

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİ KURULUŞLARINDAN
KAYNAKLANAN KONTAMİNE ÜSTÜBÜ
VE BEZ ATIKLARINDAN ENERJİ ELDESİ
İÇİN PİROLİZ UYGULAMASI

NESLİHAN ERDEM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2012

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**ENDÜSTRİ KURULUŞLARINDAN
KAYNAKLANAN KONTAMİNE ÜSTÜBÜ
VE BEZ ATIKLARINDAN ENERJİ ELDESİ
İÇİN PİROLİZ UYGULAMASI**

**NESLİHAN ERDEM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
DOÇ.DR. M. SALİM ÖNCEL**

**GEBZE
2012**



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2012 tarih ve 2012-22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/07/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Neslihan Erdem'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr.Salim Öncel

ÜYE : Prof.Dr.Erhan Demirbaş

ÜYE : Doç.Dr.Nihal Bektaş

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: ENDÜSTRİ KURULUŞLARINDAN KAYNAKLANAN KONTAMİNE ÜSTÜBÜ VE BEZ ATIKLARINDAN ENERJİ ELDESİ İÇİN PİROLİZ UYGULAMASI

YAZAR ADI: NESLİHAN ERDEM

Endüstrinin hızla gelişmesi, bir yandan insanların yaşam düzeyinin yükselmesini ve konforun artmasını sağlamakta, diğer yandan da doğal dengenin giderek bozulmasına ve böylece insan yaşamının olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Günümüzde en büyük çevre sorunlarından biri hızla artmakta olan katı atıklardır. Bu sorun atıkların bertarafında kullanılan teknolojilerin ekonomik ve çevre dostu olması gerekliliğini göstermekte ve konuyla ilgili araştırmalar giderek artmaktadır.

Sanayileşmiş ve geliştirmekte olan ülkelerin geleceğe dönük bir enerji politikası mutlaka olmalıdır. Atıklardan enerji eldesi amacıyla kullanılan piroliz metodu da çevreye etkileri açısından ele alındığında tercih edilebilir bir yöntem olarak düşünülmektedir.

Bu çalışma, endüstri kuruluşlarından kaynaklanan tehlikeli atık kontamine üstübü ve bez atıklarına piroliz metodu uygulanarak sıvı yakıt üretimi ve verimi üzerine yapılmıştır. Deneyler; 400, 500 ve 600 °C sıcaklık ortamlarında katalizörlü ve katalizörsüz olarak tekrarlanmıştır. Sonuç olarak 600 °C' de katalizörsüz olarak yapılan deneylerin sıvı veriminde daha etkili olduğu görülmüştür. Elde edilen piroliz sıvı ürünü, GC-MS ile karakterize edilmiştir. Çıkan sıvı ürünün %87,54'nün alifatik hidrokarbonlardan oluştuğu tespit edilmiştir. Buna göre çıkan sıvı ürün özellikleri incelendiğinde petrol türevli olduğu ve sentetik sıvı yakıt olarak kullanılabileceği görülmüştür.

SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS: PYROLYSIS APPLICATION FOR
CONTAMINATED OAKUM AND COTTON WASTE FOR
OBTAINING ENERGY FROM BY INDUSTRIAL COMPANIES
AUTHOR: NESLİHAN ERDEM**

The rapid development of the industry provides comfort for people but on the other hand increases deterioration of the natural balance and thus cause negative effects on human life. Today, one of the biggest environmental problem is increasing solid waste rapidly. This problem shows that necessity of the technologies economic and environmentally friendly and increases resesarch of the subject.

Industrialized and developing countries must have an energy policy that is forward-looking. When pyrolysis method used for energy production from waste handles via impacts on the enviroment and is thought to be preferable.

In this study, hazardous contaminated oakum and cotton waste from industrial plants using pyrolysis method it is aimed to obtain liquid fuel and yield. The experiments repeats catalyts and non-catalyts in the temperature of 400, 500 ve 600 °C. Finally, its seemed that the experiments without catalyts is much more effective on the liquid yield. Obtained liquid product qualifies with GC-MS. An aliphatic hydrocarbon is observed as 87.54% of the product of the fluid. According to this, when the liquid product was examined and were found that is equivalent to petroleum and it can be used synthetic liquid fuel.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda her türlü desteğini benden esirgemeyen ve değerli zamanını bana ayıran danışman hocam Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Salim Öncel'e,

Çalışmalarım sırasında destek olan Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Emin Ender Çelebi'ye,

Öncelikle deneylerin yürütülmesinde bana her daim yardımını esirgemeyen, tecrübelerinden yararlandığım arkadaşım Çevre Yüksek Mühendisi Sibel Barışçı'ya, Yüksek Mühendis Didem Ekinci'ye ve Serkan Akköse'ye,

Ve her zaman yanımda, eğitim hayatım süresince bana maddi ve manevi destek veren başta sevgili annem Sabahat Erdem olmak üzere aileme en içten duygularıyla teşekkürü bir borç bilirim.

2012, Gebze, Neslihan ERDEM

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Önceki Çalışmalar	4
1.2.1. Termal teknolojilerle ilgili çalışmalar	4
1.2.2. Tehlikeli atıkların pirolizi	7
2. KONTAMİNE ÜSTÜBÜ VE BEZ ATIKLARI	11
3. TEHLİKELİ ATIKLAR	13
3.1.Tehlikeli Atık Tanımları	13
3.2 Tehlikeli Atıkların Sınıflandırılması	14
3.3 Tehlikeli Atık Miktarı ve Üretim Oranı	19
3.4 Tehlikeli Atıklar ve Ülkemizdeki Yasal Durum	20
3.5 Tehlikeli Atık Kirliliğinin Azaltılması	21
3.6 Tehlikeli Atıkları Arıtma Yöntemleri, Depolanması ve	
Termal Bertaraf Teknolojileri	22
3.6.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri	22
3.6.2 Kimyasal Arıtma Yöntemleri	23
3.6.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri	24
3.6.4 Solidifikasyon/Stabilizasyon	25
3.6.5 Tehlikeli Atıkların Depolanması	26
3.6.6 Termal Bertaraf Teknolojileri	26
3.6.6.1Yakma	27
3.6.6.2 Gazlaştırma	29

	<u>Sayfa</u>
3.6.6.3 Piroliz	30
3.6.6.3.1 Piroliz Teknikleri	32
3.6.6.3.1.1 Yavaş Piroliz	32
3.6.6.3.1.2 Hızlı Piroliz	32
3.6.6.3.1.3 Vakum Piroliz	33
3.6.6.3.2 Piroliz Ürünleri	34
3.6.6.3.2.1 Birincil Ürünler	34
3.6.6.3.2.2 İkincil Ürünler	35
3.6.6.3.3 Pirolizi Etkileyen Parametreler	36
4. MATERYAL METHOD	37
4.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri ve Numunenin Hazırlanması	37
4.1.2. Numunenin Yağ İçeriğinin İncelenmesi	37
4.1.3. Numunenin Kalorifik Değeri	39
4.2. Kullanılan Kimyasallar	40
4.3. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler	40
4.3.1. Piroliz Ünitesi	40
4.3.2. Soğutma Düzeneği	41
4.4. Deneysel Çalışmalar ve Numunenin Pirolizi	42
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	45
5.1. Sıcaklığın Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi	45
5.2. Katalizörün Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi	47
5.3. Piroliz Sıvısının Kimyasal Bileşimi	50
5.3.1. Naftalin ve Bileşikleri	51
5.3.2. Hekzadekan	51
5.3.3. Hekzatriakontan	52
5.3.4. Furan Bileşikleri	52
5.3.5. Benzonitril	52
5.3.6. Benzenethanol	52
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AB: Avrupa Birliği

F-TIR: Fourier transform infrared spectroscopy

GC-MS: Gas chromatography–mass spectrometry

HZSM-5: Zeolit türü

HPLC-UV: High performance liquid chromatography-

H-NMR: Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy

MSW: Municipal Solid Waste (Kentsel Katı Atıklar)

ÖTL: Ömrünü Tamamlamış Lastikler

PAH: Poliaromatik hidrokarbon

PP: Polipropilen

PE: Polietilen

PET: Polietilen trifitalat

PS: Polistren

PVC: Polivinil klorür

PCB : Baskılı devre kartı atıkları

TAKY: Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği

WtE: Waste to energy (Atıktan enerji eldesi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 2006 yılı Avrupa Birliği MSW yönetimi	2
1.2 Farklı sıcaklık ve katalizör kullanımının piroliz ürünlerine etkisi	8
1.3 Atık makine yağının ve piroliz yağının kompozisyonu	9
2.1 Temiz Üstübu örneği	12
3.1 2009 yılı Tehlikeli Atık Dağılımı	21
3.2 Piroliz Aşamaları	32
4.1 Yağı alınmış üstübu	39
4.2 Kontamine üstübu numunesi	39
4.3 Kontamine bez numunesi	40
4.4 IKA C 200 Kalorimetre cihazı	41
4.5 Piroliz ünitesi	42
4.6 Deneylerde kullanılan piroliz düzeneği şematik görünüm	44
5.1 400, 500 ve 600 °C'de kontamine üstübu ve bez atıklarının piroliz deney sonuçları	48
5.2 400, 500, ve 600 °C'de kontamine üstübu ve bez atıklarının katalizörlü piroliz deney sonuçları	50
5.3 Piroliz sıvı ürün GC-MS analizi sonuçları ve % içerikleri	54

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 2002 yılı Yağ Tüketim Miktarları	11
3.1 Tehlikeli atıklar için mühendislik sınıflaması	19
3.2 Fiziksel Arıtma Yöntemleri	24
3.3 Kimyasal Arıtma Prosesleri	25
3.4 Biyolojik Arıtma Yöntemleri	26
3.5 Termal Bertaraf Yöntemleri, Tipik Reaksiyon Koşulları ve Ürünler	28
3.6 Yanabilen atıkların önemli özellikleri	30
3.7 Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri	34
3.8 Piroliz sıvıları ile geleneksel yakıtların özelliklerinin karşılaştırılması	36
3.9 İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri	37
5.1 400 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri	46
5.2 500 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri	47
5.3 600 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri	47
5.4 400 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri	49
5.5 500 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri	49
5.6 600 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri	50
6.1 Termal Bertaraf Teknolojileri Tesisleri ve İşletme Maliyetleri	56

1.GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

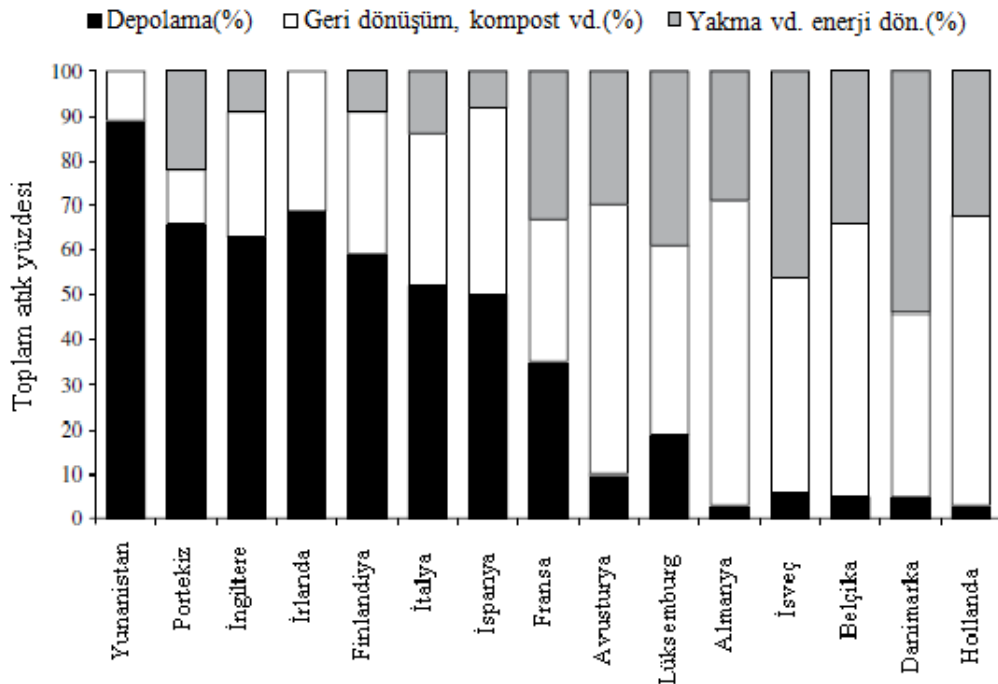
Sanayileşme; bir ülke ya da bölgenin ekonomik ve toplumsal yapısındaki çok sayıda temel değişimi içeren bir süreçtir ve kalkınmanın bir göstergesidir. Sanayileşme iyi bir altyapı gerektirir. Bu altyapı olmadığı takdirde çevre sorunları ciddi boyutlara ulaşabilmektedir.

Çevre sorunlarının oluşumuna en büyük etkenlerden biri kontrolsüz, tedbirsiz sanayileşmedir. Dünyada yaşanan gelişmelerin sonucu olarak sanayileşme çabaları; çevreyi, insan sağlığını ve diğer canlıların hayatını olumsuz yönde etkilemiştir ve etkilemeye devam etmektedir. Sanayileşmenin etkisi her ülkede ortak özellikler taşımakla beraber, sanayi gelişimine bağlı olarak bazı farklılıklar gösterebilmektedir. Ülkemizde sanayi kısa sürede hem çok hızlı gelişmiş ve hem de çeşitlenmiştir. Türkiye’de sanayinin gelişiminin başlangıcı cumhuriyet olmuş; gelişmesi ve çeşitlenmesi ise 1950’li yıllardan sonra özellikle son 30-40 yıl içinde artmıştır. Bu süreçte ülkemiz çağdaş uygarlık seviyesinin üzerine çıkmak için sanayileşmeye ağırlık vermiş fakat bu sefer de önemli çevre problemleriyle karşı karşıya kalmıştır. Özellikle kuruluş yeri seçimi konusunda gerekli hassasiyetin gösterilmediği sanayi tesisleri, bulundukları bölgede yaşamı olumsuz kılmaktadır. Ülkemizdeki sanayi atıkları, diğer sebeplerle şehirlerimizde yaşanan hava kirliliği, körfez kirliliği, akarsu, göl ve deniz kirlenmesi sanayileşmenin bir sonucudur.

Sanayileşmeye paralel olarak ortaya çıkan atık problemi için dünyada farklı teknolojiler geliştirilmekte, mevcut teknolojilerde ise iyileştirilme yoluna gidilmektedir. Düzenli depolama ve yakma teknolojileri gelişmiş ülkelerde 1970’li yıllardan itibaren katı atıkların bertaraf edilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Gazlaştırma ve anaerobik

çürütme teknolojileri ise 1990 ve 2000'li yıllarda atık yönetim sistemlerindeki yerlerini almaya başlamıştır (Akdoğan, 2006).

