

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**ATIK EMPRENYELİ KÂĞITLARIN PİROLİZİ:
ÖRNEK BİR ÇALIŞMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALİL SİNOPLUGİL

BALIKESİR, KASIM - 2017

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



ATIK EMPRENYELİ KÂĞITLARIN PİROLİZİ:

ÖRNEK BİR ÇALIŞMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALİL SİNOPLUGİL

Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Gülşen YAMAN (Tez Danışmanı)

Yrd. Doç. Dr. Asiye ASLAN

Doç. Dr. Nadir İLTEN

BALIKESİR, KASIM - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Halil SİNOPLUGİL tarafından hazırlanan “**ATIK EMPRENYELİ KÂĞITLARIN PİROLİZİ: ÖRNEK BİR ÇALIŞMA**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.12.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Gülşen YAMAN

Üye
Doç. Dr. Nadir İLTEN

Üye
Yrd. Doç. Dr. Asiye ASLAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**ATIK EMPRENYELİ KÂĞITLARIN PİROLİZİ: ÖRNEK BİR ÇALIŞMA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HALİL SİNOPLUGİL
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:YRD. DOÇ. DR. GÜLŞEN YAMAN)

BALIKESİR, KASIM - 2017

Bu çalışmada, orman endüstrisi artıklarından Üre Formaldehit (UF) ve Melamin Formaldehit (MF) içeren emprenyeli dekor kâğıtlarının pirolizinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Emprenyeli kâğıt atıklarının doğaya atılması kirliliğe sebep olduğundan ve tekrar kullanılmaları da kalite sorunlarına yol açabildiğinden, piroliz bu atıkların kullanımı için bir alternatif olarak ele alınmıştır. Bu çalışma kapsamında pirolitik yağın enerji potansiyeli saptanmış FTIR analizine yer verilmiştir. Farklı reaksiyon ve ısıl uygulama şartlarında piroliz prosesinin verimlilik fizibilitesi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve alıkonma zamanının ürün (katı – sıvı – gaz) oranlarını etkilediği saptanmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi kalorifik değerin çalışılan en yüksek sıcaklıkta elde edildiği görülmüştür. Bu çalışma emprenyeli kâğıtların pirolizinin kapsamlı tahlili için bir ön çalışma olarak tanımlanabilir ve mevcut sonuçlar gelecek çalışmalar için umut vericidir.

ANAHTAR KELİMELELER: Piroliz, emprenyeli kâğıt, atık geri kazanımı, yenilenebilir enerji, piroliz sıvısı.

ABSTRACT

PYROLYSIS OF WASTE IMPREGNATED PAPERS: A CASE STUDY MSC THESIS

HALİL SİNOPLUGİL

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
MECHANICAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. GÜLŞEN YAMAN)

BALIKESİR, NOVEMBER 2017

This study aims evaluation of pyrolysis of the impregnated decorative papers which are forestry industry waste containing urea-formaldehyde (UF) and melamine-formaldehyde (MF) resin. Since casting away the impregnated paper wastes cause pollution, and re-use of them can lead to quality issues, pyrolysis is taken as an alternative to utilize these wastes. Within the scope of this study, energy potentials of the pyrolytic oil is determined and FTIR analysis of the Pyrolysis oil is made. The productivity feasibility of pyrolysis processes with various thermal treatments and reaction conditions is carried out. Calorific value of the pyrolysis oil is analysed. It's determined that temperature and residence time effects product (Char – Oil – Gas) percentages. It's seen that maximum liquid product yield and maximum calorific value is obtained at the higher temperature studied. This study may be described as a prestudy of overall analysis of impregnated paper pyrolysis and the existing results are encouraging for further experiments.

