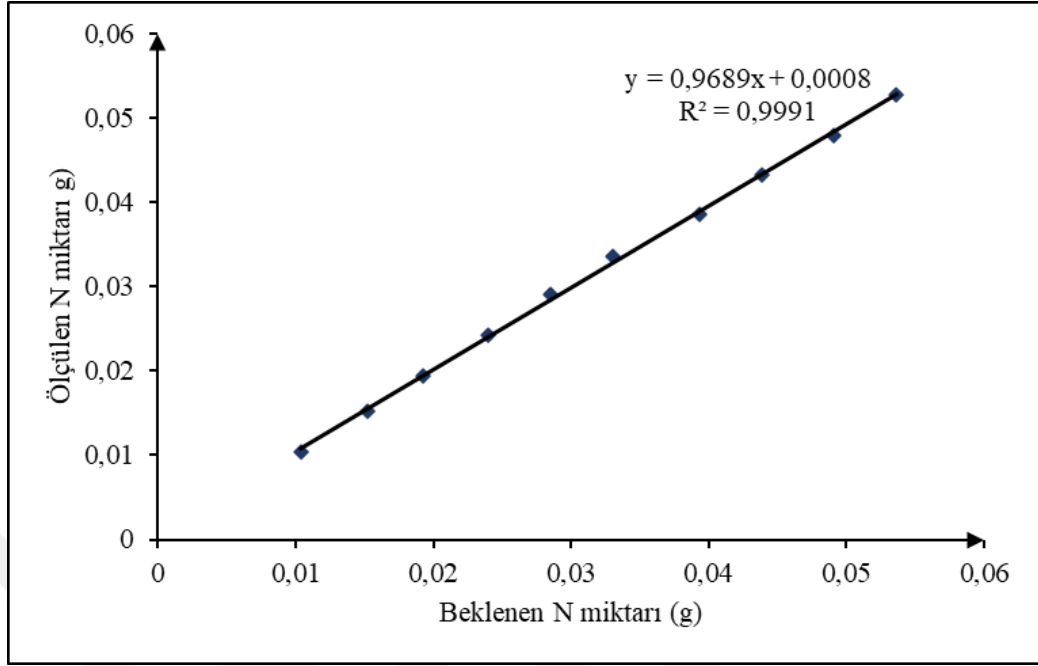
ve S için beklenen ve ölçülen değerlerin grafikleri sırasıyla Şekil 6.1 – Şekil 6.4’te verilmiştir. Tablo 6.13’de verilmiş olan doğrusallık çalışması sonuçlarına göre çizilen grafiklerde, korelasyon değerinin 0,99’dan büyük olduğu aralık, doğrusal aralık olarak belirlenmiştir.



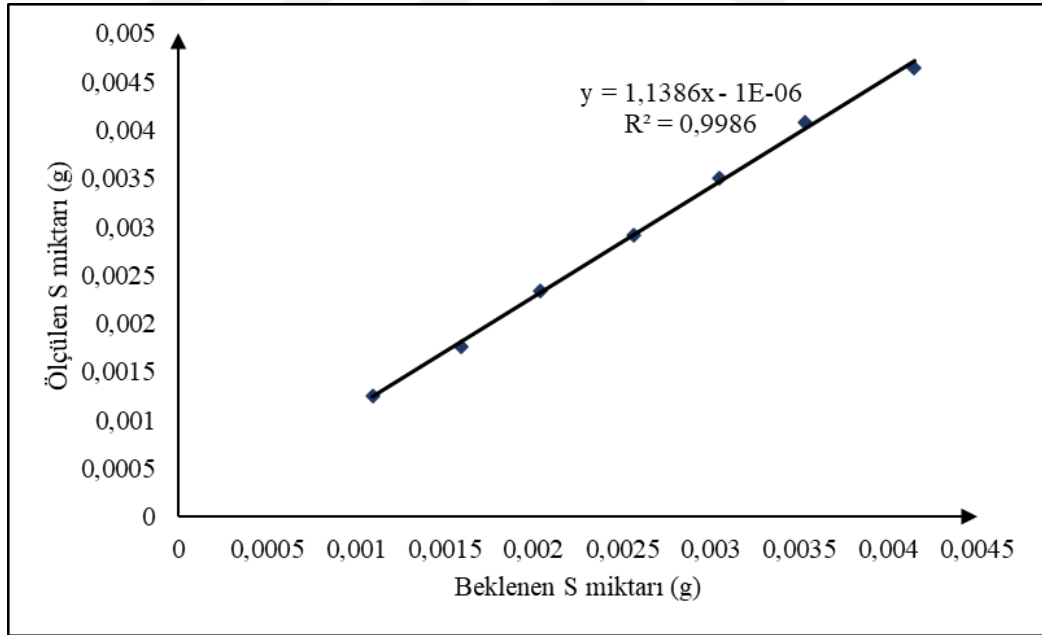
Şekil 6. 1. Elementel analizde karbon değerlerinin doğrusallık grafiği



Şekil 6. 2. Elementel analizde hidrojen değerlerinin doğrusallık grafiği



Şekil 6. 3. Elementel analizde azot değerlerinin doğrusallık grafiği



Şekil 6. 4. Elementel analizde kükürt değerlerinin doğrusallık grafiği

**Tablo 6. 13.** *Elementel analiz validasyonunda doğrusallık parametresi sonuçları*

| Element | Doğrusallık    |                            |
|---------|----------------|----------------------------|
|         | R <sup>2</sup> | Kapsanan kütle aralığı (g) |
| C       | 0,9997         | 0,044 – 0,23               |
| H       | 0,9968         | 0,006 – 0,033              |
| N       | 0,9991         | 0,01 – 0,054               |
| S       | 0,9986         | 0,0011 – 0,0041            |

Tekrarlanabilirlik parametresi için, doğrusallık çalışmasında kullanılan referans maddeler ile cihazda aynı gün içerisinde 3 farklı miktarda (0,1g, 0,2g, 0,3g) EDTA ve kömür standardı tartımı ile 4 tekrarlı olarak ayrı ayrı 12 analiz yapılmıştır. 12 sonucun ortalaması alınıp SD ve % RSD değerleri hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik sonuçları Tablo 6.14’de verilmiştir. Literatürde tekrarlanabilirlik için %RSD sonuçlarının %20’den küçük olması gerektiği belirtildiğinden (EC, 2019), Tablo 6.8’de verilen %RSD sonuçlarının uygun olduğu görülmüştür.

**Tablo 6. 14.** *Tekrarlanabilirlik sonuçları*

| Analiz          | % C          | % H         | % N         | % S         |
|-----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 1               | 40,64        | 5,64        | 9,53        | 1,03        |
| 2               | 40,39        | 5,65        | 9,37        | 1,10        |
| 3               | 40,91        | 5,73        | 9,49        | 1,06        |
| 4               | 40,22        | 5,66        | 9,32        | 1,07        |
| 5               | 41,17        | 5,54        | 9,61        | 1,00        |
| 6               | 41,15        | 5,58        | 9,58        | 1,04        |
| 7               | 40,67        | 5,47        | 9,45        | 1,01        |
| 8               | 41,08        | 5,53        | 9,40        | 1,02        |
| 9               | 41,30        | 5,57        | 9,42        | 1,00        |
| 10              | 41,23        | 5,52        | 9,41        | 0,99        |
| 11              | 41,07        | 5,54        | 9,39        | 0,99        |
| 12              | 41,35        | 5,56        | 9,45        | 1,00        |
| <b>Ortalama</b> | <b>40,93</b> | <b>5,58</b> | <b>9,45</b> | <b>1,02</b> |
| <b>SD</b>       | <b>0,37</b>  | <b>0,07</b> | <b>0,09</b> | <b>0,03</b> |
| <b>% RSD</b>    | <b>0,90</b>  | <b>1,32</b> | <b>0,92</b> | <b>3,25</b> |



Tekrar üretilebilirlik çalışması için 30 farklı günde her gün 3 farklı miktarda (0,1g, 0,2g, 0,3g) 3 tekrarlı olarak ayrı ayrı 9 analiz yapılmıştır. Tekrar üretilebilirlik çalışmasında C, N, H ve S için 30 günlük yapılan analiz sonuçlarının % RSD sonuçları sırasıyla Tablo 6.15 – 6.16’da verilmiştir. Literatürde tekrar üretilebilirlik için %RSD sonuçlarının %20’den küçük olması gerektiği belirtilmekte (EC, 2019), bu açıdan tablolardaki % RSD değerlerinin genel olarak oldukça düşük olması, validasyonda tekrar üretilebilirlik çalışmasının istenilen şekilde yapıldığını göstermektedir.