Avrupa ve İngiltere'de atık politikası sürdürülebilir atık yönetimi üzerinedir ve atıkları özellikle atık depolamaya göndermek yerine atık azaltımı, yeniden kullanım, geri dönüşüm ve kompostlama gibi atıktan enerji kazanımına yönelinmektedir. Atıktan enerji yönetimi öyle olmalı ki atık depolamaya mümkün olduğunca gerek duyulmamalı, önemli miktarda sera gazı emisyonunu azaltmalıdır. Atıktan enerji geri dönüşümü genellikle bir fosil yakıttan üretilen eşit miktarda enerjinin yerini almaktadır. (Papageorgiou, et al., 2009) Şekil 1'de bu durumun Avrupa Birliği ülkelerindeki atık depolama, geri dönüşüm, kompost, yakma ve diğer enerji dönüşüm yüzdeleri gösterilmiştir. Şekil 1' den görüldüğü üzere Almanya ve Hollanda gibi ülkeler atık geri dönüşümü ve atıktan enerji geri kazanımı üzerine daha çok yoğunlaşmıştır.



Şekil 1.1 2006 yılı Avrupa Birliği MSW yönetimi (Eurostat, Avrupa Atıktan Enerji Tesisleri Konfederasyonu, 2008)

Günlük yaşamımızda; aydınlatma, ısınma, ulaşım, sanayi ve benzeri pek çok alanda büyük ölçüde enerjiye ihtiyaç duyarız. Dünyada ki enerji kaynaklarının artan tüketimi sebebiyle gitgide azaldığı da apaçık ortadadır. Enerjinin uygun maliyetle atıklardan geri kazanımı ise son dönemde üzerinde çokça durulan bir konudur. Katı atıkların enerji potansiyeli de oldukça yüksektir.

Atıktan enerji kazanımı ifadesi çok geniş bir tanım olmakla birlikte, enerji geri dönüşümü için atık yakma ya da yakıt özellikli atıkların yakılması ve ileri düzey termal teknolojilerden olan gazlaştırma ve piroliz tekniklerini içerir (Papageorgiue, et al., 2009). Tehlikeli atık olan kontamine üstübu ve bez atıklarının değerlendirilebilirliği üzerine yapılmış bu çalışmada da termal bertaraf teknolojilerinden biri olan piroliz yöntemi kullanılmıştır.

1.2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.2.1. Termal teknolojilerle ilgili çalışmalar

Depolama alanları için arazi bulma imkânlarının sınırlı olduğu ülkelerde termal yöntemlerin en önemli faydası atık kütle ve hacmini azaltmasıdır.

Termal arıtım endüstriyel ve tehlikeli atıkların arıtımında yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemler ile endüstriyel ve tehlikeli atıklardaki organik bileşikler parçalanarak detoksifiye edilmekte, atık hacmi ve ağırlığı azaltılmakta ve atığın su içeriği buharlaştırılmaktadır (Freeman, 1998). Tehlikeli atıkların arazide bertarafı ile ilgili sert sınırlamaların gündeme gelmesiyle ABD ve diğer pek çok Avrupa ülkesinde termal prosesler bu atıkların bertarafında daha tercih edilir olmuştur (Willis, et al., 2002).

Bu konuda yapılan çalışmalardan biri; İspanya Zaragoza Üniversitesi'nde Domeno ve Nerin tarafından 2002 yılında yapılan “endüstriyel atık yağların pirolizinde poliaromatik hidrokarbonların durumu” konulu çalışmadır (Domeno and Nerin, 2002). Yapılan bu çalışmada dört farklı atık yağ deneysel laboratuvar boyutlu piroliz ünitesinde, 600 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında piroliz edilmiştir. Piroliz sonucu PAH'lar ölçülebilir sıvı fraksiyonlar şeklinde analiz edilmiş ve HPLC-UV ile karakterize edilmiştir. Atık makine yağı, hidrolik yağ, kesme yağı ve otomotiv yağlarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerdeki PAH'ların toksisitesi ve PAH profilleri karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Piroliz sonrası sıvı fraksiyonlarda toksisite artışı gözlemlenmiştir.

2005 yılında Yunanistan'da Atina Ulusal teknik Üniversitesi'nde yapılan bir diğer çalışma; “Etkili tehlikeli atık arıtımı için plazma gazifikasyon/vitrifikasyon sistemi gösterimi” konulu çalışmadır

(Moustakas, et al., 2005). Plazma sistemi ile geliştirilmiş bir atık arıtım sistemi üzerine yapılan bir çalışmadır. Bu çalışma 300'den fazla endüstriyel kuruluşun bulunduğu ve yıllık 18000 ton tehlikeli endüstriyel atığın ortaya çıktığı Atina Viotia Region'da yapılmıştır. Çalışma sonucu plazma gazifikasyon/vitrifikasyon teknolojisinin pek çok atığa uygulanabilen pek çok iyi özelliklerinin olduğu görülmüştür. Bunlar;

- Aynı miktarda atığın daha yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle geleneksel termal metotlara göre daha küçük tesislerde işlenebildiği,
- Sistemin daha çabuk ısındığı,
- Isı artışının atık arıtımının tek bir proste gerçekleşmesini, ayrılması gereken basamakların elimine edilmesini sağladığı,
- Reaksiyon hızının çok yüksek olduğu,
- Aynı kapasitedeki geleneksel termal teknolojili diğer tesislere göre %30-50 daha düşük maliyetli olarak tesis kurulabildiğidir.

“Ömrünü tamamlamış lastiklerin pirolizinin kinetiği ve ürünlerin dağılımı: Poliizopren ve SBR termal parçalanmasında güncel bir yaklaşım” konulu Londra’da 2009’da yapılmış bir diğer çalışmada ÖTL’lerin (ömrünü tamamlamış lastiklerin) izotermal ve dinamik termogravimetrik pirolizinin sonuçları sunulmuştur (Al-Salem, et al., 2009). Bu çalışmanın amacı, 500 °C ve 120 sn koşulları altında yapılan piroliz prosesinin ömrünü tamamlamış lastikler üzerindeki verimini göstermektir. ÖTL’lerin termal bozunmasının lastiğin içindeki poliizopren polimerinin bir depolimerizasyon yaklaşımından kaynaklandığı görülmüştür. ÖTL’lerin pirolizi sonucunda dört kategoride ürün oluşmuştur. Bunlar; aromatikler, sıvılar, kok ve gaz ürünleridir. Elde edilen veriler bu ÖTL piroliz ünitesinin endüstriyel tasarım amaçlı uygulamalarda kullanılabileceğini göstermiştir.

Tehlikeli atıkların termal teknolojilerle bertarafına dair Çin’de yapılan bir diğer çalışma, “boya ve katran cürufu karışık atıklarının pirolizinin TG-FTIR karakterizasyonu” konulu çalışmadır (Tao, et al., 2010). Bu çalışmada boya ve katran cürufu karışık atıklarının piroliz karakteristikleri ve piroliz sonrası çıkan gaz ürün ve içerikleri

irdelenmiştir. Gaz ürünün; karbonmonoksit, karbondioksit, amonyak, metan, nitrik oksit, hidrosiyamik asit ve diğer hafif alken gruplarını içerdiği görülmüştür. Deneyler termogravimetrik analiz yardımıyla çeşitli sıcaklık oranları, partikül büyüklükleri ve son sıcaklıklar için gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar bu atıkların pirolizinin üç basamakta incelenebileceğini göstermiştir. İlk basamakta sıcaklık aralığı 40-105 °C aralığı seçilmiştir ve izotermal rejim 105°C olduğunda numunenin dış nemini kaybettiği saptanmıştır. İkinci basamak, 105-1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen piroliz basamağı olarak belirlenmiştir. Bu basamakta büyük miktarda çıkan gaz içeriği gözlemlenmiştir. Son basamakta ise, 1200 °C sıcaklığı sabit kılınmış ve bu sıcaklıkta ağırlık kaybının çok az miktarda olduğu görülmüştür.

Bir diğer çalışma; 2012'de İspanya Bilbao Mühendislik Okulu'nda yapılan "ambalajlı plastik atıkların katalizörlü aşamalı pirolizi" konulu çalışmadır (Lopez-Uribebarrenechea, et al., 2012). Bu çalışmada PE, PP, PS, PET ve PVC kentsel plastik atıklarının 3.5 dm³ hacminde yarı kesikli bir reaktörde pirolizi yapılmıştır. Yarım saatlik reaksiyon süresi ve 440 °C'de HZSM-5 zeoliti katalizör olarak kullanılmıştır. 300 °C gibi düşük bir sıcaklıkta atıkların klorosuzlaştırma yani deklorinizasyonu gerçekleştirilmiştir. Klorinizasyon işleminin sıvı fazda %75 oranında klor azalımını sağladığı görülmüş ancak bu işlemin katalizörün aktivitesini kaybetmesine yol açarak negatif etkiye yol açtığı gözlemlenmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün karakteristiği GC-MS ile incelenmiş ve karbon atomları sayılarına göre; C₅- C₉, C₁₀-C₁₃ ve >C₁₃ olanlar olmak üzere 3 kategoride sınıflandırılmıştır. Katalizörlü olarak yapılan deney sonucu çıkan sıvı üründe %74,4 C₅-C₉, %1,5 C₁₀-C₁₃ ve %9,5 oranında >C₁₃ bileşikler görülmüştür. Katalizör ilavesinin deklorinizasyon basamağından sonra konulduğunda ise C₅-C₉ bileşiklerinin geleneksel katalizörlü piroliz deney sonuçlarına benzer oranda çıktığı ve klorosuzlaştırma işleminin kok miktarını azalttığı tespit edilmiştir. Tüm bu veriler ışığında aşamalı katalizörlü piroliz reaksiyonu gerçekleştirildiğinde daha az sıvı ürün, daha fazla gaz ürün eldesi ve sıvı ürün içerisinde >C₁₃ tipi hidrokarbonların daha fazla çıktığı görülmüştür. Zeolit tipi katalizör

kullanımında aromatikleşmenin daha kuvvetli olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak katalitik pirolizin karışık plastik atıkların geri dönüşümünde etkili bir yol olduğu, piroliz ürünlerinin yüksek ısı değerli yakıtlar veya değerli kimyasalların kaynağı olabileceği kanısına varılmıştır.

1.2.2. Tehlikeli atıkların pirolizi

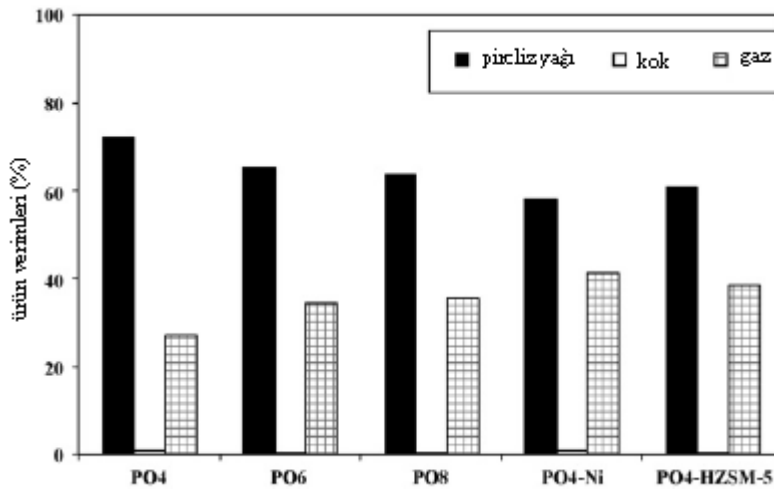
Gelişmekte olan teknoloji ve fosil kaynaklı enerji kaynaklarının hızla tükenmesi alternatif ve temiz enerji kaynaklarına arayışı da beraberinde getirmiştir. Bu konuda dünyada ve ülkemizde önemli çalışmalar yapılmaktadır.

Tekstil atıklarının pirolizinin yapıldığı bir diğer çalışmada farklı sıcaklıklarda termogravimetrik analiz yöntemiyle tekstil atıklarının termal davranışları üzerine çalışılmıştır (Miranda, et.al, 2007). Yapılan piroliz deneylerinde son reaksiyon sıcaklığı 423-500 °C olarak saptanmıştır. %31,5 hafif sıvı ürün, % 42,5 ağır sıvı ürün, %12,5 kok yani katı ürün ve %13,5 gaz ürünü olmak üzere verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada toplam verim %74 üzerinden değerlendirilmiştir.

Baskılı devre kartları atıklarının kısaca PCB atıklarının pirolizinden geri kazanılan ürünlerin karakterizasyonuna dair yapılan bir çalışmada ise PCB atıklarının sabit yataklı bir reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir (Quan, et al., 2010). Piroliz sonucu çıkan pirolitik yağın özellikleri ve kalan katı incelenmiştir. Pirolitik yağın 4-(1-metiletil)-fenol gibi önemli konsantrasyonlarda fenol bileşikleri içerdiği ve potansiyel geri dönüşebilir fenolik reçine içerdiği görülmüştür. Pirolitik yağ içerisindeki yağ- reçine sentezi için formaldehit kullanılarak polimerize edilmiştir. FT-IR ve HNMR analizleri polimerleştirme işleminden sonra pirolitik yağ içerisindeki aromatik yapının metilen köprüsü veya eter bağları ile bağlı olduğunu göstermiştir. Piroliz sonrası kalan katının oldukça ufanabilir, kolaylıkla karbon, cam yünü ve diğer metalik bileşiklere ayrılabilirdiği gözlemlenmiştir.

Tehlikeli atık kapsamında ele aldığımız ömrünü tamamlamış lastiklerin pirolizine dair 2008'de Bangladeş'te yapılan bir diğer çalışmada kamyon, motosiklet ve bisiklet lastikleri 30-800 °C sıcaklıklarında azot atmosferinde termogravimetrik olarak incelenmiştir (İslam and Fardoushi, 2008). Sonuç olarak kamyon lastiği atıklarının pirolizinin daha zor ve motosiklet lastiği atıklarının pirolizinin ise kısmen daha kolay olduğu gözlemlenmiştir.

Sınağ ve ark. tarafından 2010'da yapılan bir çalışmada atık makine yağlarının pirolizi sonucunda elde edilen piroliz yağı ve karakterizasyonu irdelenmiştir. Piroliz işlemi borusal bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak zeolit (HZSM-5) ve nikel katkılı silica kullanılmıştır. 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarında katalizörlü ve katalizörsüz olarak yapılan piroliz işlemi sonucu elde edilen piroliz yağı, kok ve gaz ürünleri Şekil 2 de şematik olarak gösterilmiştir. Çalışılan sıcaklıklar ve kullanılan katalizörler kodlanarak kısaltılması yoluna gidilmiş oluşturulan grafikte bu şekilde gösterilmiştir (Sınağ ve ark., 2010)

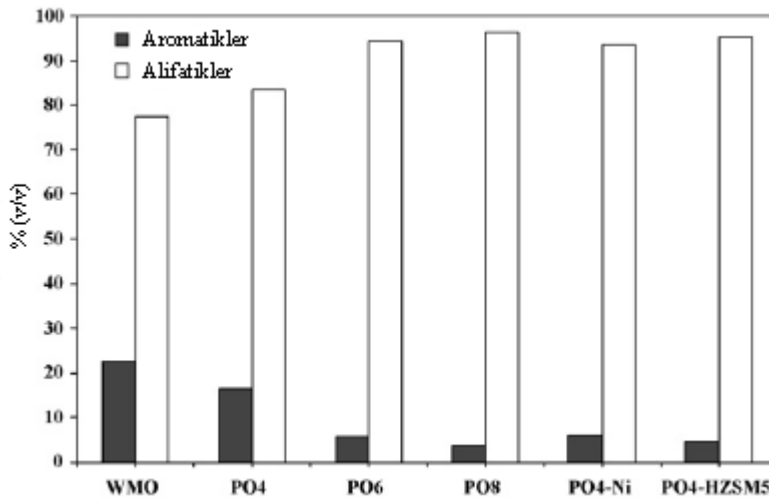


Şekil 1.2 Farklı sıcaklık ve katalizör kullanımının piroliz ürünlerine etkisi (Sınağ ve ark., 2010)

Şekilden de görüldüğü üzere maksimum piroliz sıcaklığı 400 °C olarak belirlenmiş ve katalizörlü deneyler de bu sıcaklıkta yapılmıştır. Katalizör kullanımının ürün dağılımı üzerine önemli etkisi olduğu

görülmüştür. Katalizör kullanımı ile gaz ürün veriminde artış görülürken sıvı ürün olan piroliz yağı veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Ayrıca gaz ürün verimi açısından katalizör olarak nikel katkılı silica kullanımının zeolite göre daha uygun olduğu görülmüştür (Sınağ ve ark., 2010).