**Tablo 6. 15.** *Elementel analiz validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışması sonuçları*

| Günler | C, %  | H, % | N, % | S, % |
|--------|-------|------|------|------|
| 1.     | 40,95 | 5,58 | 9,47 | 1,04 |
| 2.     | 41,27 | 5,65 | 9,74 | 1,08 |
| 3.     | 41,14 | 5,62 | 9,57 | 1,05 |
| 4.     | 41,41 | 5,57 | 9,6  | 1,05 |
| 5.     | 41,82 | 5,59 | 9,68 | 1,02 |
| 6.     | 41,99 | 5,66 | 9,93 | 1,04 |
| 7.     | 41,78 | 5,44 | 9,63 | 1,06 |
| 8.     | 41,55 | 5,64 | 9,65 | 1,06 |
| 9.     | 41,7  | 5,7  | 9,8  | 1,01 |
| 10.    | 41,82 | 5,55 | 9,57 | 1,09 |
| 11.    | 41,94 | 5,6  | 9,42 | 1,04 |
| 12.    | 41,23 | 5,62 | 9,51 | 1,06 |
| 13.    | 41,16 | 5,52 | 9,65 | 1,07 |
| 14.    | 41,43 | 5,36 | 9,73 | 1,05 |
| 15.    | 41,84 | 5,42 | 9,63 | 1,07 |
| 17.    | 41,95 | 5,58 | 9,64 | 1,08 |
| 18.    | 41,82 | 5,61 | 9,78 | 1,04 |
| 19.    | 41,56 | 5,54 | 9,68 | 1,05 |
| 20.    | 41,69 | 5,66 | 9,7  | 1,07 |
| 21.    | 41,99 | 5,68 | 9,72 | 1,09 |
| 22.    | 41,63 | 5,7  | 9,76 | 1,04 |
| 23.    | 45,7  | 5,62 | 9,75 | 1,06 |
| 24.    | 41,78 | 5,68 | 9,48 | 1,05 |
| 25.    | 41,87 | 5,64 | 9,71 | 1,05 |
| 26.    | 41,94 | 5,65 | 9,58 | 1,05 |

**Tablo 6.16.** (devam) *Elementel analiz validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışması sonuçları*

|                 |              |             |             |             |
|-----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 27.             | 41,72        | 5,59        | 9,53        | 1,06        |
| 28.             | 41,81        | 5,54        | 9,64        | 1,05        |
| 29.             | 41,65        | 5,68        | 9,87        | 1,04        |
| 30.             | 41,71        | 5,58        | 9,66        | 1,06        |
| <b>Ortalama</b> | <b>41,79</b> | <b>9,66</b> | <b>5,60</b> | <b>1,05</b> |
| <b>RSD, %</b>   | <b>1,27</b>  | <b>1,36</b> | <b>2,54</b> | <b>3,64</b> |

Geri kazanım çalışması, analizi yapılan ATY örnekleri ile C, H ve N için standart olarak EDTA (Lot no: 502-092) standardı; S için kömür standardı (Lot no: 502-671) kullanılarak yapılmıştır. Örnek numunenin sonuçları ile standart numunenin sonuçları kullanılarak geri kazanım hesaplamaları yapılmıştır. Geri kazanım değeri, ortalama analiz sonucunun gerçek değere oranını ifade eden bir parametredir. Doğruluk sonuçları da geri kazanım çalışmalarından elde edilen sonuçlarla bulunmuştur.

Elementel analiz validasyonunda geri kazanım çalışmasının sonuçları Tablo 6.17’de verilmiştir. Literatüre göre geri kazanım değeri %70 ile %120 arasında olması gerektiğinden (EC, 2019), çalışmada elde edilen sonuçların bu aralıkta olması önemlidir.

**Tablo 6. 17.** *Elementel analizde geri kazanım sonuçları*

| Örnek                        | %C           | %H            | %N            | %S           |
|------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| 1                            | 88,41        | 93,51         | 108,18        | 83,46        |
| 2                            | 90,56        | 95,36         | 95,27         | 89,34        |
| 3                            | 93,39        | 98,30         | 104,62        | 94,75        |
| 4                            | 98,74        | 103,65        | 98,30         | 91,18        |
| 5                            | 95,67        | 96,24         | 103,49        | 96,92        |
| 6                            | 104,91       | 107,22        | 95,68         | 97,63        |
| 7                            | 96,67        | 105,44        | 110,07        | 98,97        |
| 8                            | 90,04        | 96,41         | 100,71        | 102,24       |
| 9                            | 102,03       | 108,82        | 101,37        | 102,39       |
| 10                           | 104,29       | 98,95         | 96,55         | 87,11        |
| <b>Ort. Geri kazanım (%)</b> | <b>96,47</b> | <b>100,39</b> | <b>101,42</b> | <b>94,40</b> |

Doğruluk, deney sonucu ve kabul edilen standardın değeri arasındaki yakınlık derecesidir. Ölçmede hatalar ve belirsizlikler kaçınılmazdır. Bu hataların en aza

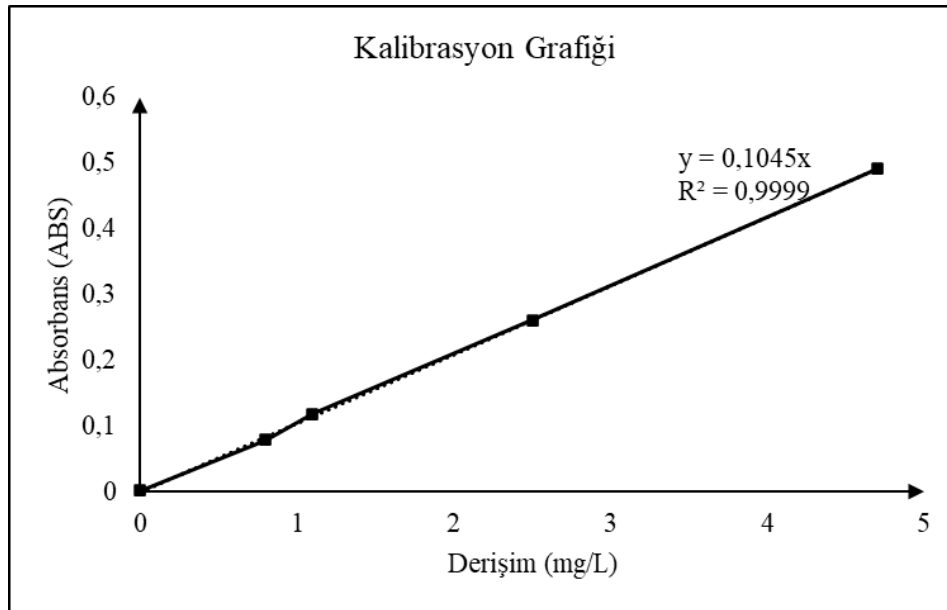
indirilmesi ve büyüklüklerinin kabul edilebilir doğrulukla hesaplanması gerekmektedir. Yani, gerçek değerden sapma, doğruluğun ölçümü olarak verilir. Doğruluk çalışması sonuçları, geri kazanım çalışması sonuçlarına göre SD ve %RSD değerleri ile hesaplanmış ve %RSD sonuçları Tablo 6.18’de verilmiştir. Literatür araştırmalarında genellikle %RSD değerinin %20’den küçük olması gerektiği belirtilmiştir (EC, 2019). Bundan dolayı çalışmada elde edilen düşük RSD değerleri nedeniyle, yapılan elementel analiz çalışmalarının yüksek doğruluğa sahip olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 6. 18. Doğruluk sonuçları**

| Doğruluk | C    | H    | N    | S    |
|----------|------|------|------|------|
| % RSD    | 5,83 | 5,42 | 5,09 | 6,57 |

#### 6.5.2. Klor analizi validasyonu sonuçları

LOD ve teşhis LOQ parametreleri için, iki kişi tarafından ayrı ayrı spektrofotometre cihazında standart klor çözeltisi (Lot No: A9079) kullanılarak 12’şer adet absorbans değeri okuması yapılmıştır. LOD ve LOQ sonuçları, absorbans değerlerinin standart sapması ve 0 mg/L ile 5 mg/L arasında 5 adet standart klor çözeltisinin ölçüm sonuçları ile çizilen Şekil 6.5’te verilen kalibrasyon grafiğinin eğimi kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 6.19).



**Şekil 6. 5. Kalibrasyon grafiği**

**Tablo 6. 19.** *Klor validasyonunda LOD ve LOQ sonuçları*

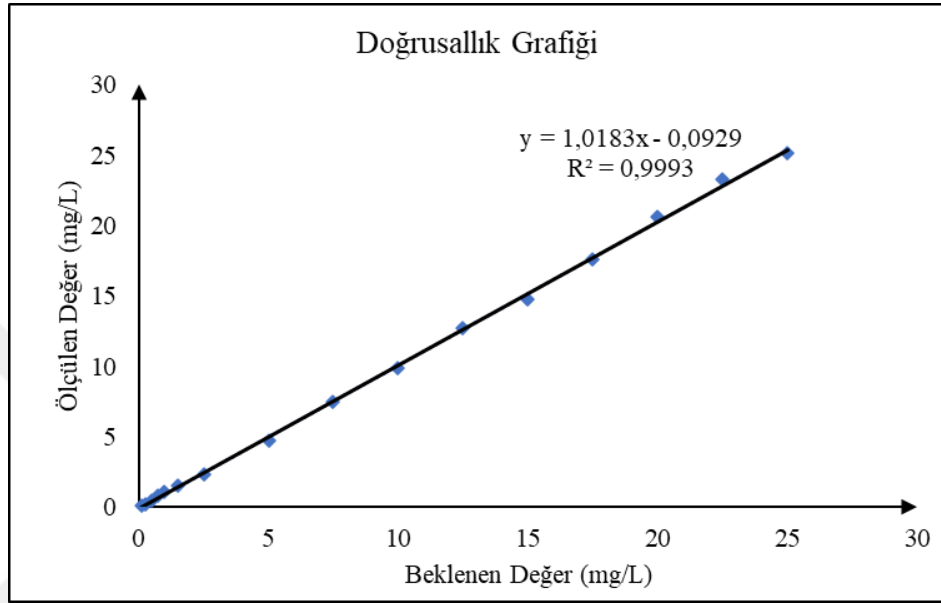
| Örnekler | Absorbans     |             |
|----------|---------------|-------------|
|          | Kullanıcı 1   | Kullanıcı 2 |
| 1        | 0,014         | 0,012       |
| 2        | 0,012         | 0,01        |
| 3        | 0,015         | 0,013       |
| 4        | 0,01          | 0,014       |
| 5        | 0,011         | 0,01        |
| 6        | 0,013         | 0,011       |
| 7        | 0,01          | 0,012       |
| 8        | 0,012         | 0,009       |
| 9        | 0,01          | 0,01        |
| 10       | 0,011         | 0,015       |
| 11       | 0,01          | 0,014       |
| 12       | 0,008         | 0,01        |
| SS       | <b>0,002</b>  |             |
| Eğim     | <b>0,1045</b> |             |
| LOD      | <b>0,056</b>  |             |
| LOQ      | <b>0,185</b>  |             |

Farklı kişiler tarafından yapılan analizlerde ölçümler arasında bir fark olup olmadığı ANOVA testindeki sonuçlardan yorumlandığı için, LOD ve LOQ parametreleri için yapılan analizlerin doğruluğunu belirlemek üzere ANOVA testi gerçekleştirilmiş, F ve F ölçütü değerleri hesaplanmıştır (Tablo 6.20). F değerinin F ölçütü değerinden küçük olması, P değerinin de 0,05'ten büyük olması, anlamlılığı ifade etmektedir. Tablo 6.20'deki sonuçlara bakıldığında bu koşulun sağlandığı görülmektedir.

**Tablo 6. 20.** *Klor validasyonunda LOD/LOQ için ANOVA testi sonuçları*

| Gruplar          | Say       | Toplam | Ortalama  | Varyans   |           |           |
|------------------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sütun 1          | 12        | 0,136  | 0,0113333 | 3,879E-06 |           |           |
| Sütun 2          | 12        | 0,14   | 0,0116667 | 3,879E-06 |           |           |
| Varyans Kaynağı  | SS        | df     | MS        | F         | P-değeri  | F ölçütü  |
| Gruplar Arasında | 6,667E-07 | 1      | 6,667E-07 | 0,171875  | 0,6824655 | 4,3009495 |
| Gruplar İçinde   | 8,533E-05 | 22     | 3,879E-06 |           |           |           |
| Toplam           | 0,000086  | 23     |           |           |           |           |

Doğrusallık parametresi için spektrofotometre cihazında, cihazın ölçebildiği en düşük (0,025 mg/L) ve en yüksek (25 mg/L) değer aralığı için klor standart çözeltisi ile analizler yapılmış ve yapılan analiz sonuçlarına göre çizilen grafik Şekil 6.6'da verilmiştir. Doğrusallık için, korelasyon değerinin 0,99'dan büyük olduğu aralık, doğrusal aralık olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. 6. Klor için doğrusallık grafiği

Tekrarlanabilirlik çalışması için, iki kişi tarafından ayrı ayrı, spektrofotometre cihazında aynı klor standart çözeltisi (Lot No: A9079) kullanılarak ve 12'şer adet 0,3 gram ağırlığında klor standardı (Lot No: 790320) tartılarak önce kalorimetre bombası cihazında ön işlem yapılmış ve elde edilen çözeltinin spektrofotometrede absorbans okuması yapılmıştır. Derişim değerlerinin ortalama, SD ve %RSD değerlerinin hesaplamaları Tablo 6.21'de verilmiştir. Literatüre göre minimum değişkenliği ifade eden tekrarlanabilirlik çalışmasında %RSD değerinin %20'den küçük olması gerekmekte (EC, 2019), tabloda hesaplanan % RSD değerinin bu koşula uygun olduğu görülmektedir.

**Tablo 6. 21.** Klor validasyonunda tekrarlanabilirlik sonuçları

| Örnek           | Klor (%)     |             |
|-----------------|--------------|-------------|
|                 | Kullanıcı 1  | Kullanıcı 2 |
| 1               | 0,125        | 0,125       |
| 2               | 0,125        | 0,125       |
| 3               | 0,117        | 0,117       |
| 4               | 0,125        | 0,117       |
| 5               | 0,117        | 0,125       |
| 6               | 0,125        | 0,125       |
| 7               | 0,125        | 0,117       |
| 8               | 0,117        | 0,125       |
| 9               | 0,117        | 0,117       |
| 10              | 0,125        | 0,125       |
| 11              | 0,117        | 0,125       |
| 12              | 0,125        | 0,125       |
| <b>Ortalama</b> | <b>0,12</b>  |             |
| <b>SD</b>       | <b>0,004</b> |             |
| <b>% RSD</b>    | <b>3,38</b>  |             |

Tekrarlanabilirlik için yapılan analizler iki farklı kişi tarafından yapıldığı için, analizlerin doğruluğunu belirlemek üzere ANOVA testi gerçekleştirilmiş, F ve F ölçütü değerleri hesaplanmıştır (Tablo 6.22). Farklı kişiler tarafından yapılan analizlerin doğru olarak kabul edilebilmesi için gerekli koşulların sağlandığı görülmektedir.