Şekil 4'de atık makine yağının ve elde edilen piroliz yağının aromatik ve alifatik içerikleri görülmektedir. Atık makine yağı ve piroliz yağının 400 °C de yaklaşık olarak %80'i alifatik ve %20'si aromatik bileşiklerdir. Yüksek sıcaklıklarda bağların ayrılması kolaylaşır ve daha düşük alifatik olefinler elde edilmiştir (Sınağ ve ark., 2010).



Şekil 1.3 Atık makine yağının ve piroliz yağının kompozisyonu (Sınağ ve ark., 2010)

Atık makine yağının, Ni/SiO₂ katalizörlü pirolizi ile elde edilen pirolitik yağ, katalizörsüz olarak yürütülen pirolizi sonucu oluşan pirolitik yağdan daha düşük miktarda aromatik içermektedir (Sınağ ve ark., 2010). Bunun sebebi ise katalizör varlığında gerçekleşen hidrojenasyondur.

Tekstil atıklarının pirolizinin yapıldığı bir diğer çalışmada deneyler normal piroliz ortamında, 450, 500, 550 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında, 5 °C/dk ısıtma hızında katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir (Barışçı, 2011). Katalizör olarak Na₂CO₃ ve CaCO₃

katalizörleri seçilmiştir. Katalizörsüz olarak yapılan deneylerde en yüksek verim, %29.74 olarak bulunmuştur. Katalizörlü olarak yapılan deneylerin içinde en yüksek sıvı verimi ise 550 °C piroliz sıcaklığında Na_2CO_3 katalizörü varlığında yapılan pirolizden elde edilmiş ve bu değer %33.40 olarak ifade edilmiştir.

2. KONTAMİNE ÜSTÜBÜ VE BEZ ATIKLARI

Endüstride ve diğer alanlarda yağ kullanımı çok yaygındır. Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'nde verilen atık yağ tanımına bakıldığında da tekstil, metal işleme, ekipman yağlama ile endüstrinin tüm sektörlerinde ve araç motorlarında kullanıldığını anlamak mümkündür. Yönetmeliğe göre: Atık yağ: Kullanılmış taşıt yağları ve endüstriyel yağlar (hidrolik sistem, türbin ve kompresör, kızak, dişli, sirkülasyon, metal kesme, çekme ve işleme, tekstil, ısıtma işlemi, ısı transferi, izolasyon ve koruyucu, pas ve korozyon, trafo, kalıp, pnömatik sistem koruyucu, gıda ve ilaç endüstrisi, genel amaçlı, kağıt makinesi, yatak ve diğer endüstriyel yağ ve gresleri) şeklinde tanımlanmaktadır.

Tüketim miktarlarına bakıldığında yağın büyük bir bölümünün araçlarda ve endüstriyel proseslerde kullanıldığı görülmektedir. PETDER (Petrol Sanayicileri Derneği) 2002 yılı istatistiki verilerine göre yağ tüketim miktarları tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1 2002 yılı Yağ Tüketim Miktarları (PETDER)

Kullanım Alanı	Tüketim Miktarı (ton)
Endüstriyel yağlar	95.000
Otomotiv sektörü	148.000
Diğer	30.000
Toplam	273.000

Yağ ve benzeri kirletici maddelerin sıklıkla kullanıldığı sektörlerde üstübü ve kontamine bez atıkları karşımıza çıkmaktadır. Üstübüler %100 pamuk ipliğinden oluşan, yüksek emme özelliğine sahip uzun lifli iplikler olarak tanımlanmaktadır. Üstübüler, özellikle yağ kullanımının yoğun olduğu; oto sanayi, kaplama atölyeleri gibi pek çok yerde bezlerle birlikte temizlik işleri ve de iş güvenliği için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu atıklar yüksek yağ içerikleri sebebiyle yönetmelikte tehlikeli atık kapsamına girmektedir.



Şekil 2.1 Temiz Üstübü örneği

Isıl değeri yüksek olan üstübü atıkları ve kontamine bez parçaları küçük ve orta işletmelerde yakılma yoluna gidilerek ısıl değerinden bu şekilde faydalanılabilmektedir. Beyaz eşya üretiminden otomotiv sanayiye kadar uzanan daha büyük ölçekli işletmelerde ise kontamine bez ve üstübü atıkları üretici ve çevre açısından büyük problemlere yol açmaktadır. Firmaların bu atıklara dair tehlikeli atık beyanlarında hatalar ve miktar hususunda büyük ölçüde eksiklikler olabilmekte bununla beraber atıkları bertaraf etmede yanlış tutumlar görülebilmektedir.

Üstübü atıkları ve kontamine bez parçaları Atık Yönetimi Esaslarına ilişkin Yönetmelik kapsamında irdelendiğinde 15 02 “Emiciler, Filtre Malzemeleri, Temizleme Bezleri ve Koruyucu Giysiler” ana başlığında, 15 02 02 “Tehlikeli maddelerle kirlenmiş emiciler, filtre malzemeleri (başka şekilde tanımlanmamış ise yağ filtreleri), temizleme bezleri, koruyucu giysiler” alt kodunda atık kod listesinde yer almaktadır.

Atık yağlar toprağa ve suya atılmamalıdır. Bulunduğu ortamı kirletir, ortamda yaşayan canlılara ziyan verir. Ekotoksik özelliğe sahiptir. Bu nedenle atık yağlarla kirlenmiş üstübü ve bez atıkları kapalı kaplarda biriktirilmeli, bu atıklar bilhassa sigara izmariti gibi etkilerden uzak tutulmalıdır.

3. TEHLİKELİ ATIKLAR

3.1.Tehlikeli Atık Tanımları

“Hangi atıklar tehlikeli atıktır?” sorusuna cevap verebilmemiz için öncelikle atık tanımının doğru yapılması gerekir. Atık; üretim ve kullanım faaliyetleri sonucu ortaya çıkan, insan ve çevre sağlığına zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesi sakıncalı olan her türlü maddedir.

Tehlikeli atık tanımının, dünyada ilk kez 1950 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde atığın gömülü olduğu alana yerleşim birimi kurulması ve ardından meydana gelen patlama ile çok sayıda insanın ölmesi sonucu açığa çıktığı bilinmektedir (Karataş ve Yasan., 2006).

Tehlikeli atıklar; çevresel olarak akut veya kronik zarar potansiyeline sahip, yanıcı, aşındırıcı, reaktif ve zehirli olabilen, kompozisyonu, içerdiği madde miktarları, fiziksel formları, çevrede dağılım-yayılımları ve kullanım şekilleri ile çevreye yine insan aktiviteleri ile giren ve bu nedenlerle konvansiyonel arıtma ve uzaklaştırma yöntemlerinden farklı olarak ve çevresel sistemin (ekosistemin) politik, sosyal ve ekonomik değerleri ile yönetilmeyi gerektiren özelleştirilmiş ve listelenerek saptanmış atıklardır (Talınlı ve ark., 2003).

Genel anlamıyla “Tehlikeli ve Zararlı Maddelerin Atıkları”, katı, sıvı veya gaz formda olan ; düşük dozlarda bile insanlar ve hayvanlar için öldürücü, insan ve diğer canlı formlar için toksik, kanserojen, mutajen ve teratojen etkiye sahip, düşük sıcaklıklarda alevlenebilme özelliği olan, patlayıcı, korozyif ve reaktif maddelerdir (Küçükgül, 2005).

Tehlikeli ve zararlı maddelerin bu etkilerinin azaltılması veya ortadan kaldırılması için onların geri dönüştürülebilir, tehlikeli olmayan formlara dönüştürülebilir ve depolanabilme özelliklerine göre ele alınması gerekir. Tehlikeli ve zararlı atıklar korozif, reaktif, yanabilir (tutuşabilen/patlayabilen), toksik kimyasal bileşenlerdir. Korozif olan tehlikeli ve zararlı atıklar çoğunlukla sıvı atıklardır ve pH değerleri 2.0–12.5 arasında değişir. Korozyonla çeliği yılda 6.35 mm aşındıran atıklar tehlikeli korozif atıklardır (Küçükgül, 2005).

Tehlikeli ve zararlı atıklar çoğunlukla reaktiftir ve patlama potansiyeli olan ya da atık işleme prosesi esnasında toksik gaz çıkışına neden olan atıklardır. Tehlikeli ve zararlı atıklar hakkında kesin bilgi yasal olarak düzenlenmiş yorumlar ile tanımlanır. Normalde kararsız, hava ve su ile önlenemez şekilde tepkimeye giren, su ile patlayıcı karışımlar meydana getiren, basınç altında veya ısıtıldıklarında patlayıcı olan atıklar yasal normlarda tehlikeli ve zararlı atıklar olarak tanımlanır. Canlılara, malzemelere, çevreye zarar verebilecek her türden maddeye “tehlikeli ve zararlı” madde adı verilir. Tehlikelilik ve zararlılık madde miktarına, temas edilen; zamana, türe, miktara ve diğer maddelerin varlığına göre yorumlanacak bir kavramdır.

3.2 Tehlikeli Atıkların Sınıflandırılması

Tehlikeli atıkların sınıflandırılmasında kullanılan başlıca yöntemleri şu şekilde sıralanabilir (<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/storage.htm>):

- Zararlı atık listeleri
- Kriterler
- Kaynak bazında sınıflandırma

▪ Zararlı atık Listeleri; Atıkların fiziksel ve kimyasal yapı, bileşim ve isimlerinin açık olarak belirtildiği içeren listeler ve zararlı atık olarak

kabul edilmeyen atıkların yine aynı şekilde nitelikleriyle belirtildiği dışta bırakan listeler olarak iki şekilde hazırlanabilir.

- Dışta bırakan liste; Bilinen atıkları listelemektedir. Herhangi bir zararlı atık bulunmaz. Ancak liste dışında kalanların tümünün zararlı atık olduğunu göstermez. Listesindeki atıkların zararlı olmadığını göstermesiyle yararlı olmasına rağmen zararlı atıkları tanımlayamaz.

- İçeren liste; Zararlı atıkların yasal olarak tanımlanmasında çok kullanılır. Bu listeler, belirli endüstrilerden kaynaklanan birtakım atıkları, özel bileşenli atıkları veya prosesleriyle tanımlanmış belirli atık akımlarını kapsar (<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/storage.htm>).

- Kriterler; Bir atık; atığın içerdiği maddeler, bu maddelerin konsantrasyonları, kimyasal aktiviteleri, atık içindeki fiziksel formları, potansiyel zararlı maddenin miktarı ve dağılım hızı, potansiyel zararlı maddenin girdiği çevredeki hareket tarzı ve dirençliliği, çevrenin potansiyel tehlikeli maddeye maruz kalması ve hassasiyeti, uygun ölçümlerin yapılabilirliği ve bunların maliyeti gibi kriterler nedeniyle zarar/tehlike potansiyeline sahipse zararlı atık olarak tanımlanabilir (<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/storage.htm>).

Atığın kompozisyonu; Atığın zarar potansiyelinin belirlenmesinden önce onu oluşturan bileşenlerin bilinmesi gerekir. Pratikte bunu belirlemek zor olabileceğinden genel kompozisyon verileri de yeterli olabilir.

Fiziksel form; Atığın fiziksel formu; katı, yarı katı, çamur veya sıvı şeklinde olabilir. Form, atığın kısa ve uzun süreli çevresel zarar potansiyeli ile ilişkili olduğu için önemlidir. Sıvı ve çamur formundaki atıklar, su kirlenmesi problemlerinde katı atıklardan daha etkilidir. Ancak asbest atıklarının solunum ile yarattığı zarar katı form olmasına karşın

daha hızlıdır. Partikül boyutu küçük olan maddenin zarar potansiyeli ise büyük boyutlu partiküllere göre daha fazladır.

Miktar; özel bir atığın arıtılması veya uzaklaştırılması daha büyük veya daha küçük miktarlarından farklı bir çözüm gerektirebilir. Bu nedenle zararlı atığın tanımlanabilmesi için miktar açısından da bazı tanımlamalar gerekebilir. Atığın çevreye giren toplam miktarının değerlendirilmesi de önemli olduğu için envanterler yapılmalıdır.

Akut zarar/tehlike; Atıktan kaynaklanabilecek olan ani zarar/tehlike ağız, solunum veya deri yoluyla ortaya çıkan zehirlilik, alevlenme derecesi, patlayıcılık, korozyon vb. terim veya parametrelerle temsil edilebilir. Buhar basıncı, kaynama noktası gibi fiziksel parametreler de belirlemede önemli olabilir. Reaktivite özelliği de göz önüne alınması gereken bir kriterdir.

Kronik zarar/tehlike; Atığın kronik zarar potansiyeli onun uzaklaştırma şekli ile çok yakından ilgilidir. Örneğin düzenli depolamada atık kimyasallarının çözünürlük, uçuculuk gibi özellikleri, atığın çevredeki hareketliliği ile ilgili olarak kronik zararlılığı tahmin etmeye yarar. Maddelerin çevredeki direnci için doğal parçalanma mekanizmaları (mikrobiyolojik, fotokimyasal, oksidatif-redüktif bozunma hızları) bilinmelidir.

- Kaynak bazında sınıflandırma ise, üretilen zararlı atığın miktar ve karakterinin belirli olduğu kaynaklar için kullanılabilir.

Zararlı atık kaynakları üretilen miktar yönünden küçük miktar zararlı atık yöneticileri ve büyük miktar zararlı atık üreticileri olarak ifade edilebilir. Kaynak açısından irdelendiğinde, kaynağı belirsiz atıklar (yaygın kaynak) ve kaynağı belli atıklar (noktasal kaynak) olarak ifade edilebilir. Ve ayrıca zararlı atık kaynakları; endüstriyel zararlı atık

kaynakları ve endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları şeklinde iki ana başlık altında da toplanabilir (<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/storage.htm>).