**Tablo 6. 22.** Klor validasyonunda tekrarlanabilirlik çalışmasının ANOVA testi sonuçları

| Gruplar          | Say         | Toplam      | Ortalama | Varyans     |          |          |
|------------------|-------------|-------------|----------|-------------|----------|----------|
| Sütun 1          | 12          | 0,145833333 | 0,012153 | 1,84133E-07 |          |          |
| Sütun 2          | 12          | 0,146666667 | 0,012222 | 1,6835E-07  |          |          |
| ANOVA            |             |             |          |             |          |          |
| Varyans Kaynağı  | SS          | df          | MS       | F           | P-değeri | F ölçütü |
| Gruplar Arasında | 2,89352E-08 | 1           | 2,89E-08 | 0,164179104 | 0,689251 | 4,30095  |
| Gruplar İçinde   | 3,87731E-06 | 22          | 1,76E-07 |             |          |          |
| Toplam           | 3,90625E-06 | 23          |          |             |          |          |

Tekrar üretilebilirlik çalışması, 0,25 g klor standardı (Lot No: 780320) ile 9 farklı günde 2 kullanıcı tarafından yapılmış, hesaplama sonuçları Tablo 6.23'te verilmiştir.

%RSD değeri %20'den küçük bulunmuştur. Çalışmanın ANOVA testi sonuçları ise Tablo 6.24'te verilmiştir. F ve F ölçütü değerleri hesaplanmış ve  $F < F$  ölçütü olduğundan tutarlı sonuç elde edilmiştir. P değerine bakıldığında ise  $>0,05$  olduğundan sonuçların uygun olduğu görülmüştür.

**Tablo 6. 23.** Klor validasyonunda tekrar üretilebilirlik sonuçları

| Günler          | Klor (%)      |              |
|-----------------|---------------|--------------|
|                 | 1. kullanıcı  | 2. kullanıcı |
| 1.              | 0,142         | 0,144        |
| 2.              | 0,143         | 0,144        |
| 3.              | 0,144         | 0,143        |
| 4.              | 0,144         | 0,142        |
| 5.              | 0,144         | 0,144        |
| 6.              | 0,142         | 0,144        |
| 7.              | 0,142         | 0,143        |
| 8.              | 0,142         | 0,142        |
| 9.              | 0,142         | 0,144        |
| <b>Ortalama</b> | <b>0,14</b>   |              |
| <b>SSapma</b>   | <b>0,0009</b> |              |
| <b>%RSD</b>     | <b>0,66</b>   |              |

**Tablo 6. 24.** Klor validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışmasında ANOVA testi

| Gruplar        | Say      | Toplam   | Ortalama | Varyans  |          |          |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sütun 1        | 9        | 0,107083 | 0,011898 | 6,56E-09 |          |          |
| Sütun 2        | 9        | 0,1075   | 0,011944 | 5,21E-09 |          |          |
| Varyans        |          |          |          |          |          |          |
| Kaynağı        | SS       | df       | MS       | F        | P-değeri | F ölçütü |
| Gruplar        |          |          |          |          |          |          |
| Arasında       | 9,65E-09 | 1        | 9,65E-09 | 1,639344 | 0,218667 | 4,493998 |
| Gruplar İçinde | 9,41E-08 | 16       | 5,88E-09 |          |          |          |
| Toplam         | 1,04E-07 | 17       |          |          |          |          |

Geri kazanım çalışmasında 0,1 g ATY örneği ile 3'er adet 0,1;0,15;0,2 g'lık klor standardı kullanılarak 2 ayrı kullanıcı tarafından analizler gerçekleştirilmiştir. Geri

kazanım çalışmasının sonucu Tablo 6.25'te % olarak verilmiştir. Hesaplamalar sonucunda %70 ile %120 aralığında, %102,69 ile uygun bir değer elde edilmiştir.

**Tablo 6. 25.** Klor validasyonunda geri kazanım sonuçları

| Örnek                           | % Geri Kazanım |              |
|---------------------------------|----------------|--------------|
|                                 | 1. Kullanıcı   | 2. Kullanıcı |
| 1                               | 104,92         | 106,23       |
| 2                               | 102,95         | 108,20       |
| 3                               | 103,61         | 97,05        |
| 4                               | 100,00         | 100,79       |
| 5                               | 101,59         | 102,38       |
| 6                               | 100,00         | 100,79       |
| 7                               | 104,55         | 107,27       |
| 8                               | 101,82         | 102,73       |
| 9                               | 105,45         | 98,18        |
| <b>% Ortalama geri kazanım:</b> | <b>102,69</b>  |              |

Geri kazanım çalışması sonucunda elde edilen değerler kullanılarak doğruluk çalışması için hesaplamalar yapılmış olup, hesaplanan %RSD sonucu Tablo 6.26'da verilmiştir. RSD değeri için %20'den küçük sonuç elde edilerek tutarlı bir değer bulunmuştur (EC, 2019).

**Tablo 6. 26.** Klor validasyonunda doğruluk çalışması sonuçları

| Örnek           | 1'de geri kazanım |
|-----------------|-------------------|
| 1               | 1,06              |
| 2               | 1,06              |
| 3               | 1,00              |
| 4               | 1,00              |
| 5               | 1,02              |
| 6               | 1,00              |
| 7               | 1,06              |
| 8               | 1,02              |
| 9               | 1,02              |
| <b>Ortalama</b> | <b>1,03</b>       |
| <b>SD</b>       | <b>0,02</b>       |
| <b>%RSD</b>     | <b>2,58</b>       |



### 6.5.3. Isıl değ r validasyonu sonuçları

Isıl değ r validasyonu kapsamındaki LOD ve LOQ sonuçları, analiz sonuçlarının standart sapması ile Tablo 6.27’de hesaplanmıştır.

**Tablo 6. 27.** Isıl değ r validasyonunda LOD ve LOQ hesaplamaları

|  rnek         | Isıl Değ r (kcal/kg) |              |
|---------------|----------------------|--------------|
|               | 1. Kullanıcı         | 2. Kullanıcı |
| 1             | 6267                 | 6242         |
| 2             | 6285                 | 6267         |
| 3             | 6273                 | 6264         |
| 4             | 6283                 | 6236         |
| 5             | 6280                 | 6292         |
| 6             | 6268                 | 6277         |
| 7             | 6256                 | 6266         |
| 8             | 6266                 | 6249         |
| 9             | 6257                 | 6259         |
| 10            | 6294                 | 6294         |
| 11            | 6277                 | 6280         |
| 12            | 6256                 | 6253         |
| SS            | 15,5                 |              |
| LOD (kcal/kg) | 46,4                 |              |
| LOQ (kcal/kg) | 154,8                |              |

Yapılan analizlerin ANOVA testi sonuçları Tablo 6.28’de verilmiştir. ANOVA testi sonuçlarına göre  $F < F$   l t  ve  $P > 0,05$  olduğundan sonuçlar tutarlıdır.