Atığı saptamanın en uygun yöntemi, listeleme yöntemidir. Zararlı atıklar listelenirken aynı zamanda atıkların sınıflandırması da yapılır. Dolayısıyla listeler atık kaynaklarına, atık özelliklerine veya atık türüne göre yapılmaktadır. Zararlı atık listeleri; F listeleri, K listeleri, P listeleri, U listeleri, Kaynağı belirsiz atık listeleri (F), Kaynağı belirli atık listeleri (K) olarak sıralanabilir (<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/storage.htm>). Tüm bunların dışında Tablo 3.1’de tehlikeli atıklar için mühendislik sınıflaması görülmektedir.

Tablo 3.1 Tehlikeli atıklar için mühendislik sınıflaması(Küçükgül, 2005)

Kategori	Karakteristik	Örnek
Sulu inorganik atıklar	Çoğunluğu su olmasına rağmen asidik/bazik ve/veya derişik tehlikeli inorganik çözeltileri içeren sıvı atıklar (örn. ağır metaller, siyanür vb.)	Galvanizlemeden gelen atık sülfirik asit Metal bitirme işlemlerinden gelen kostik çözeltileri Elektronik sanayinde kullanılan amonyaklı çözeltiler Elektro kaplama daldırma sıvıları Hidrometalurjiden gelen konsantreler
Sulu organik atıklar	Çoğunluğu su olmasına rağmen derişik Veya seyraltik tehlikeli organik çözeltileri içeren sıvı atıklar (örn. pestisitler)	Pestisit kaplarının yıkama suları Reaktör veya formülasyon tanklarının yıkamasuları
Organik sıvılar	Derişik veya seyreltik tehlikeli organik çözeltileri içeren sıvı atıklar	Kuru temizleme veya metal sektöründen gelen atık halojenler Damıtma kalıntıları
Yağlar	Petrol türevlerini içeren sıvı atıklar	İçten yanmalı motorların yağları Ağır iş makineleri ve türbinlerin yağları Makine üretiminde kullanılan torna ve kesme yağları Kirlenmiş fueloil
İnorganik çamurlar	Çamurlar, tozlar, katı ve akışkan olmayan tehlikeli inorganik maddeler	Atıksu arıtma tesisi çamurları Klor üretiminde kullanılan civalı hücre kalıntıları Demir-çelik sektöründe emisyon kontrolü amacıyla toplanan tozlar Koklaşma fırını atıkları Koklaşmada kullanılan kireç atıkları Krom işleyen metal sektörü talaş ve kalıntıları
Organik çamurlar	Katran, çamurlar, katılar, akışkan Olmayan organik tehlikeli atıklar	Boyama işlemi çamurları Katran ve boya üretim kalıntıları İlaç sanayi atık filtre kekleri Fenol distilasyonu kalıntıları Solvent atıkları ile kirlenmiş topraklar Yağ emülsiyonları ile kirlenen katılar

3.3 Tehlikeli Atık Miktarı ve Üretim Oranı

Dünyada tam olarak ne kadar bir tehlikeli atık üretildiği ve ne kadar tehlikeli atığın uluslararası ticarete konu oluşturduğunu ölçmek mümkün değildir (Dana, 2002). Bunun en önemli sebeplerinden biri tehlikeli atık tanımını üzerinde bir mutabakata varılamamış olmasıdır.

1970 ile 1980 yılları arasında dünyadaki yıllık tehlikeli atık miktarı 10 milyon tondan 35 milyon tona artmış bulunmaktadır. Uzun yıllardan beri birçok sanayi ülkesi, sanayi atıklarını gerekli önlem almadan toprağa boşaltmış ve bu sorumsuzca uygulama sonucunda, 1980 ve 1990'lı yıllarda, binlerce tehlikeli kimyasal çöplük, "zehir saçan" saatli bombaya dönüşmüştür. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Derneği 1979 yılında tehlikeli maddelerin depolandığı 50 binin üzerinde kimyasal çöplük bulunduğunu ve bunlardan sadece yüzde yedisinin kontrol altında olduğunu açıklamıştır (Capra, 1989). UNEP'e göre dünyada her yıl 300 ilâ 500 milyon ton tehlikeli atık üretilmektedir (Kruger, 2001).

Ülkemizde Çevre ve Orman Bakanlığına bağlı Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığınca yapılan 2009 yılı istatistiğine göre yıllık toplam işlenen tehlikeli atık miktarı 629.029 tondur. Bu miktarın 431.581 tonu geri kazanım, 35.063 tonu bertaraf, 139.228 tonu tesis içi, 21.288 tonu depo ve 2.773 tonu ise ihraç edilmiştir. Şekil 3.1'de Türkiye geneli tehlikeli atık dağılımı yüzdeleri görülmektedir (www.atikyönetimi.cevreorman.gov.tr).



Şekil 3.1 2009 yılı Tehlikeli Atık Dağılımı (www.atikyönetimi.cevreorman.gov.tr)

3.4 Tehlikeli Atıklar ve Ülkemizdeki Yasal Durum

Ülkemizde tehlikeli atıklar konusunda çıkarılan yönetmeliklere bakılacak olursa şöyle sıralanabilir:

• Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	14/03/2005 - 23/03/2005
• Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği	01/03/2005
• Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	14/03/1991 - 04/05/2005
• Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği	21/01/2004 - 27/01/2004
• Hafriyat Toprağı ve İnşaat Atıkları	18/03/2004 - 24/03/2004
• Atık pil ve Akümülatörlerin Kontrolü	31/08/2004 - 07/03/2005
• Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü	25/11/2006 - 25/11/2006
• Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği	31/05/2005 - 02/06/2005
• Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	22/07/2005 - 26/07/2005
• Ozon Tabakasını. İncelten Maddeler Yön.	23/05/2006 - 23/05/2006
• Poliklorlu Bifenil ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik	2007
• EEE'de Tehlikeli Maddelerin Azalt.m. Yön.	2008
• Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yön.	05/07/2008

3.5 Tehlikeli Atık Kirliliğinin Azaltılması

Atıkla mücadele genel olarak 4R ile tanımlanır ki bunlar:

- Reduction: Atıkların Azaltımı
- Reuse: Atıkların Tekrar Kullanımı
- Recovery: Atıkların Geri Kazanımı
- Recycle: Atıkların Geri Dönüşümü

Tehlikeli atık arıtımının zor ve bu konudaki çalışmaların çok yeni ve az olması, her konuda kesin sonuçlara ulaşılamaması gibi nedenlerden ötürü bu tip atıkların uygun bir sistemle yönetilmesi gerekmekte ve bu hususta atık minimizasyonu ve geri kazanım büyük önem taşımaktadır (Uçaroğlu, 2002).

Tehlikeli atık kirliliği problemi, atığı kaynağında indirgeme ve atık azaltımı ile önlenabilir. Atık minimizasyonu veya atığı kaynağında en aza indirgeme, en basit tanımıyla atığın üretim kaynağında mümkünse de atık üretilmeden önce en aza indirilmesi için alınan gerekli önlemler bütünüdür (Erten, 2009).

Atık azaltımı; kaynak kullanımını en aza düşürmek, atık ayrımı yapmak ve atık miktarını azaltmakla sağlanabilir (Küçükgül, 2005). Burada önemli olan üretimin her basamağında çıkabilecek tehlikeli atık azaltımının sağlanmasıdır.

Atık maddenin farklı bir endüstri alanında kullanılmak üzere farklı bir maddenin üretiminde işlenmesi, atık maddenin diğer atıkların tehlikelerini gidermede ya da kirlilikle mücadelede kullanılması gibi uygulamalar tehlikeli atıkların geri dönüşümü uygulamalarına örnektir. Örneğin atık haldeki kireç işlenerek atık asitleri nötrleştirmede kullanılabilir. Kimya ve petrol endüstrisinde katalizörler, hidrolik yağlamada kullanılan yağlar gibi bazı organik maddelerin büyük miktarı geri dönüştürülerek elde edilir (Küçükgül, 2005).

3.6 Tehlikeli Atıkları Arıtma Yöntemleri, Depolanması ve Termal Bertaraf Teknolojileri

Tehlikeli atıklar katı, sıvı, gaz veya bu fazların karışımı şeklinde bulunabilir. Tehlikeli atıkları arıtma yöntemlerini 3 ana başlık altında toplamak mümkündür:

- ◆ Fiziksel arıtma yöntemleri
- ◆ Kimyasal arıtma yöntemleri
- ◆ Biyolojik arıtma yöntemleri

3.6.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemlerinde hedeflenen, karışım halinde bulunan iki farklı fazın ayrılmasıdır. Tablo 3.2' de fiziksel arıtma yöntemleri ve uygulamaları görülmektedir.

Tablo 3.2 Fiziksel Arıtma Yöntemleri (Bayar, 2011)

Arıtma Prosesi	Uygulama
Adsorpsiyon	Zararlı atık bileşenlerini adsorplamak için aktif karbon kullanımı
Santrifüjleme	Akışkan karışımdaki bileşenlerden bir kısmının mekanik olarak santrifüjlenmesi
Diyaliz	Akışkan karışımlardan membran kullanılarak faz ayrılması
Elektrodiyaliz	Sulu atıklardan iyonların iyonik kuvvetlerle membran kullanılarak faz ayrılması
Elektroliz	Sulu atıklardan bileşenlerin katı faza ayrılması
Elektroforez	Sulu atıklardan yüklü partiküllerin bir elektriksel alan uygulanarak ayrılması
Filtrasyon	Sulu ve yarı çamur formundaki atıklarda katı-sıvı ayırımında mekanik olarak fazların ayrılması
Ultrafiltrasyon	Poröz bir membrandan iki çözünen madde içeren çözelti geçirilirken çözünelerden küçük moleküler boyutta olanın membrandan geçmesi diğerinin tutulması
Flotasyon	Atık çözeltideki askıda bileşenlerin basınçlı veya difüze hava baloncukları yardımıyla sıyırılması
Ters Osmoz	Bir çözeltiden belirli bileşenleri yarı geçirgen bir bariyerden geçirerek ayrı faza alma işlemi
Hava Sıyırması	Sıcaklık ve pH'a bağlı olarak çözeltide bulunan çözünmüş bazı maddeleri gaz fazına hava yardımıyla sıyırma
Buhar Sıyırma	Sıvı atık akımlarından organik bileşikleri ayırmak için kullanılan ayırma teknolojisi

3.6.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Atığın kimyasal özelliklerini değiştirecek veya atığın zehirlilik özelliklerini bozacak reaksiyonları kullanan yöntemlerdir. Tablo 3.3'de kimyasal arıtma prosesleri ve uygulamaları görülmektedir.

Tablo 3.3 Kimyasal Arıtma Prosesleri (Küçükgül, 2005)

Arıtma Prosesi	Uygulama
Nötralizasyon	Asidik ve bazik sıvıların korozif özelliklerinin en aza indirilmesi için nötralizasyon
Çöktürme	Çözünmüş ağır metal ya da tehlikeli inorganik kirleticilerin giderilmesi
Yükseltgenme/ İndirgenme	- Siyanür ya da organik kirleticilerin yükseltgenme ile parçalanması - İyonik bileşenlerin diğer arıtma proseslerine uyumlu hale getirilmesi ve daha az toksisite için bağlı yapıların değiştirilmesi - Çözünmüş ağır metallerin metalik formlarına indirgenmesi ve izleyen fiziksel işlemlerde çözültiden ayrılması
İyon değiştirme	Çözünmüş iyonik bileşenlerin giderilmesi
Stabilizasyon	Metal içeren çamurların çöktürme ile stabilize edilmesi

3.6.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtma; atıksu, yeraltısuyu, sızıntı suyu ve kirlenmiş topraktan tehlikeli atıkları uzaklaştırmak için kullanılan verimli proseslerden oluşur. Tablo 3.4'de biyolojik arıtma yöntemleri ve uygulamaları görülmektedir.

Tablo 3.4 Biyolojik Arıtma Yöntemleri (Bayar, 2011)

Arıtma Prosesi	Uygulama
Aktif Çamur	Oksijen varlığında biyokütle ile atıksuyun temas ettirilmesi işlemi, bu esnada biyokütlenin devamlı sirküle edilip bir taraftan da çamurun atılması
Havalandırılmalı Lagünler	Stabilizasyon havuzlarına yapay olarak havalandırma ilavesi yapımı
Anaerobik Bozundurma	Yüksek organik madde konsantrasyonlarına anaerobik koşullarda hidroliz ve fermantasyon adımları sonucu metan gazı oluşumu. Ancak Zararlı maddelerin inhibisyon etkilerinin araştırılması önemlidir.
Kompostlama	Organik atıkların aerobik olarak bozundurulması
Damlatılmalı Filtreler	Sıvı atıkların bir dolgu malzemesi içeren yatak üzerine spreyleneceği
Stabilizasyon Havuzları	Organik maddelerin aerobik ve anaerobik bozundurulmasını sağlayan geniş sığ havuzlar

3.6.4 Solidifikasyon/Stabilizasyon

Solidifikasyon/Stabilizasyon, kirletici atıkların fiziksel ve/veya kimyasal sabitleştirme yöntemleri kullanılarak daha az toksin madde içeren bir forma ya da daha iyi islenebilir bir forma dönüştürülmesi amacıyla kullanılan tekniklerdir. Bu amaçla çimento, uçucu kül, kireç ya da organik polimerler gibi bağlayıcı materyaller kullanılabilir (Küçükgül, 2005).

Stabilizasyon; atığı dönüştürerek ve tehlikeli bileşenleri bir form içinde tutarak, çevreye kirletici taşınımını minimize etmek, toksisite seviyesini azaltmak ve atığın tehlikeliliğini azaltmak için çeşitli kimyasal katkıların kullanıldığı bir prosestir (Uçaroğlu, 2002).

S/s arıtma yöntemleri genellikle ticari prosesler olup sıvı ya da yarı katı atıkların çevresel açıdan daha güvenli bir forma dönüştürülmesiyle

sonuçlanır. Ağır metal içeren çamurların kuru toprak ya da uçucu kül gibi kuru maddelerle karıştırılması örnek verilebilir. Eğer sorbent ve atık daha sonra su geçirmez, tek parça bloklar halinde birleştirilirse daha iyi sonuç verir (Küçükgül, 2005).

3.6.5. Tehlikeli Atıkların Depolanması

Atık, herhangi bir arıtıma uygun olmayabilir ya da bir arıtım aşamasından geçse bile çevresel olarak zararsız bir formda uzaklaştırılması gerekebilir.

Uzaklaştırma, atığın toprak içine veya üstüne yerleştirilmesidir. Uzaklaştırma tesisleri genellikle atığı tutmak ve zararlı kirleticilerin çevreye yayılmasını önlemek için tasarlanır. En yaygın zararlı atık uzaklaştırma seçeneği; düzenli depolama alanı, yüzey tutucu, atık yığını, arazide arıtma ünitesi veya enjeksiyon kuyusu gibi bir arazide uzaklaştırma ünitesi içine yerleştirmedir. Sıvı atıklar için en çok kullanılan uzaklaştırma yöntemi, yeraltı enjeksiyon kuyularıdır. Ancak yeraltı suyuna potansiyel etkileri dikkate alınmalıdır (<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/storage.htm>).