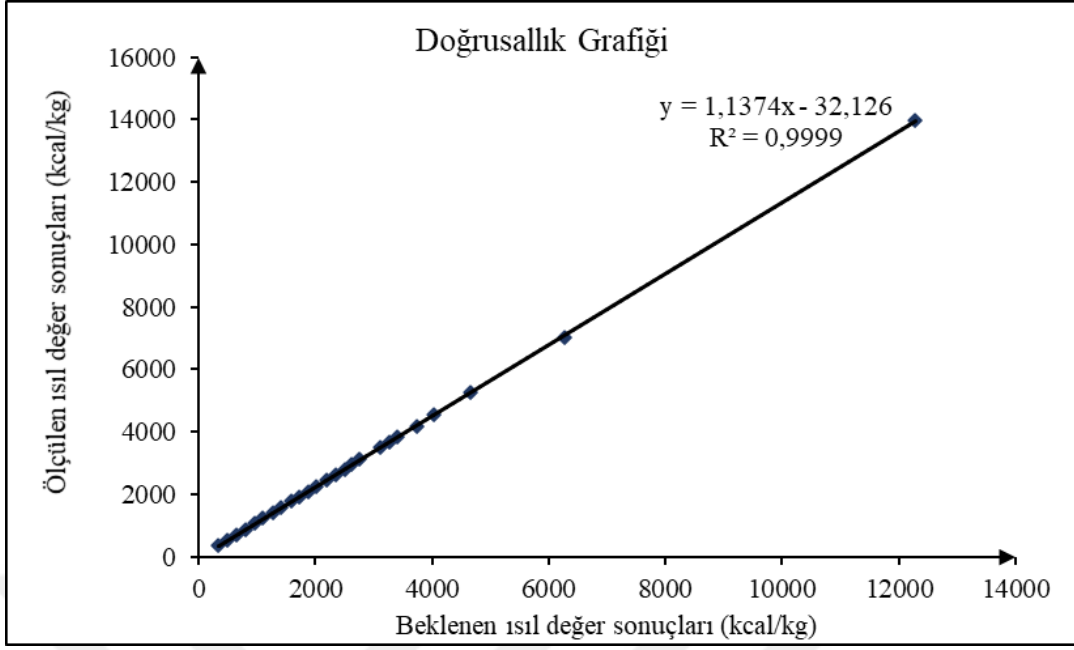
**Tablo 6. 28.** Isıl değ r validasyonunda LOD ve LOQ  alışması için ANOVA testi

| Gruplar          | Say      | Toplam   | Ortalama    | Varyans |          |         |
|------------------|----------|----------|-------------|---------|----------|---------|
| Kullanıcı 1      | 12       | 75,25966 | 6,271638172 | 0,00015 |          |         |
| Kullanıcı 2      | 12       | 75,25966 | 6,271638172 | 0,00015 |          |         |
| Varyans Kaynağı  | SS       | Df       | MS          | F       | P-değeri | F  l t  |
| Gruplar Arasında | 0        | 1        | 0           | 0       | 1        | 4,30095 |
| Gruplar İçinde   | 0,003304 | 22       | 0,000150174 |         |          |         |
| Toplam           | 0,003304 | 23       |             |         |          |         |

Doğrusallık parametresi için kalorimetre cihazında, cihazın ölçebildiği en düşük (0,05 g) ve en yüksek (2 g) değer aralığı için okumalar yapılmış ve sonuçları Tablo 6.29'da verilmiştir. Yapılan analizler doğrultusunda çizilen grafik Şekil 6.7'de verilmiştir.  $R^2$  değeri 0,9999 olarak bulunmuştur.

**Tablo 6. 29.** *Isıl değer validasyonunda doğrusallık çalışması*

| Örnek | Miktar (g) | Ölçülen Değer<br>(kcal/kg) | Beklenen Değer<br>(kcal/kg) |
|-------|------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1     | 0,0516     | 338                        | 360                         |
| 2     | 0,0762     | 488                        | 532                         |
| 3     | 0,101      | 637                        | 705                         |
| 4     | 0,1256     | 798                        | 877                         |
| 5     | 0,1521     | 964                        | 1062                        |
| 6     | 0,1763     | 1103                       | 1231                        |
| 7     | 0,2009     | 1262                       | 1403                        |
| 8     | 0,2259     | 1417                       | 1578                        |
| 9     | 0,254      | 1589                       | 1774                        |
| 10    | 0,2752     | 1728                       | 1922                        |
| 11    | 0,3011     | 1884                       | 2103                        |
| 12    | 0,3246     | 2007                       | 2267                        |
| 13    | 0,3508     | 2183                       | 2450                        |
| 14    | 0,3758     | 2340                       | 2624                        |
| 15    | 0,4019     | 2495                       | 2807                        |
| 16    | 0,425      | 2619                       | 2968                        |
| 17    | 0,451      | 2763                       | 3150                        |
| 18    | 0,5001     | 3107                       | 3493                        |
| 19    | 0,5265     | 3266                       | 3677                        |
| 20    | 0,5505     | 3413                       | 3845                        |
| 21    | 0,6009     | 3736                       | 4197                        |
| 22    | 0,6503     | 4020                       | 4542                        |
| 23    | 0,7538     | 4666                       | 5265                        |
| 24    | 1,0031     | 6266                       | 7006                        |
| 25    | 2,0024     | 12284                      | 13986                       |



Şekil 6. 7. Isıl değer validasyonunda doğrusallık grafiği

Tekrarlanabilirlik çalışması için, kalorimetre cihazında iki kişi tarafından aynı standart numune (Lot No: 773913) kullanılarak, 12'şer adet 0,2 gram ağırlığında numune tartılarak analiz yapılmıştır. Isıl değer sonuçlarının ortalama, SD ve %RSD değerlerinin hesaplamaları Tablo 6.30 – 6.31'de verilmiştir. Literatüre bakıldığında %RSD değeri için <%20 olması gerektiğinden (EC, 2019), hesaplanan % RSD değerinin bu koşula uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 6. 30. Isıl değer validasyonunda tekrarlanabilirlik çalışması

| Örnek | Isıl Değer (kcal/kg) |             |
|-------|----------------------|-------------|
|       | Kullanıcı 1          | Kullanıcı 2 |
| 1     | 6268                 | 6265        |
| 2     | 6273                 | 6278        |
| 3     | 6290                 | 6282        |
| 4     | 6291                 | 6285        |
| 5     | 6277                 | 6279        |
| 6     | 6284                 | 6279        |
| 7     | 6271                 | 6266        |
| 8     | 6286                 | 6283        |
| 9     | 6267                 | 6265        |
| 10    | 6257                 | 6262        |

**Tablo 6.31.** (devam) Isıl değer validasyonunda tekrarlanabilirlik çalışması

|          |      |      |
|----------|------|------|
| 11       | 6264 | 6268 |
| 12       | 6283 | 6276 |
| Ortalama | 6275 |      |
| SS       | 9,25 |      |
| % RSD    | 0,15 |      |

Tablo 6.32’de tekrarlanabilirlik çalışması için yapılan ANOVA testi sonuçları verilmiştir.  $F < F$  ölçütü ve  $P > 0,05$  olduğundan tutarlı sonuç elde edilmiştir.

**Tablo 6. 32.** Isıl değer validasyonunda tekrarlanabilirlik çalışmasında ANOVA testi

| Gruplar  | Say         | Toplam      | Ortalama    | Varyans     |             |          |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|
| Sütun 1  | 12          | 75309,33803 | 6275,778169 | 119,659107  |             |          |
| Sütun 2  | 12          | 75290,8134  | 6274,23445  | 65,62160938 |             |          |
| Varyans  |             |             |             |             |             |          |
| Kaynağı  | SS          | df          | MS          | F           | P-değeri    | F ölçütü |
| Gruplar  |             |             |             |             |             |          |
| Arasında | 14,29841011 | 1           | 14,29841011 | 0,154343208 | 0,698199773 | 4,30095  |
| Gruplar  |             |             |             |             |             |          |
| İçinde   | 2038,08788  | 22          | 92,64035817 |             |             |          |
| Toplam   | 2052,38629  | 23          |             |             |             |          |

Tekrar üretilebilirlik çalışması için 0,2 g aynı standart numune ile iki kişi tarafından 9 farklı günde 2’şer analiz yapılarak sonuçlar doğrultusunda %RSD değeri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 6.33- 6.34’te verilmektedir. %RSD değeri %0,39 çıkmıştır. Bu değer literatürde istenen değere uygundur ( $< \%20$ ).

**Tablo 6. 33.** Isıl değer validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışması

| Günler | Isıl Değer (kcal/kg) |             |
|--------|----------------------|-------------|
|        | Kullanıcı 1          | Kullanıcı 2 |
| 1.     | 6295                 | 6292        |
| 2.     | 6243                 | 6296        |
| 3.     | 6240                 | 6292        |
| 4.     | 6235                 | 6218        |
| 5.     | 6257                 | 6264        |

**Tablo 6.34.** (devam) Isıl değer validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışması

|                 |              |      |
|-----------------|--------------|------|
| 6.              | 6236         | 6262 |
| 7.              | 6282         | 6271 |
| 8.              | 6266         | 6233 |
| 9.              | 6235         | 6246 |
| <b>Ortalama</b> | <b>6259</b>  |      |
| <b>SS</b>       | <b>24,68</b> |      |
| <b>%RSD</b>     | <b>0,39</b>  |      |

Tekrar üretilebilirlik çalışmasının ANOVA testi sonuçları Tablo 6.35'te verilmiştir.  $F < F$  ölçütü ve  $P > 0,05$  olduğu için sonuçlar tutarlıdır.

**Tablo 6. 35.** Isıl değer validasyonunda tekrar üretilebilirlik çalışmasında ANOVA testi

| Gruplar          | Say       | Toplam    | Ortalama  | Varyans   |           |           |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sütun 1          | 9         | 56289,315 | 6254,3683 | 491,74909 |           |           |
| Sütun 2          | 9         | 56375,777 | 6263,9752 | 750,20199 |           |           |
| Varyans Kaynağı  | SS        | df        | MS        | F         | P-değeri  | F ölçütü  |
| Gruplar Arasında | 415,31783 | 1         | 415,31783 | 0,6688151 | 0,4254769 | 4,4939985 |
| Gruplar İçinde   | 9935,6086 | 16        | 620,97554 |           |           |           |
| Toplam           | 10350,926 | 17        |           |           |           |           |

Geri kazanım çalışmasında 0,1 g ATY örneği ile 3'er adet 0,1; 0,15; 0,2 g'lık standart numune (Lot No: 773913) kullanılarak toplamda 9 analiz gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım çalışmasının sonucu Tablo 6.36 – 6.37'de % olarak verilmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen %91,33 değeri, %70 ile %120 aralığında olup, uygun bir değerdir (EC,2019).

**Tablo 6. 36.** Isıl değer çalışmasında geri kazanım çalışması

| Örnek | Geri Kazanım, % |
|-------|-----------------|
| 1     | 93,14           |
| 2     | 93,48           |
| 3     | 92,65           |
| 4     | 88,83           |
| 5     | 89,16           |
| 6     | 90,18           |

**Tablo 6.37.** (devam) Isıl değer çalışmasında geri kazanım çalışması

|                       |              |
|-----------------------|--------------|
| 7                     | 92,52        |
| 8                     | 92,46        |
| 9                     | 89,52        |
| <b>% Geri kazanım</b> | <b>91,33</b> |

Isıl değer validasyonunda doğruluk çalışmasında, geri kazanım sonucunda elde edilen değerler kullanılarak %RSD değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan %RSD sonucu Tablo 6.38’de verilmiştir. Doğruluk değeri <%20 olduğundan tutarlıdır.

**Tablo 6. 38.** Isıl değer validasyonunda doğruluk çalışması sonuçları

| Örnek           | 1’de geri kazanım |
|-----------------|-------------------|
| 1               | 0,93              |
| 2               | 0,93              |
| 3               | 0,93              |
| 4               | 0,89              |
| 5               | 0,89              |
| 6               | 0,90              |
| 7               | 0,93              |
| 8               | 0,92              |
| 9               | 0,90              |
| <b>Ortalama</b> | <b>0,91</b>       |
| <b>SS</b>       | <b>0,02</b>       |
| <b>% RSD</b>    | <b>1,97</b>       |

#### 6.5.4. Validasyon çalışmalarının değerlendirilmesi

ATY numunelerinde elementel analiz, klor analizi ve ısıl değer analizlerinin validasyon sonuçları ve literatürde istenilen değerlere göre analizleri Tablo 6.39 – 6.43’te verilmiştir. Tablolara göre sonuçların istenilen değerlerde kabul için yeterli ve tatmin edici olduğu görülmüştür.

**Tablo 6. 39. Validasyon çalışmalarında LOD sonuçları**

| Validasyon         | LOD             | Kriterler                                                                                                       | Referans                      | Uygunluk |
|--------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| Elementel analiz   | % 0,001 – 0,012 | LOD, sıfıra veya sıfıra yakın hassasiyete bağlı olduğundan, sonuçların standart sapması sıfıra yakın olmalıdır. | Magnusson and Örnemark (2014) | √        |
| Klor analizi       | % 0,06          |                                                                                                                 |                               | √        |
| Isıl değer analizi | 46,4 kcal/kg    |                                                                                                                 |                               | √        |

**Tablo 6. 40. Validasyon çalışmalarında LOQ sonuçları**

| Validasyon         | LOQ             | Kriterler                                                                                                                                                                            | Referans                      | Uygunluk |
|--------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| Elementel analiz   | % 0,003 - 0,040 | Sonuçların standart sapması sıfıra yakın olmalıdır, çünkü LOQ sıfıra veya sıfıra yakın hassasiyete bağlıdır. Elementlerin minimum değerleri LOQ sonuçlarından daha yüksek olmalıdır. | Magnusson and Örnemark (2014) | √        |
| Klor analizi       | % 0,19          |                                                                                                                                                                                      |                               | √        |
| Isıl değer analizi | 154,8 kcal/kg   |                                                                                                                                                                                      |                               | √        |

**Tablo 6. 41. Validasyon çalışmalarında doğrusalılık sonuçları**

| Validasyon         | Doğrusallık (R <sup>2</sup> ) | Kriterler                                                                                                         | Referans               | Uygunluk |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------|
| Elementel analiz   | 0,9968 – 0,9997               | Kalibrasyon eğrilerinin doğrusalılığı, R <sup>2</sup> > 0,995 olduğunda kabul edilebilir olarak kabul edilmiştir. | Beljkaš et al., (2010) | √        |
| Klor analizi       | 0,9993                        |                                                                                                                   |                        | √        |
| Isıl değer analizi | 0,9999                        |                                                                                                                   |                        | √        |

**Tablo 6. 42.** *Validasyon çalışmalarında geri kazanım sonuçları*

| Validasyon         | Geri Kazanım (%) | Kriterler                    | Referans                                  | Uygunluk |
|--------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------------------|----------|
| Elementel analiz   | 94 - 101         | % 80 – % 110<br>% 90 – % 115 | Yılmaz, (2012);<br>Senila et al.,<br>2014 | √        |
| Klor analizi       | 102,69           |                              |                                           | √        |
| Isıl değer analizi | 91,33            |                              |                                           | √        |

**Tablo 6. 43.** *Validasyon çalışmalarında tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik sonuçları*

| Validasyon         | Tekrarlanabilirlik<br>ve Tekrar<br>Üretilebilirlik<br>(% RSD) | Kriterler                                             | Referans                                     | Uygunluk |
|--------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------|
| Elementel analiz   | 3,25 - 3,64                                                   | % RSD değerleri<br>% 20'den daha<br>yüksek olmalıdır. | UNODC,<br>(2009),;<br>Senila et al.,<br>2014 | √        |
| Klor analizi       | 3,38 - 0,66                                                   |                                                       |                                              | √        |
| Isıl değer analizi | 0,15 - 0,39                                                   |                                                       |                                              | √        |



## 7. SONUÇ

Dünyada artan tüketim ile oluşan atık miktarı ve bu atıkların bertarafı önemli bir sorundur. Depolamaya gönderilen atık miktarını azaltmak için yakılabilecek kısımların bir yakıtla dönüştürülerek kullanımı son yıllarda artarak gündeme gelmektedir. Buna bağlı olarak, ATY'lerin çimento ve çelik üretimi gibi enerji yoğun endüstrilerde kullanımı da giderek artış göstermektedir. Atık yönetiminde ATY kullanımı büyük oranda avantaj sağlamaktadır. ATY kullanımı endüstrilerde önemli miktarda maliyet tasarrufu sağlamanın yanında, genellikle daha düşük emisyonlar da oluşturmaktadır. ATY üretiminde uygunluk için standart bir yöntem olmamakla birlikte buna belirli parametreler ile karar verilmekte olup bu parametreler; ısı değeri, nem, kül, uçucu madde, elementel analiz, klor içeriği olarak sıralanabilir.