Düzenli depolama, dünya'da en yaygın kullanılan atık uzaklaştırma yöntemidir. Bu yöntem tehlikeli atıkları kimyasal olarak zararsız hale getirmese de, tehlikeli atıkların çevreden izole edilmesini sağlamaktadır. Her zaman için yakma ve geri kazanma tesislerinden arta kalan atıkların bu yöntemle bertarafı gereklidir (Bayar, 2011).

3.6.6 Termal Bertaraf Teknolojileri

Tehlikeli atıkların termal bertarafı, genel atık bertaraf amaçlarına ulaşmak için kullanılan bir yöntemdir. Reaktif, yanabilir bir maddeyi daha düşük hacimli küle dönüştürürken aynı zamanda atıktan ısı elde edilebilir. Bu yol ile uçucu, toksik bileşikler ve patojenler yok edilebilir. Ancak bazı

durumlarda termal teknolojiler daha tehlikeli yan ürünler oluşturabilir. Uygun kontrol yöntemlerinin kullanılması bu açıdan son derece önemlidir (Küçükgül, 2005).

Termal bertaraf teknolojileri; yakma (insinerasyon), gazlaştırma ve piroliz olarak alt gruplara ayrılmaktadır (Tezçakar, 2008). Tablo 3.5'de termal bertaraf yöntemleri, tipik reaksiyon koşulları ve ürünler görülmektedir.

Tablo 3.5 Termal Bertaraf Yöntemleri, Tipik Reaksiyon Koşulları ve Ürünler (BAT, 2006)

	Yakma	Piroliz	Gazifikasyon
Reaksiyon sıcaklığı (C)	800 - 1450	250 - 700	500 - 1600
Yanma Odası Basıncı (bar)	1	1	1 - 45
Ortam	Hava	İnert - Azot	O ₂ , H ₂ O
Stokiyometrik Hava Oranı	> 1	0	< 1
Gaz Halindeki Ürünler	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂	H ₂ , CO, H ₂ O, N ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, N ₂
Katı Haldeki Ürünler	Kül, Cüruf	Kül, Kömür	Cüruf, Kül
Sıvı Haldeki Ürünler		Piroliz Yağı, su	

3.6.6.1 Yakma

Tehlikeli atıkların termal bertaraf teknolojileri içerisinde en yaygın kullanılanı yakma teknolojisidir. Zor atıkların işlenmesi amacıyla 1930' lu yıllardan beri atığı yakma ile parçalama işlemi birçok ülkede yaygın olarak uygulanmaktadır (Küçükgül, 2005)

Atıktan enerji olarak ifade edilen (WtE) daha modern bir uygulama, oksijenli yakma/insinerasyon ise enerji geri kazanımının bir kombinasyonudur. Aslında, birçok insineratör bir çeşit enerji geri

kazanımını bünyesinde barındırır ve sadece elektrik üretimi durumunda, genelde %20' yi geçen verim (yakıtın düşük kalorifik değerine göre) ve bazı özel durumlarda %25' ten fazla verim elde edilmiştir (Morris and Waldheim, 1998).

Atığın ön işlem görüp görmemesine göre insinerasyon teknolojileri ikiye ayrılabilir. Kütlesel yakmada çok az ön işleme ihtiyaç duyulsa da, yanma ısını hapseden yanmayan materyallerden dolayı düşük verim elde edilir. Diğer taraftan, akışkan yataklı yanma fırını veya döner tambur fırın kullanan tesislerde, önemli miktarda ön-işleme ihtiyaç vardır (GLA, 2008). Ön işlemin tesisin işletme maliyetine ek bir yük getirdiği de bilinen bir gerçektir. Ön-işlemin ardından ikinci basamak ise yanmadır (Boyle, 2004). Yanma; oksijen varlığında 850 °C' nin üzerinde ısı uygulanarak, atığın CO₂, H₂O ve %30'luk bir kısmının da metal, taş gibi hiç yanmayan katı halde kalan ve taban külü olarak bilinen malzemelere dönüşmesidir (DEFRA, 2007a). Tablo 3.6'da ise yanabilen atıkların önemli özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.6 Yanabilen atıkların önemli özellikleri (Küçükgül, 2005)

Nitelikler	Önemi
Morfoloji, yoğunluk, reoloji	Besleme karakteristiği
Isıl değeri	Yanma fırınındaki enerji balansı, ilave yakıt ihtiyacı
Karbon, hidrojen, oksijen ve su miktarı	Isıl değeri, yanabilirliği
Halojenli organikler	İmhaları yüksek ısı gerektirir, halojen ürün emisyonları (HCl)
Organik azot, fosfor ve kükürt içeriği	Kükürt, azot ve fosfor oksit emisyonları
Kül	Yanmayan kalıntıların zararı ve miktarı
Ağır metalleri de içeren tehlikeli iz elementler	İnsinerasyon sırasında ilave ve kalıntı külden oluşan ağır metaller ve diğer toksik elementlerden açığa çıkan tehlike
Tuzlar	Kül karakterizasyonunun, özellikle sodyumun insineratörün yanmaz iç kaplamasına zarar vermesi

3.6.6.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma genel olarak karbon içeren katı veya sıvı bir malzemenin bir gazlaştırma ajanı ile yanabilir gaz ürünlere termokimyasal dönüşümüdür (Belgiorno, et al., 2002). Gazlaştırma prosesi biyokütlenin kurutulması ile başlar, daha sonra yakıtın nemi uzaklaştırılır ve buhara dönüştürülür (Demirbaş, 2002). Birçok biyokütle kaynağı gazlaştırmaya uygun olmasına rağmen, ideal olarak hammaddenin nem içeriği %5-35 aralığında olmalıdır.

Katı yakıt gazlaştırma, özellikle başta kömür, linyit, biyokütle ve katı atıklar olmak üzere tüm katı yakıtları katı halden gaz haline dönüştüren temiz enerji dönüşüm prosesidir. Hava ve/veya oksijen

kontrollü olarak sisteme verilir, böylece redüksiyon koşullarının kalıcılığı sağlanır. Gazlaştırma vakumlu, atmosferik ve basınçlı ortamda, gazlaştırıcı içinde gerçekleştirilir ve ürün CO and H₂ karışımından oluşan ve singaz olarak adlandırılan gazdır. Çıkan gaz temizlenir ve yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta oksijen veya hava ile yakılarak enerji üretilir veya metanol, amonyak, gübre gibi kimyasal maddelerle, benzin, dizel gibi sıvı yakıtların üretiminde kullanılır (Tolay ve ark., 2008).

Gazlaştırma işlemi sonucu çıkan karbonca zengin sentetik gaz; CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, iz miktarda ağır hidrokarbonlar, küçük karbon granülleri, kül ve katran gibi çeşitli kirlilikler içerir (OECD, 2005). Üretilen gazlar genelde elektrik üretimi ve doğrudan ısıtma için yakıt gazı olarak kullanılmaktadır (Tezçakar, 2008).

3.6.6.3 Piroliz

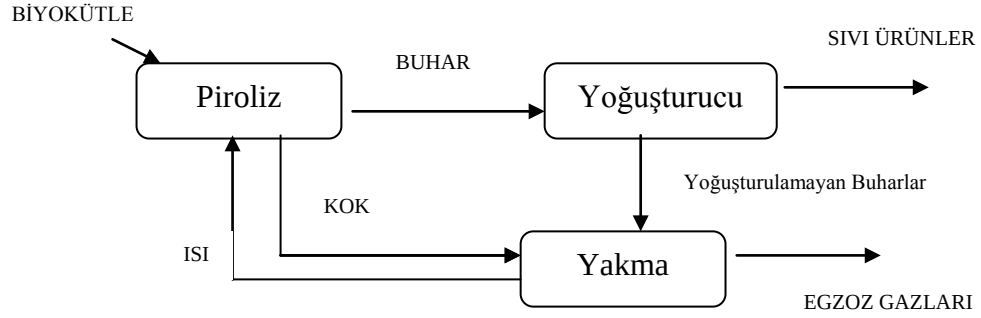
Piroliz en genel ifadeyle ortamda inert, indirgen veya yükseltgen bir gaz olmaksızın gerçekleştirilen ısı bozundurma manasına gelmektedir. Bu tanıımı biraz daha açacak olursak; piroliz organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere ayrılması işlemidir.

Pirolizde teorik olarak gerekli olan ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır (<http://www.iukmk.org/dokumanlar/piroliz-dokuman-432.html>).

Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısı olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere (CH₄, H₂, CO, CO₂ vb.) dönüştürülmesi işlemidir (Bridgwater, 2003).

Biyokütleden alternatif yakıt elde edilmesinde ısı bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntem pirolizdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz ya da havasız bir ortamda, yüksek sıcaklıklara

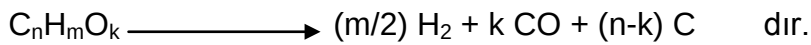
kadar ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısı parçalanma” olarak tanımlanabilir. Piroliz sırasında hidrojen bakımından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır (Demirbaş, 2004).



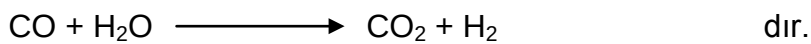
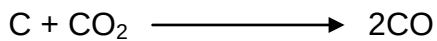
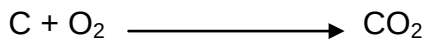
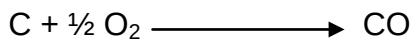
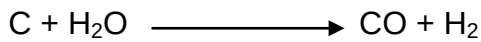
Şekil 3.2 Piroliz Aşamaları

Katı atıkların pirolizi esnasında seri ve paralel olmak üzere çok çeşitli ve oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu tepkimeler biyokütlenin ara ürünlere ayrılması olarak da ifade edilebilir. Piroliz temel reaksiyonu ve kısmi reaksiyonlar şunlardır (Iwasaki, 2003).

Temel piroliz reaksiyonu,



Kısmi reaksiyonlar,



Esasen yavaş ve hızlı piroliz olmak üzere ikiye ayrılan piroliz teknikleri şunlardır (Bridgwater and Grassi, 1991):

- * Yavaş ısıtma hızında gerçekleşen piroliz
- * Hızlı ısıtma hızında gerçekleşen piroliz (ultra hızlı, flaş)
- * Vakum pirolizi
- * Metanopiroliz
- * Hidropiroliz

3.6.6.3.1 Piroliz Teknikleri

3.6.6.3.1.1 Yavaş Piroliz

Oksijensiz ya da havasız ortamda, atmosferik basınçta biyokütlenin yapısındaki organik bileşiklerin en fazla 400-450 °C'ye kadar ısıtılmasını ifade eder. Daha çok kok kömürü üretiminde kullanılmaktadır (Klas, 1998). Yavaş ısıtma hızında ve düşük sıcaklıkta yüksek verimde kok elde edilirken yüksek sıcaklık ve daha uzun alıkonma süresinde ise gaz ürünü verimi artmaktadır (Akgün ve ark., 2004).

Yavaş piroliz, kömürün pirolizinde uzun yıllardır uygulanan klasik bir yöntemdir. Metalürjide, özellikle çelik endüstrisinde gerekli olan kokun üretiminde uygulanan karbonizasyon işlemi yavaş pirolizin en bilinen, tipik bir örneğidir. Sıcaklık ve süre yavaş pirolizde en önemli parametrelerdir (Tiftik, 2006).

3.6.6.3.1.2 Hızlı Piroliz

Yüksek sıcaklıklarda çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen piroliz teknolojisi daha çok hızlı pirolizdir. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması minimuma indirilir. Kuru biyokütlenin ağırlaştıkça % 75'i kadar sıvı ürün verimi elde edilir. Katı ürün verimi çok azdır. Gaz ürün orta ısı değerlidir. Oluşan sıvı ürün ise

organik bileşiklerin homojen bir karışımıdır. Hızlı piroliz, piroliz sıcaklığına bağlı olarak (650-1000 °C) flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir (Bridgwater, et al., 2002).

3.6.6.3.1.3 Vakum Pirolizi

Vakum pirolizi genellikle 450 °C'de ve 15 kPa basınç altında gerçekleştirilir. Mekanik olarak karmaşık olup taşıyıcı gaza gereksinim duymaz. Sıvı ürün verimi kuru biyokütle ağırlığının %35-50 'si olarak hızlı pirolizden daha düşük, yavaş pirolizden ise daha yüksektir (Bridgwater, 2003). Tablo 3.7' de bazı piroliz teknolojilerinde kullanılan hammadde ve oluşan ürün özelliklerine dair bazı sayısal veriler karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.7 Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri (Bridgwater, 1990)

	Flash Piroliz (Düşük sıcaklık)	Flash Piroliz (Yüksek sıcaklık)	Yavaş Piroliz
Hammadde			
Partikül Boyutu	Küçük	Küçük	Orta
Nem	Çok düşük	Çok düşük	Düşük
Parametreler			
Sıcaklık (C)	450-600	650-900	500-600
Basınç (bar)	1	0,1-1	1
Beslenme Hızı (t/h)	0,05	0,02	5
Ürünler (Kuru Temel, % Ağırlıkça)			
GAZ	< 30	< 70	< 40
Isıl Değeri (MJ/Nm ³)	10-20	10-20	5-10
SIVI	< 80	< 20	< 30
Isıl Değeri (MJ/kg)	23	23	23
KATI	< 15	< 20	< 30
Isıl Değeri (MJ/kg)	30	30	30

3.6.6.3.2. Piroliz Ürünleri

Piroliz sonucu oluşan ürünleri; birincil ürünler ve ikincil ürünler olarak iki başlık altında toplamak mümkündür.

3.6.6.3.2.1 Birincil Ürünler

Piroliz işlemi sonucu oluşan birincil ürünler; katı, sıvı ve gaz ürünlerdir.

Piroliz sonucu oluşan sıvı ürün bileşimi hidrokarbonların kompleks bir bileşimidir. Sıvı ürün; su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran olarak tarif edilen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikleri içerir. Sıvı ürünün karmaşık yapısı ligninin bozulması, fenolik bileşiklerin oluşması ve bunların karşılıklı etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Piroliz sıvı ürünü; piroliz sıvısı, yağ, bio-yağ veya tar olarak da adlandırılabilir (Bridgwater and Cottam, 1992).

Piroliz sıvısının görünümü genellikle koyu renktedir. Kullanılan hammadde ve piroliz teknolojisine bağlı olarak siyah, koyu kahve hatta yeşil olabilir. Piroliz sıvısında bulunan su ise, sıvı ürünün kalorifik değerini etkilediği ve viskozitesini düşürdüğü, pH'nı ve saflaştırma işlemlerini etkilediği için önemli etkiye sahiptir (Bridgwater and Cottam, 1992; Bridgwater and Bridge, 1991; Esnouf, 1990). Tablo da piroliz sonunda elde edilen birincil sıvı ürün ve diğer yakıtların özellikleri görülmektedir.

Tablo 3.8 Piroliz sıvıları ile geleneksel yakıtların özelliklerinin karşılaştırılması (Bridgwater et al., 2002)

Özellikleri	Piroliz Sıvısı	Dizel	Ağır Fuel Oil
Yoğunluk (kg/m ³ ; 15°C)	1220	854	963
Bileşimi (% ağırlıkça)			
C	48,5	86,3	86,1
H	6,4	12,8	11,8
O	42,5	-	-
S	-	0,9	2,1
Viskozite (cSt; 50°C)	13	0,9	2,1
Alevlenme noktası (°C)	66	70	100
Akma noktası (°C)	-27	-20	21
Kül (% ağırlıkça)	0,13	<0,01	0,03
Kükürt (% ağırlıkça)	0	0,15	2,5
Su içeriği (% ağırlıkça)	20,5	0,1	0,1
Alt ısı değeri (MJ/kg)	17,5	42,9	40,7
Asitlik (pH)	3	-	-

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürün, char, kok veya odun kömürü olarak da adlandırılabilir. Gözenekli bir yapıya sahiptir, aktif karbon olarak kullanılmaya elverişlidir. Char; inorganik maddeleri, organik bileşiklerin ısı bozunmasından elde edilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik materyalleri içermektedir. Char'ın kimyasal bileşimi büyük ölçüde piroliz koşullarına bağlıdır. Char'ın ısı değeri linyit ve kokun ısı değerine yakındır (Yaman, 2004).

Piroliz sonucu elde edilen gaz ürün, kompleks ısı parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H₂, CO gibi) içerir. Bileşim olarak H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O ve organik bileşimlerinin buharlarından oluşur (Şimşek, 2006).

3.6.6.3.2.2 İkincil ürünler

Piroliz sonucu oluşan ikincil ürünler; birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi

kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Tablo 3.10' da ikincil ürün ve saflaştırma teknolojileri verilmiştir (Bridgwater and Bridge, 1991).

Tablo 3.9 İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri (Bridgwater and Bridge, 1991)

İkincil Ürün	Isıl Süreç	Saflaştırma Teknolojileri
Hidrokarbon yakıtları Dizel Fuel-oil	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + arıtma Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Mobil yöntemi ile benzine dönüşüm Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + MOGD Hidrojenle zenginleştirme + arıtma MOGD Kararlı hale getirme Kararlı hale getirme
Oksijenli yakıtlar Metanol Yakıt alkolü	Gazlaştırma Gazlaştırma	Sentez Sentez
Güç	Piroliz Gazlaştırma Yanma	Türbin Motor, türbin veya rankine çevrimi Rankine çevrimi
Kimyasal maddeler Hidrojen Amonyak Özel kimyasallar	Gazlaştırma Gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Dönüşüm Sentez Özütleme veya dönüşüm Özütleme veya dönüşüm

3.6.6.3.3 Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz sonucu oluşan ürünlerin verimleri; reaktör tipi, kullanılan hammadde ve hammaddeye uygulanan ön hazırlık işlemleri, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, alıkonulma zamanı, basınç, taşıyıcı gaz ortamı, katalizör kullanımı gibi pek çok parametreye bağlıdır (Akgün ve ark., 2004).

4. MATERYAL METOT

4.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri ve Numunenin Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan kontamine üstübü ve bez atıkları, entegre bir tesisin kesme atölyesinden temin edilmiştir. Atölyeden çıkan bu atıklar, üstübü ve bez parçalarının yağ ve benzeri maddelerle kirlenmesi sonucu oluşmaktadırlar. Tesiste çıkan bu atıklar yıllık 5000 kg'dır. Kontamine üstübü ve bez parçaları tesis dışında bir katı atık firmasında geri kazanıma gönderilmektedir.

4.1.2. Numunenin Yağ İçeriğinin İncelenmesi

Deneylerde kullanılan kontamine üstübü ve bez atıklarında bulunan yağ; yüksek performanslı, düşük viskoziteli saf kesme yağıdır. Laboratuvar koşullarında kontamine üstübü ve bez parçalarının hekzanla muamelesi sonucu yağ içerikleri belirlenmiştir.

50 gr üstübü atığı tartılarak beher içerisinde 3 kez hekzanla muamele edilmiş ve oluşan yağ-hekzan karışımı üstübü parçalarından ayrıştırılarak üstübü numunesi etüvde 105 °C'de 2 saat kurumaya bırakılmıştır. Üstübü numunesinin kurutulduktan sonra 13,48 gr olarak tartılmıştır. Bu şekilde ağırlık kaybından numunenin yağ içeriği %73 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1 Yağı alınmış üstübü

Piroliz deneylerinde kullanılan kontamine bez parçaları atıkları, atığın tamamen homojenize olması amacıyla aynı boyutlarda küçük parçalar halinde kesilmesi sağlanmıştır. Kontamine üstübü atıkları ise yapısı itibariyle bu uygulamaya gerek görülmemiştir.



Şekil 4.2 Kontamine üstübü numunesi



Şekil 4.3 Kontamine bez numunesi

4.1.3. Numunenin Kalorifik Değeri

Deneyler için kullanılan kontamine bez atıkları, deneylere başlamadan önce; daha önceden kalibrasyonu yapılmış IKA C 200 model kalorimetre cihazında 0,3290 gram numune tartılarak cihaza yerleştirilmiş ve cihazdan 8 dakika süren ölçüm sonucu kontamine bez atığının kalorifik değeri 6456 cal/gr olarak okunmuştur. Aynı şekilde 0,3460 gram tartılan kontamine üstübü atığının kalorifik değeri ise 7230 cal/gr olarak bulunmuştur. Şekil 4.4'de kullanılan kalorimetre cihazı görülmektedir.



Şekil 4.4 IKA C 200 Kalorimetre cihazı

4.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada deneylerin bir kısmı katalizörlü olarak yürütülmüştür. Kullanılan katalizör, Na_2CO_3 'tür.

4.3. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

4.3.1. Piroliz Ünitesi

Tez çalışmasında kullanılan piroliz ünitesi paslanmaz çelikten yapılmış olup 12.25 lt hacminde ve silindir şeklindedir. Üzerine sıcaklığı ölçebilmek için maksimum 600 °C' yi gösteren bir termometre ve basıncı takip edebilmek için ise 15 bara kadar çalışabilen bir barometre monte edilmiştir. Üniteye üç ayrı çıkış vanası mevcuttur. Sızdırmazlığı sağlayabilmek için ünitenin ağzı dairesel bir contayla sarılır ve contanın

üzeri de metal kapakla sıkıca kapatılması sağlanmıştır. Şekil 4.5'te tez çalışmasında kullanılan piroliz ünitesi gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Piroliz ünitesi

Isıtma sanayi tüpü ile gerçekleştirilmiştir. Isı kaybını en aza indirmek için ocağın etrafı ceket görevi gören metal bir levha ile sarılmıştır. Bu metal ceketin sıcaklık kaybını büyük ölçüde en aza indirgediği yapılan denemelerle görülmüştür.

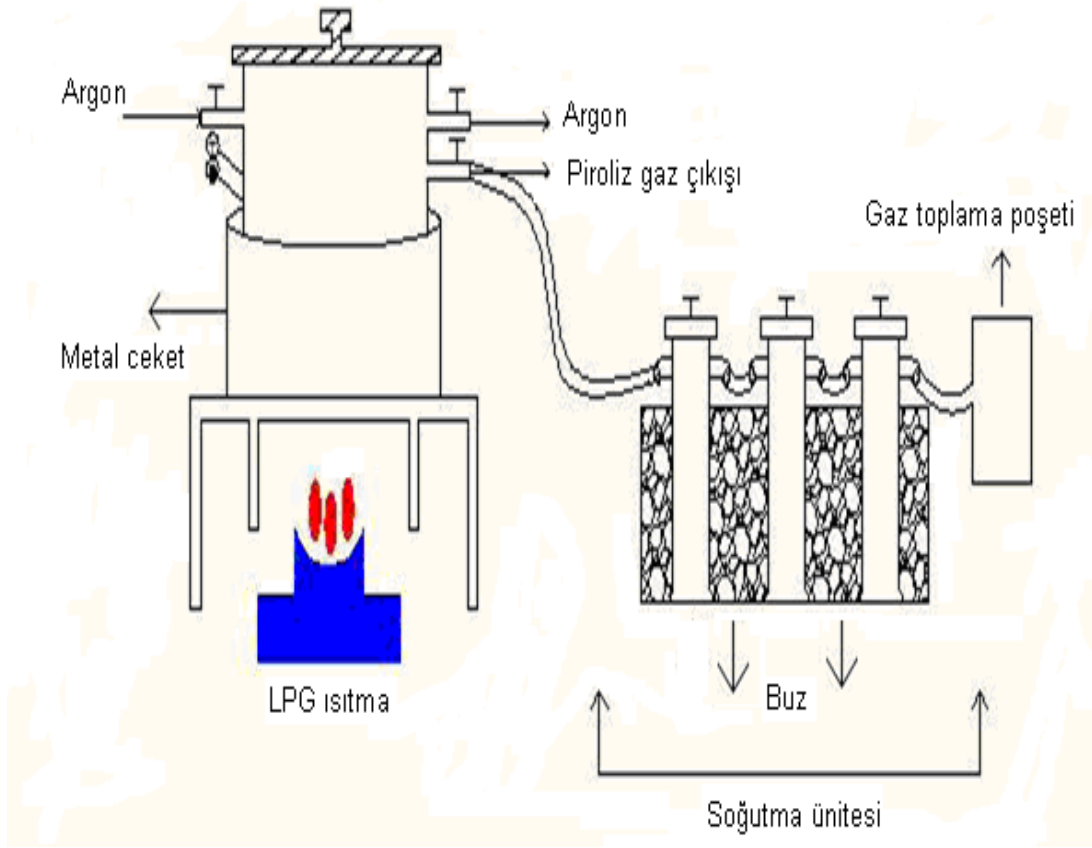
4.3.2. Soğutma Düzenegi

Soğutma ünitesi geniş bir leğenin içerisine konulan buzlarla oluşturulmuştur. Buz parçalarının, piroliz sıvı ürününün toplandığı 250 ml NS 29/32 Boro 3.3 özellikli gaz yıkama şişelerinin bağlantı noktalarına kadar tamamıyla örtmesi sağlanmıştır. Bazı deneylerde reaktörden ilk çıkış borusu üzerine de poşetler konarak şok soğutma ile gazın

sıvılaştırılması işlemine hız kazandırılmıştır. Sıvılaştırılamayan gazlar ise son olarak gaz toplama poşetlerinde toplanmıştır (Şekil 4.5).

4.4. Deneysel Çalışmalar Ve Numunenin Pirolizi

Deneysel çalışmalarda kontamine üstübu ve bez atıklarının ayrı ayrı pirolizi yapılmıştır. Numuneler yağ içerikleri dışında kuru numunelerdir. Kontamine bezle yapılan deneylerde bez parçaları eşit uzunluk ve boylarda olacak şekilde kesildikten sonra pirolizi yapılmıştır. Yapılan her deneyde numune miktarı 100 gr olarak alınmıştır. Numune piroliz ünitesinin içersine koyulup sızdırmazlık tamamen sağlandıktan sonra oksijensiz ortamı sağlamak amacıyla üniteden argon gazı geçirilmiştir. Daha sonra sanayi tüpü olan LPG ile ısıtma işlemi de sağlanıp piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 5 °C/dk ısıtma hızında deneyler yapılmıştır. Daha yüksek verim alabilmek amacıyla ısıtma hızı 10 °C/dk olarak denenmiştir. Ancak ısıtma hızı artışıyla beraber basınç artışı çok hızlı olmuş buna bağlı olarak fraksiyon işleminin verimini etkilediği görülmüştür. Literatürde yapılan bazı çalışmalar incelenerek ısıtma hızı 7 °C/dk olarak seçilmiştir. Şekil 4.6' da piroliz düzeneğinin şematize edilmiş hali görülmektedir.



Şekil 4.6 Deneylerde kullanılan piroliz düzeneği şematik görünüm

Yapılan piroliz deneyleri 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmaları irdelenerek bu sıcaklık değerleri sonuçlarının karşılaştırmalı olması açısından seçilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda genellikle optimum sıcaklık aralığının 500-600 °C dolaylarında bulunduğu görülmüştür. Bu çalışmada ayrıca katalizör kullanımının özellikle piroliz sıvı ürün oluşumu üzerine olan etkisini gözlemlemek amacıyla deneyler katalizörlü ve katalizörsüz olarak yürütülmüştür. Başlangıçta Na₂CO₃, CaCO₃ ve ZnCl₂ olmak üzere üç farklı katalizörle deneme yapılmış ancak deneylerin bütününde Na₂CO₃ katalizörü kullanımı tercih edilmiştir.

Deneylerde normal piroliz ortamı kullanılmıştır. Elde edilen sıvı ürün GC-MS cihazında incelenmiştir.

Piroliz ünitesinin başlangıç sıcaklığı 30 °C'dir ve her bir denemede, bu sıcaklıktan son sıcaklığa kadar ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Katı, sıvı ve gaz ürünler reaktör soğuduktan sonra toplanmıştır.

Yapılan piroliz işlemi sonrası oluşan toplanan piroliz sıvısı su ve organik kimyasallardan oluşmakla birlikte genellikle sulu faz ve katran olmak üzere iki fazdan oluşur. Sulu faz oksijenli alifatik ve aromatik bileşiklerin kompleks karışımları şeklindedir. Katran fazı ise, orta boyutlu karbonhidratlar, fenoller, aromatikler, aldehytler ve bunların kondenzasyon ürünleri şeklindeki yüksek molekül ağırlıklı ürünleri içerir.

Reaktör tamamıyla soğuduktan sonra reaktör açılıp katı ürün (kok) verimi, kalan katı miktarı tartılarak; sıvı ürün verimi gaz yıkama şişelerinde toplanan sulu faz katrandan süzülerek tartım işlemi yapılarak bulunur. Gaz ürünler ise gaz toplama poşetlerinde toplanılmıştır. Gaz ürün verimi ise kütle denkleğinden yola çıkılarak hesaplanmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Sıcaklığın Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Bu bölümde, deneyler normal piroliz ortamında, 7 °C/dakika ısıtma hızında ve sıcaklığın piroliz ürün verimlerine nasıl bir etkisinin olduğunu incelemek için 400, 500 ve 600 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyler kontamine üstübü ve bez atıkları için ayrı ayrı yapılmıştır. Sonuçlar tablolarla ifade edilmiştir.

Tablo 5.1'de 400 °C'de kontamine üstübü ve bez atıkları için yapılan piroliz sonucu ürün verimleri görülmektedir. Isıtma hızı 7 °C/dk 'dır. Reaksiyon süresi 1 saattir. Numune miktarı 100 gr'dır. Katalizör kullanılmamıştır.

Tablo 5.1 400 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri

Numune	Sıvı Ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
Kontamine Bez	46,00	20,60	33,40	79,40
Yağlı üstübü	47,90	22,30	29,80	77,70

Tablo 5.2'de 500 °C'de kontamine üstübü ve bez atıkları için yapılan piroliz sonucu ürün verimleri görülmektedir. Isıtma hızı 7 °C/dk 'dır. Numune miktarı 100 gr'dır. Reaksiyon süresi 1 saattir. Katalizör kullanılmamıştır.