Bunun yanı sıra, ATY'yi oluşturacak olan atıkların içeriğinin belirlenmesi ve yakma sırasında ortaya çıkabilecek problemlerin önceden öngörülmesi önemlidir. ATY'nin yüksek ısı değeri ve düşük klor ve kükürt miktarlarına sahip olması gerekmektedir. Düşük ısı değeri fırının rejimini bozan bir faktördür. Yüksek klor miktarı, baca gazında dioksin ve furan bileşiklerinin oluşumuna ve fırında korozyona sebep olmaktadır. Yüksek kükürt ise SO<sub>2</sub> miktarında artışa neden olmaktadır. O nedenle bu çalışmada, ATY'lerin çimento tesislerinde kullanımı esnasında ortaya çıkabilecek problemlerin giderilmesi ve böylelikle hem çevresel hem de ekonomik açıdan önemli kazançların elde edileceği bir sistemin kurulması planlanmıştır. Ayrıca klor, ısı değeri ve elementel analizlerin validasyon çalışmaları da yapılmıştır. Validasyon çalışmasında LOD, LOQ, doğruluk, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, geri kazanım ve doğruluk parametreleri dikkate alınmıştır.

Validasyonda uygulanan yöntemin gerçekliği, yüksek geri kazanım oranları (%80- %110) ile belirlenmektedir. Çalışmada elde edilen geri kazanım oranları (C için %96,47; H için %100,39; N için %101,47; S için %94,40; klor için %102,69 ve ısı değeri için %91,33) yeterli derecede yüksek bulunmuştur.

Sonuç olarak bu tez çalışması, “Çimento Tesislerinde Kullanılacak Olan Atıktan Üretilmiş Yakıtların Özelliklerinin Belirlenmesinde Proses, Çevre ve Malzeme Kalitesini Güvence Altına Alacak Bir Erken Uyarı Sisteminin Geliştirilmesi İçin Kimyasal Girdi Odaklı Hiper Spektrel Görüntüleme ve Derin Öğrenme Yöntemlerinin Kullanımı” başlıklı TÜBİTAK 1001 projesinin birinci modülünü oluşturan ve gerek optimum ATY

retiminin nasıl yapılması gerektiği konusunda, gerekse validasyon çalışmalarının önemi noktasında bu alanda yapılan ilk tez çalışması olarak önemli bir adımdır. Bu çalışmayla birlikte TÜBİTAK Projesindeki bulguların bir bütün olarak, ATY’lerin ilgili sektörlerde daha fazla oranda kullanılması ve sorunların giderilerek etkinliğinin artırılması açısından fayda sağlayacağı düşünülmektedir.



## KAYNAKÇA

- Akdağ, İ. (2011). Metot validasyonu- kimyasal analizlerde belirsizlik seminerleri, *Eğitim Notları*. İstanbul
- ASTM-E790-15. (2016). Standard test method for total moisture in a refuse-derived fuel laboratory sample, *Annual Book of ASTM Standards*.
- ASTM-E3174-12. (2018). Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal, *Annual Book of ASTM Standards*.
- ASTM- E3175-20. (2020). Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke, *Annual Book of ASTM Standards*.
- ASTM-E776–16. (2016). Standard test method for determination of forms of chlorine in refuse derived fuel, *Annual Book of ASTM Standards*.
- ASTM D5865/ D5865M-19, Standard test method for gross calorific value of coal and coke, *Annual Book of ASTM Standards*, 2019
- Avami, A., Sattari, S. (2007). Energy conservation opportunities: cement industry in Iran. *International Journal of Energy*, 1(3), 65-71.
- Beljkaš, B., Matić, J., Milovanović, I., Jovanov, P., Mišan, A., Šarić, L. (2010). Rapid method for determination of protein content in cereals and oilseeds: validation, measurement uncertainty and comparison with the Kjeldahl method. *Accreditation and Quality Assurance*, 15(10), 555-561.

- Białowiec, A., Pulka, J., Stępień, P., Manczarski, P., Gołaszewski, J. (2017). "The ATY/SRF torrefaction: An effect of temperature on characterization of the product—carbonized refuse derived fuel", *Waste Management*, 70, 91-100.
- Bosmans, A., De Dobbelaere, C., Helsen, L. (2014). Pyrolysis characteristics of excavated waste material processed into refuse derived fuel. *Fuel*, 122, 198-205.
- Casado, R. R., Rivera, J. A., García, E. B., Cuadrado, R. E., Llorente, M. F., Sevillano, R. B., Delgado, A. P. (2016). "Classification and characterisation of SRF produced from different flows of processed MSW in the Navarra region and its co-combustion performance with olive tree pruning residues", *Waste Management*, 47, 206-216.
- Caputo, A. C., Palumbo, M., Scacchia, F. (2004). Perspectives of ATY use in decentralized areas: comparing power and co-generation solutions. *Applied Thermal Engineering*, 24(14-15), 2171-2187.
- Chatziaras, N., Psomopoulos, C. S., Themelis, N. J. (2014, June). Use of alternative fuels in cement industry. *In Proceedings of the 12th International Conference on Protection and Restoration of the Environment* (Vol. 1, pp. 521-529). ISBN.
- Chiemchaisri, C., Charnnok, B., Visvanathan, C. (2010). "Recovery of plastic wastes from dumpsite as refuse-derived fuel and its utilization in small gasification system", *Bioresource Technology*, 101(5), 1522-1527.

- Cozzani, V., Petarca, L., Tognotti, L. (1995). Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach. *Fuel*, 74(6), 903-912.
- Çelik Ö. S. (2018). Atıktan Türetilmiş Yakıt: Yasal Çerçeve, Avrupa'daki ve Türkiye'deki Durum, Derleme, *European Journal of Engineering and Applied Sciences*, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ, 1(2), 63-71.
- Daouk, E., Sani, R., Minh, D. P., Nzihou, A. (2018). Thermo-conversion of Solid Recovered Fuels under inert and oxidative atmospheres: Gas composition and chlorine distribution. *Fuel*, 225, 54-61.
- Dong, T.T., Lee, B.K. (2009). "Analysis of potential ATY resources from solid waste and their energy values in the largest industrial city of Korea", *Waste Management*, 29(5), 1725-1731.
- Durmaz, A., Tiryaki, O. (2018). Elmalarda Chlorpyrifos' un QuEChERS Analiz Yöntemi ile Metot Validasyonu, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(2), 33-45.
- EC. 2019. SANTE/12682/2019: Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.
- Edo, M., Budarin, V., Aracil, I., Persson, P. E., Jansson, S. (2016). The combined effect of plastics and food waste accelerates the thermal decomposition of refuse-derived fuels and fuel blends. *Fuel*, 180, 424-432.

Efika, E. C., Onwudili, J. A., Williams, P. T. (2015). Products from the high temperature pyrolysis of ATY at slow and rapid heating rates, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 14-22.

Ermer, J., Burgess, C. ve Miller, M. (2005). Performance parameters, calculations and tests. *Method Validation in Pharmaceutical Analysis*, 2, 21.