Tablo 5.2 500 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri

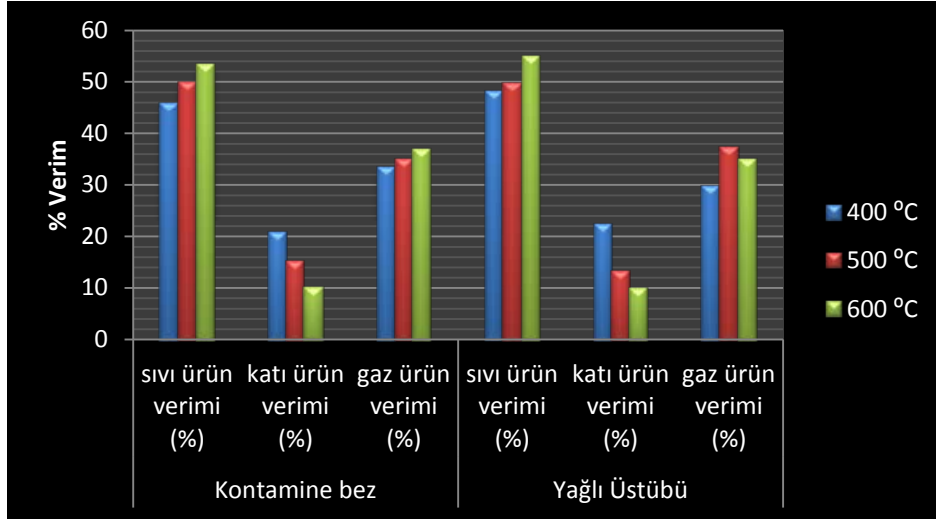
Numune	Sıvı Ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
Kontamine Bez	49,77	15,23	35,00	84,77
Yağlı üstübü	49,57	13,40	37,03	86,60

Tablo 5.3'de 600 °C'de kontamine üstübü ve bez atıkları için yapılan piroliz sonucu ürün verimleri görülmektedir. Isıtma hızı 7 °C/dk 'dır. Numune miktarı 100 gr'dır. Reaksiyon süresi 1 saattir. Katalizör kullanılmamıştır.

Tablo 5.3 600 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri

Numune	Sıvı Ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
Kontamine Bez	53,20	10,00	36,80	90,00
Yağlı üstübü	55,00	9,97	35,03	90,03

Şekil 5.1'de sıcaklığa bağlı olarak piroliz ürün verimleri grafik halinde gösterilmiştir. Deneylerde kontamine üstübü ve bez atıkları kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucu birbirine benzer verimler elde edilmiştir. En yüksek piroliz dönüşümü 600 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine de bu sıcaklıkta erişilmiştir. Buradan da görülmektedir ki sıcaklık artışına bağlı olarak sıvı ürün verimi artmıştır. Yapılan deneyler için optimum sıcaklığın 600 °C olduğu görülmüştür.



Şekil 5.1 400, 500, ve 600 °C'de kontamine üstübü ve bez atıklarının piroliz deney sonuçları

5.2. Katalizörün Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Bu bölümde, deneyler normal piroliz ortamında, 400, 500 ve 600 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, katalizör ilavesinin özellikle sıvı ürün verimi üzerine etkisinin araştırılması amacıyla Na_2CO_3 katalizörü kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 5.4'de 400 °C'de kontamine üstübü ve bez atıkları için yapılan piroliz sonucu ürün verimleri görülmektedir. Isıtma hızı 7 °C/dk 'dır. Reaksiyon süresi 1 saattir. Numune miktarı 100 gr'dır. 10 gr Na_2CO_3 katalizörü kullanılmıştır.

Tablo 5.4 400 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri

Numune	Sıvı Ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
Kontamine Bez	30,00	19,96	50,00	80,04
Yağlı üstübü	32,20	19,24	48,56	80,76

Tablo 5.5'de 500 °C'de kontamine üstübü ve bez atıkları için yapılan piroliz sonucu ürün verimleri görülmektedir. Isıtma hızı 7 °C/dk 'dır. Reaksiyon süresi 1 saattir. Numune miktarı 100 gr'dır. 10 gr Na₂CO₃ katalizörü kullanılmıştır.

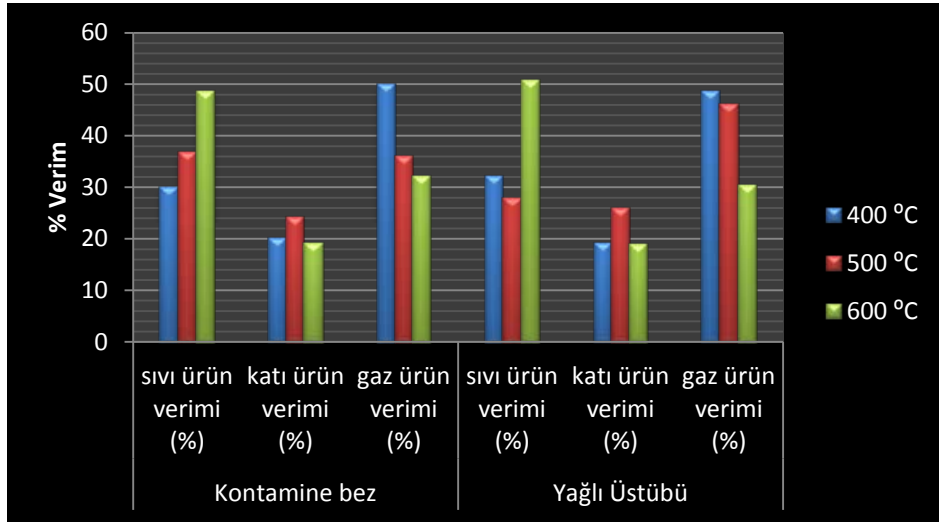
Tablo 5.5 500 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri

Numune	Sıvı Ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
Kontamine Bez	37,00	24,10	35,90	75,90
Yağlı üstübü	38,90	25,88	35,22	74,12

Tablo 5.6'da 600 °C'de kontamine üstübü ve bez atıkları için yapılan piroliz sonucu ürün verimleri görülmektedir. Isıtma hızı 7 °C/dk 'dır. Reaksiyon süresi 1 saattir. Numune miktarı 100 gr'dır. 10 gr Na₂CO₃ katalizörü kullanılmıştır.

Tablo 5.6 600 °C sıcaklıkta yapılan piroliz ve ürün verimleri

Numune	Sıvı Ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
Kontamine Bez	48,76	19,01	32,23	80,99
Yağlı üstübü	50,84	18,74	30,42	81,26



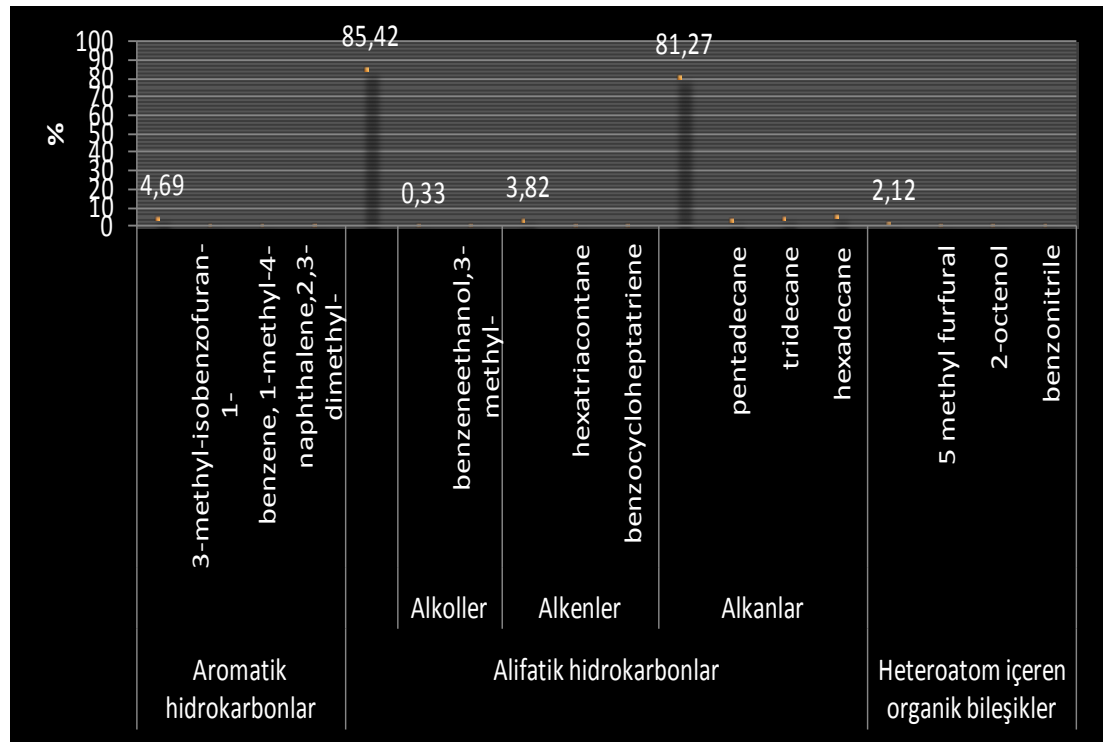
Şekil 5.2 400, 500, ve 600 °C'de kontamine üstübü ve bez atıklarının katalizörlü piroliz deney sonuçları

Sonuçlar incelendiğinde katalizör kullanımının katı, sıvı ve gaz ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. 600 °C'de kontamine bez ile katalizörsüz olarak yapılan piroliz deneyinde sıvı ürün verimi %53,20 iken, aynı deney katalizörlü olarak gerçekleştirildiğinde sıvı ürün verimi %48,76 olarak bulunmuştur. Buradan katalizör kullanımının sıvı ürün verimine olumsuz etki yaptığı görülmüştür. Karşılaştırılan bu iki deneyde katı ürün verimi, deney katalizörsüz olarak yapıldığında %10,00; katalizörlü olarak yapıldığında ise %19,01 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla kalan katı yani kok miktarında artış gözlemlenmiştir. Gaz ürün

verimi ise, katalizörsüz olarak yapılan deney sonucu %36,80 bulunurken katalizörlü olarak yapılan deney sonucu %32,23 olarak bulunmuştur. Gaz ürün veriminde de bir azalış söz konusudur.

5.3. Piroliz Sıvısının Kimyasal Bileşimi

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün analizi 6890N Agilent GC-MS cihazında yapılmıştır. Yapılan analiz sonucu piroliz sıvısının içeriğinde çok sayıda aromatik ve alifatik hidrokarbon ve diğer organik bileşiklerin olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.3 de sadece % değeri en fazla olan bileşik alt grupları ve Şekil 5.3'de piroliz sıvısının GC-MS kütle spekturumu gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Piroliz sıvı ürün GC-MS analizi sonuçları ve % içerikleri

Sonuçlar incelendiğinde piroliz sıvısının; %4,69'nun aromatik hidrokarbon, %87,54'nün alifatik hidrokarbon ve %2,12'nin heteroatom içeren diğer organik bileşikler olduğu görülmüştür. Şekilde görüldüğü üzere sıvı içeriğinde aromatik hidrokarbon olan furan bileşiği %0,13,

benzene %0,33, naphthalene %1,38 oranında bulunmuştur. Alifatik hidrokarbonların %81,27'sinde alkan, %3,82'sinde alken, %0,33'ünde alkol bileşikler görülmüştür. Alkan bileşiklerinden; hexadecane %6,03, tridecene %4,92, pentadecane %4,47 oranında bulunmuştur. Alken bileşiklerinden; hexatriacontane %1,07, benzocycloheptatriene %0,56 oranında görülmüştür. Benzeneethanol, 3-methyl alkol bileşiği %0,33 oranında bulunmuştur. Diğer organik bileşiklerden olan furfural bileşiği %0,25, octenol %0,36 ve benzonitrile %0,5 oranında tespit edilmiştir.

5.3.1. Naftalin ve Bileşikler

Maden kömürünün damıtılmasıyla elde edilen orta ve ağır yağlardan ayrıştırılır. Beyaz pulcuklar biçiminde, billur yapılı bir katıdır. Keskin ve kendine özgü bir kokusu vardır. Yoğunluğu 1,15 olup, 80 °C'de erir, 217 °C'de kaynamaya başlar. Suda çözünmez, alkolde ise, ısıyla doğru orantılı olarak artan bir yoğunlukta çözünür. Naftalin alkol veya alkenlerle katalizör olarak reaksiyona girebilir. Günlük hayatta kumaş parçalarını korumakta kullanılır (<http://en.wikipedia.org/wiki/Naphthalene>).

5.3.2. Hekzadekan

Hekzadekan veya setan, kimyasal formülü $C_{16}H_{34}$ olan bir alkandır. Dizel yakıtın patlama ölçüsünü gösterir. Setan basınç altında çok kolay tutuşur. Bu nedenle diğer yakıtlar için bir referans olarak hizmet vermektedir ve setan sayısı 100'dür. Kısaca hekzadekan makine yağlarının ve yakıtların en önemli içeriğini oluşturur (<http://en.wikipedia.org/wiki/Hexadecane>). Piroliz hammaddesi olarak kontamine üstübu ve bez atıkları kullanıldığından piroliz sıvısında bulunması olasıdır.

5.3.3. Hekzatriakontan

Hekzatriakontan; otuz altı karbon atomu içeren, kimyasal formülü $C_{36}H_{74}$ olan doymuş alifatik hidrokarbonların alken grubuna aittir. Özellikle düz zincirli izomer yapısından ötürü katı hal uygulamalarında kullanılır (<http://en.wiktionary.org/wiki/hexatriacontane>).