Fellner, J., Aschenbrenner, P., Cencic, O. ve Rechberger, H. (2011). Determination of the biogenic and fossil organic matter content of refuse derived fuels based on elementary analyses, *Fuel*, 90(11), 3164-3171.

Ganesh, T., Vignesh, P., Kumar, G. A. (2013). Refuse derived fuel to electricity. *Carbon*, 35, 40-0.

García, R., González-Vázquez, M. D. P., Rubiera, F., Pevida, C., Gil, M. V. (2021). Co-pelletization of pine sawdust and refused derived fuel (ATY) to high-quality waste-derived pellets. *Journal of Cleaner Production*, 328, 129635.

Hashem, F. S., Razeq, T. A., Mashout, H. A. (2019). Rubber and plastic wastes as alternative refused fuel in cement industry. *Construction and Building Materials*, 212, 275-282.

http-1 : <https://www.imo.org.tr/resimler/ekutuphane/pdf/12323.pdf> (Erişim tarihi: 18.09.2021)

http-2 : [https://www.turkcimento.org.tr/tr/haber\\_detay/turkcimento-ceo-su-volkan-bozay-7-istanbul-karbon-e-zirvesi-nde-yer-aldi](https://www.turkcimento.org.tr/tr/haber_detay/turkcimento-ceo-su-volkan-bozay-7-istanbul-karbon-e-zirvesi-nde-yer-aldi) (Erişim tarihi: 15.12.2021)

http-3 : [https://www.turkcimento.org.tr/tr/alternatif\\_yakit\\_ve\\_hammaddeler](https://www.turkcimento.org.tr/tr/alternatif_yakit_ve_hammaddeler) (Erişim tarihi: 15.12.2021)

International Conference on Harmonization (ICH). (2005). Validation of analytical procedures, in: Proceedings of the International Conference on Harmonization (ICH), *Commission of the European Communities*.

Isaac, K., Bada, S.O. (2020). ‘‘The co-combustion performance and reaction kinetics of refuse derived fuels with South African high ash coal’’, *Heliyon*, 6(1), e03309.

Jagodzińska, K., Mroczek, K., Nowińska, K., Gołombek, K., Kalisz, S. (2019). ‘‘The impact of additives on the retention of heavy metals in the bottom ash during ATY incineration’’, *Energy*, 183, 854-868.

Kara, M., Günay, E., Tabak, Y., Yıldız, Ş. (2009). Perspectives for pilot scale study of ATY in Istanbul, Turkey, *Waste Management*, 29, 2976–2982.

Kara, M., Günay, E., Tabak, Y., Durgut, U., Yıldız, Ş., Enç, V. (2011). Development of Refuse Derived Fuel for Cement Factories in Turkey, *Combustion Science and Technology*, 183, 203–219.

Kara, M. (2012). Environmental and economic advantages associated with the use of ATY in cement kilns. Resources, *Conservation and Recycling*, 68, 21-28.

- Liu, G. Q., Itaya, Y., Yamazaki, R., Mori, S., Yamaguchi, M., Kondoh, M. (2001). Fundamental study of the behavior of chlorine during the combustion of single ATY. *Waste Management*, 21(5), 427-433
- Ma, W., Hoffmann, G., Schirmer, M., Chen, G., Rotter, V. S. (2010). Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and ATY. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 489-498.
- Madloul, N. A., Saidur, R., Hossain, M. S., Rahim, N. A. (2011). A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(4), 2042-2060.
- Magnusson B. and Örnemark U. (eds.). (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, ISBN 978-91-87461-59-0.
- Millî Eğitim Bakanlığı. (2011). İyi üretim uygulamaları (GMP), *Kimya Teknolojileri*, Ankara
- Montané, D., Abelló, S., Farriol, X., Berrueco, C. 2013. “Volatilization characteristics of solid recovered fuels (SRFs).” *Fuel Processing Technology*, 113, 90-96.
- Nobre, C., Vilarinho, C., Alves, O., Mendes, B., Gonçalves, M. (2019). Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization: Evaluation of ATY char fuel properties. *Energy*, 181, 66-76.



- Öztürk E. (2016). Çimento Sektöründe Alternatif Hammadde ve Alternatif Yakıt Kullanımının Çevresel Yararlarının Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Tekirdağ.
- Rahman, A., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Sharma, S. (2015). Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process. *Fuel*, 145, 84-99.
- Roumiguères, A., Kinani, A., Bouchonnet, S., Kinani, S. (2018). Development and validation of a multiclass method for the determination of organohalogen disinfectant by-products in water samples using solid phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1579, 89-98.
- Reza, B., Soltani, A., Ruparathna, R., Sadiq, R., Hewage, K. (2013). ‘Environmental and economic aspects of production and utilization of ATY as alternative fuel in cement plants: A case study of Metro Vancouver waste management, *Resources, Conservation and Recycling*, 81, 105-114.
- Schwarzböck, T., Aschenbrenner, P., Rechberger, H., Brandstätter, C., Fellner, J. (2016). Effects of sample preparation on the accuracy of biomass content determination for refuse-derived fuels, *Fuel Processing Technology*, 153, 101-110.
- Schwarzböck, T., Aschenbrenner, P., Spacek, S., Szidat, S., Rechberger, H., Fellner, J. (2018). An alternative method to determine the share of fossil carbon in solid refuse-derived fuels–Validation and comparison with three standardized methods. *Fuel*, 220, 916-930.

Senila, M.; Drolc, A.; Pintar, A.; Senila, L.; Levei, E. (2014). Validation and measurement uncertainty evaluation of the ICP-OES method for the multi-elemental determination of essential and nonessential elements from medicinal plants and their aqueous extracts. *Journal of Analytical Science and Technology*, 5(1), 37.

Smoliński, A., Howaniec, N., Gąsior, R., Polański, J., Magdziarczyk, M. (2021). Hydrogen rich gas production through co-gasification of low rank coal, flotation concentrates and municipal refuse derived fuel. *Energy*, 235, 121348.

Theunis, M., Naessens, T., Verhoeven, V., Hermans, N., Apers, S. (2017). Development and validation of a robust high-performance liquid chromatographic method for the analysis of monacolins in red yeast rice, *Food Chemistry*, 234, 33-37.

Tiburcio, R. S., Junior, M. M., de Campos Leite, J. T., Yamaji, F. M., Neto, A. M. P. (2021). Physicochemical and thermophysical characterization of rejected waste and evaluation of their use as refuse-derived fuel. *Fuel*, 293, 120359.

TÜİK 2020, Bertaraf yöntemlerine göre belediye atık miktarları, <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=119&local e=tr>, Erişim tarihi: 07.04.2021

UNDOC. (2009). Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens. United Nations Publications.

Yılmaz A. (2012). Kimyasal analizlerde metod validasyonu ve verifikasyonu. *TURKLAB Rehber No 01*.

Zhao, L., Giannis, A., Lam, W. Y., Lin, S. X., Yin, K., Yuan, G. A., Wang, J. Y. (2016).  
Characterization of Singapore ATY resources and analysis of their heating value.  
*Sustainable Environment Research*, 26(1), 51-54.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özge YORULMAZ

Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
- 2021, Çevre Mühendisi, Seyis Geri Dönüşüm İnşaat ve İnşaat Malzemeleri Nakliye San. Tic. Ltd. Şti.
- 2018, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği

### Yayınları ve Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Aralık 2018-Ocak 2021, TÜBİTAK 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi, “Çimento Tesislerinde Kullanılacak Olan Atıktan Türetilmiş Yakıtların Özelliklerinin Belirlenmesinde Proses, Çevre ve Malzeme Kalitesini Güvence Altına Alacak Bir Erken Uyarı Sisteminin Geliştirilmesi İçin Kimyasal Girdi Odaklı Hiper Spektral Görüntüleme ve Derin Öğrenme Yöntemlerinin Kullanımı”, (Bursiyer Öğrenci),