5.3.4. Furan Bileşikleri

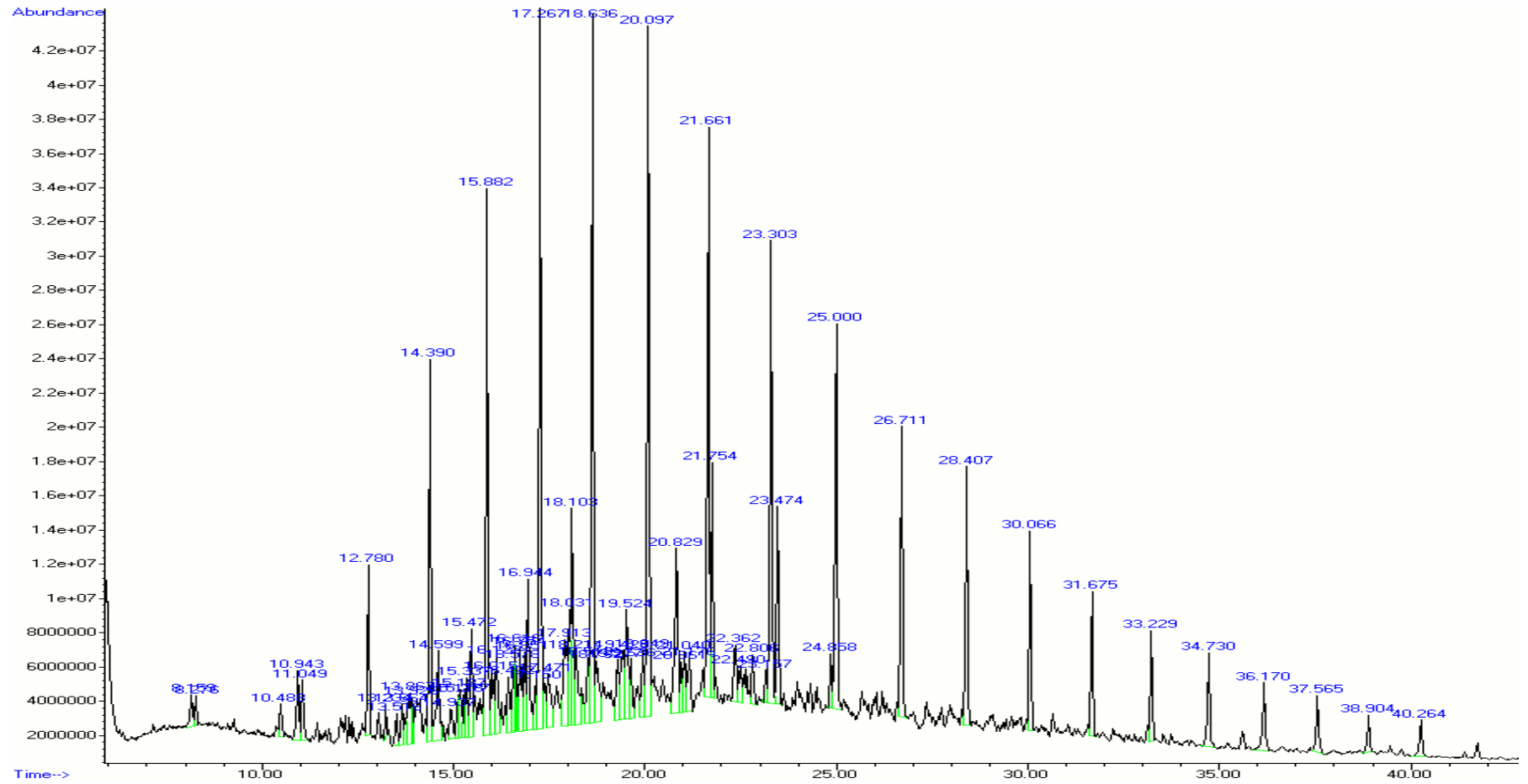
Heterosiklik aromatik organik bileşiklerden biri olan furan, furfuran olarak da bilinir. Renksiz, uçucu, yanıcı bir sıvıdır. Zehirli ve kanserojendir. Kaynama noktası $31,3^{\circ}C$ 'dir. Furan, selülozik katıların özellikle termal olarak dekompozisyonundan da elde edilir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Furan>). Piroliz hammadresi olarak kontamine üstübu ve bez atıkları kullanıldığından piroliz sıvısında bulunması olasıdır.

5.3.5. Benzonitril

Benzonitril; kimyasal formülü C_6H_5CN olan, renksiz, aromatik organik bir bileşiktir. Benzamidin dehidratasyonu ya da sodyum siyanid ile bromobenzenin reaksiyonu ile oluşur. Benzonitril, kullanışlı bir solventtir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Benzonitrile>).

5.3.6. Benzeneethanol

Fenilalkol ya da 2-fenilethanol olarak da bilinen bu organik bileşiğin kimyasal formülü $C_6H_5CH_2CH_2OH$ 'dır. Renksizdir ve hoş bir kokusu vardır. Doğada uçucu yağlar da dahil olmak üzere yaygın olarak bulunur. Suda çok az oranda çözülür ($2ml/100\ ml\ H_2O$) ancak etanol ve eter ile karıştırılabilir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Benzeneethanol>).



Şekil 5.4 Piroliz Sıvısının GC-MS kütle spekturumu

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Artan dünya nüfusu ile tüketim maddelerinin çeşitliliği ve tüketim alışkanlıklarının günden güne değişmesi bizleri ciddi atık problemleriyle karşı karşıya bırakmaktadır. Söz konusu atıkların her açıdan uygun yöntemlerle bertarafı ise başlı başına üzerinde düşünülmesi gereken bir husustur.

Yağ ve benzeri kirleticiler sebebiyle oluşan sanayi kaynaklı kontamine bez ve üstübu atıklarının tehlikeli atık oluşu bu atıkların bertarafını güç kılabilmektedir. Yağ içerikleri, lifli yapıları ve yüksek ısı değerine sahip bu atıkların sadece bertarafı değil aynı zamanda bu atıklardan nasıl yararlanılabilir, bu hususta uygun metotlar kullanılması düşünülmelidir. Günümüzde bu atıklar büyük firmalarda genellikle tehlikeli atık olarak toplanılıp geri kazanım firmalarına gönderilmektedir. Bu atıkların geri kazanımı da elbette atık minimizasyonu açısından önemlidir. Bu çalışmada ise kalorifik değeri yüksek olan bu atıkların enerji üretimi açısından bizlere ne gibi sonuçlar verdiği araştırılmıştır.

Atıktan enerji üretiminin %90'nın yakma prosesleri ile gerçekleştirildiği bilinmektedir. Yakma prosesleri ise; yüksek yatırım ve işletme maliyeti, CO₂ salınımları, kül ve baca gazı arıtımı gibi nedenlerden ötürü dezavantajlı olabilmektedir. Son yıllarda sürdürülebilir atık yönetimine duyulan ilginin artması, enerji dönüşümü ve çevresel açıdan etkileri düşünüldüğünde termal teknolojilerinden biri olan piroliz üzerine yapılan çalışmaların da arttığı görülmektedir. Pirolizi tercih edilir kılan en önemli faktör, hava yani oksijen yokluğunda gerçekleşiyor olması ve dolayısıyla H₂, CH₄, CO, CO₂ gibi yakıt gazları dışında hiçbir emisyon oluşturmamasıdır. Ve ayrıca kirlilik kontrol arıtma tesislerinin yakma hatta gazlaştırmaya oranla daha küçük inşaa edilir olması dolayısıyla daha az maliyetli olması bir diğer avantajıdır. Tablo 6.1'de yakma, piroliz ve gazlaştırma teknolojilerinin maliyet açısından değerlendirildiği veriler bulunmaktadır.

Tablo 6.1 Termal Bertaraf Teknolojileri Tesisleri ve İşletme Maliyetleri
(Tezçakar, 2008)

Teknolojiler	Kapasite (t/y)	Yatırım(Euro)	İşletme maliyeti (Euro/yıl)
Yakma	50 000	31.25 milyon	2.323.500
	100 000	55 milyon	3.765.000
	200 000	109.8 milyon	6.600.000
	500 000	180.8 milyon	14.276.000
Piroliz/Gazlaştırma	50 000	43.75 milyon	3.800.000
	100 000	73.20 milyon	6.700.000
	200 000	112.10 milyon	10.400.000

Termal teknolojilerden biri olan piroliz metodu bu çalışmada baz alınmıştır. Yapılan piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün veriminin 600°C'de katalizörsüz olarak yapılan piroliz deneyinde elde edildiği görülmüştür. Sıvı ürün içeriği irdelendiğinde kayda değer sonuçlar bulunmuştur. Sıvı ürünün uygun şekilde damıtılarak yakıt türevli olarak kullanılabileceği görülmektedir. Piroliz ünitesindeki mevcut şartların belki daha da iyileştirilmesiyle toplanan sıvı ürün artışının gözlemleneceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1) Akdoğan, M., 2006, Enerji Kaynakları ve Doğu Karadeniz'in Hidroelektrik Potansiyel Dengesi Etüdü.
- 2) Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009, Kinetics and product distribution of end of life tyres (ELTs) pyrolysis: A novel approach in polisoprene and SBR thermal cracking.
- 3) Akgün, N. A., Demirel, F., Görel, Ö., 2004, Prinadan Piroliz Yöntemi İle Sentetik Yakıt Eldesi, İstanbul.
- 4) Barışçı, S., 2011, Tekstil Atıklarından Piroliz Yöntemi ile Enerji Elde Edilmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.
- 5) Bayar, S., 2011, Tehlikeli Atık Yönetimi Ders Notları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- 6) Bridgwater, A.V., Grassi, G., 1991, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Applied Science, 12-30, Londra, İngiltere.
- 7) Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., 1991, A.V. Bridgwater (ed.), Pyrolysis liquids upgrading and utilization, Elsevier Applied Science, 12, 145-165.
- 8) Bridgwater, A.V. and Cottam, L.M., 1992, Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, Energy & Fuels, 6, 113-120.
- 9) Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., 2002, A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 181-248.
- 10) Bridgwater, A.V., 2003, Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass, Chemical Engineering Journal, 91:87-102.
- 11) Boyle, G., 2004, Renewable Energy: Power for A Sustainable Future, pp:124

- 12) Belgiorno V., De Feo G., Della Rocca C., Napoli R.M.A., 2002, Energy from gasification of solid wastes, Waste Management, vol. 23, pp: 1-15
- 13) Capra, F. (Çev. Mustafa Armağan), 1989, Batı Düşüncesinde Dönüm Noktası, İstanbul, s. 279.
- 14) Dana, G., 2003, International waste trade, Transboundary disposal of wastes and the non-governmental organizations working to influence the process, 2, s. 2.
- 15) DEFRA, 2007a, Incineration of Municipal Solid Waste, 6-8, UK.
- 16) Demirbaş A., 2002, Hydrogen production from biomass by the gasification process, Energy Sources, vol. 24, pp: 59-68
- 17) Demirbaş, A., 2004, Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels, Progress in Energy and Combustion Science, 30:219-230.
- 18) Domeno, C., Nerin, C., 2002, Fate of polyaromatic hydrocarbons in the pyrolysis of industrial waste oils.
- 19) European Comission Integrated Pollution Prevention and Control, 2006, Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, Brüksel.
- 20) Ertaş, M., Alma, M.H., 2008, Defne Atıklarından Piroлиз Metodu ile Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi, 7. Ulusal Enerji Sempozyumu, 1-10, İstanbul.
- 21) Erten, H., 2009, Türkiye’de Motorlu Araç Bakım Servislerinde Üretilen Tehlikeli Atıklar ve Atık Filtre Yöntemi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- 22) Esnouf, C., François, O. and Churn, E., 1990, A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels, Biomass for energy and industry, V. E.C Conference, Elsevier Applied Science, London and New York, 2, 482-489.
- 23) Eurostat, 2008, Europe in Figures-Eurostat Yearbook 2008 Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg.
- 24) Freeman, H.M., 1998, Thermal Processes, Standart Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, McGraw-Hill, New York.
- 25) GLA, 2008, Costs of incineration and non-incineration energy from waste technologies’, Greater London Authority

- 26) Iwasaki, W., 2003, A Consideration Of The Economic Efficiency Of Hydrogen Production From Biomass, International Journal Of Hydrogen Energy, 28, 939-944.
- 27) Islam, M.R., Fardoushi, J., 2008, Pyrolysis Kinetics Behavior of Solid Tire Wastes Available in Bangladesh, 2-4.
- 28) Karataş, M., Yasan, S., Mart-Nisan 2006 Bülten, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Ankara Şubesi, Ankara, S.23, s. 4.
- 29) Küçükgül, E.Y., Tehlikeli Atıklar ve Yönetimi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası İzmir Şubesi, Katı Atıkların Yönetimi Eğitim Semineri, 21-23 Kasım 2005, İzmir.
- 30) Lopez-Uribe, A., De Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2012, Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste.
- 31) Miranda, R., Sosa, C.B., Bustos-Martinez, D., Vasile, C., 2007, Pyrolysis of Textile Wastes: Kinetics and Yields, 1-4.
- 32) Morris, M. and Waldheim L., 1998, Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology, Waste Management, vol. 18, pp: 557-564
- 33) Moustakas, K., Fatta, D., Malamis, S., Haralambous, K., Loizidou, M., 2005, Demonstration plasma gasification/vitrification system for effective hazardous waste treatment.
- 34) OECD, 2005, Hydrogen Production and Storage.
- 35) Papageorgiou, A., Barton, J.R., Karagiannidis, A., 2009, Assessment of the greenhouse effect impact of technologies used for energy recovery from municipal waste: A case for England, 1-14.
- 36) Prugh, T., Flav, N. C., Saw, N. J. L., 2005, Petrol Ekonomisini Değiştirmek, Dünyanın 2005 Durumu, Tema Yayınları, İstanbul, 125s.
- 37) Sinağ, A., Gülbay, S., Uskan, B., Uçar, S., Özgürler, S.B., 2010, Production and characterization of pyrolytic oils by pyrolysis of waste machinery oil.
- 38) Şensöz, S., Angın, D., Yorgun, S. 2000. Influence of Particle Size on The Pyrolysis of Rapeseed (Brassica Napus L.): Fuel Properties of Bio-Oil. Biomass and Bioenergy, 19, 271-279.

- 39) Şensöz, S., 2003, Slow Pyrolysis of Wood Barks from *Pinus brutia* Ten. and Product Compositions, *Bioresource Technology*, 89, 307-311.
- 40) Şimşek, Y.E., 2006, C3 Enerji bitkisi olan enginar (*Cynara Cardunculus L.*) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Eskişehir.
- 41) Talınlı, İ., Yamantürk, R., Aydın, E., 2003, Çevre Yönetim Sistemi ile ÇED Sürecinin Entegrasyonu. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Çevre ve Teknoloji Küreselleşmenin Yansımaları V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 1-4 Ekim 2003, Ankara, 33-44 s.
- 42) Tao, L., Zhao, G., Qian, J., Qin, Y., 2010, TG-FTIR characterization of pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag.
- 43) Tolay, M., Yamankaradeniz H., Daradimos G., Hirschfelder H., Vostan P., 2008, Temiz Enerji Üretimi İçin Gazlaştırma Teknolojisi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 1-8.
- 44) Tezçakar, M., 2008, Atıktan Enerji Eldesinde Termal Bertaraf Teknolojileri, 1-6.
- 45) Tiftik, B. E., 2006, Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- 46) Klass, L. D., 1998, Biomass for Renewable Energy Fuels and Chemicals, Academic Press, NY, 225-270.
- 47) Kruger, J., 2001, The Basel Convention and The International Trade in Hazardous, Yearbook of International Co-Operation on Environment and Development, London, Earthscan Publications, s. 43.
- 48) PETDER, 2002, Petrol Sanayicileri Derneği, Yağ Tüketim Miktarları.
- 49) Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, European Commission Integrated Pollution Prevention and Control, Brüksel, 2006
- 50) Uçaroğlu, S., Ve Talınlı, İ., 2002, Otomotiv Endüstrisi Zararlı Atıklarının Solidifikasyonu Ve Geri Kazanımı, İTÜ Dergisi, 1.Cilt, Sayı 2, İstanbul.

- 51) Willis, B.C., Howie, M.M., Williams, R.C., 2002, Public Health Reviews of Hazardous Waste Thermal Treatment Technologies, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.
- 52) Quan, C., Li, A., Gao, N., Zhang, D., 2010, Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis.
- 53) Yaman, S., 2004, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemicals feedstocks, Energy Conversion and Management, 45.

<http://www.atikyönetimi.cevreorman.gov.tr>

<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/storage.htm>

<http://www.iukmk.org/dokumanlar/piroliz-dokuman-432.html>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Benzeneethanol>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Benzonitrile>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Furan>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Hexadecane>

<http://en.wiktionary.org/wiki/hexatriacontane>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Naphthalene>

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Üsküdar'da doğan Neslihan Erdem, ilkokulu ve ortaokulu Deniz-İş İlköğretim Okulunda ve lise eğitimini Nevzat Ayaz Lisesi'nde tamamlamıştır. 2008 yılında Trakya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimini bitirdikten sonra 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.