KEYWORDS: Pyrolysis, impregnated paper, waste recovery, renewable energy, pyrolytic oil.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. YENİLENEBİLİR ENERJİ	4
2.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	8
2.1.1 Güneş Enerjisi	8
2.1.2 Hidro Enerji	10
2.1.3 Gelgit enerjisi.....	11
2.1.4 Rüzgâr Enerjisi	11
2.1.5 Jeotermal Enerji	13
2.1.6 Dalga Enerjisi	14
2.1.7 Biyokütle.....	14
3. PİROLİZ	18
3.1 Piroliz Yöntemleri	19
3.1.1 Geleneksel (Yavaş) Piroliz	19
3.1.2 Hızlı Piroliz.....	20
3.1.3 Flash (Ani) Piroliz	20
3.2 Pirolizden Elde Edilen Ürünler	21
3.2.1 Birincil Ürünler	21
3.2.1.1 Gaz Ürün	22
3.2.1.2 Katı Ürün.....	22
3.2.1.3 Sıvı Ürün	23
3.2.2 İkincil Ürünler.....	25
3.3 Piroliz Ürünlerinin Toksikite Özellikleri ve Depolama Şartları	26
3.4 Piroliz Ürün Kombinasyonunu ve Verimini Etkileyen Unsurlar	28
3.4.1 Reaksiyon Sıcaklığı	28
3.4.2 Isıtma Hızı.....	29
3.4.3 Alıkonma Zamanı	29
3.4.4 İnert Gaz Akışı.....	29
3.4.5 Basınç.....	30
3.4.6 Katalizörler	30
3.4.7 Piroliz Atmosferi.....	30
3.4.8 Parçacık Boyutunun Etkisi.....	31
4. EMPRENYE PROSESİ VE UF-MF REÇİNELİ KÂĞIT	32
4.1 Emprenye Prosesi	32
4.2 UF- MF Reçineli Dekor Kâğıdı.....	36
5. PİROLİZ REKTÖRÜ VE PİROLİZ DENEY SONUÇLARI	42
5.1 Piroliz Reaktörü.....	42
5.2 Piroliz Deney Sonuçları.....	48
6. GELECEK ÇALIŞMALAR.....	59

7. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
8. KAYNAKLAR.....	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri.	1
Şekil 2.1:	Enerji senaryosunda enerji arzının değişimi ve temel gelişmeler. ...	6
Şekil 2.2:	Enerji senaryosu - Kaynağa göre dünya enerji arzı.	6
Şekil 2.3:	Elektrik üretiminden kaynaklanan yıllık sera gazı emisyonları 2000-2030 (milyon ton CO ₂ eşdeğer)	6
Şekil 2.4:	Türkiye'nin bitkisel enerji değeri analizi (TEP/Yıl).	16
Şekil 2.5:	Türkiye'nin hayvansal atık enerji potansiyeli analizi (TEP/yıl). ...	16
Şekil 3.1:	Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler.	21
Şekil 4.1:	VITS marka emprenye hattından bir görünüş	33
Şekil 4.2:	Emprenye hattı genel görünümü	34
Şekil 4.3:	Emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının ebatlama ve istif öncesi kenar kesimi.	35
Şekil 4.4:	Kenar kesme işleminden sonra vakum ile taşınan ve kırık vaziyette depolanan reçineli kâğıt parçaları.	36
Şekil 4.5:	Selülozun kimyasal yapısı.	37
Şekil 4.6:	Üre-Formaldehitin kimyasal yapısı	38
Şekil 4.7:	MF reçinesinin genel oluşum şeması.	39
Şekil 4.8:	Bir UF/MF reçine tesisindeki reaktörlerin üst (besleme) kısımlarının görünüşü.	41
Şekil 4.9:	Bir Formaldehit reaktörü ve metanol besleme kısmı.	41
Şekil 5.1:	Deney Düzenegi.	44
Şekil 5.2:	Deney Düzenegi Çizimi.	44
Şekil 5.3:	Reaktör	45
Şekil 5.4:	Piroliz deney seti parçaları	47
Şekil 5.5:	Piroliz Sistemi Akış Şeması	48
Şekil 5.6:	Oda sıcaklığı itibariyle ısıtılan reaktörün sıcaklık zaman grafiği. ...	49
Şekil 5.7:	150 °C'den itibaren ısıtılan reaktörün sıcaklık yükselişi.	51
Şekil 5.8:	Alıkonma zamanı uygulanan deneyin sıcaklık – zaman grafiği.	52
Şekil 5.9:	280 °C – 330 °C – 350 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçları	54
Şekil 5.10:	380 °C'de gerçekleştirilen deneyde alıkonma zamanının etkisi. ...	56
Şekil 5.11:	330 °C ve 380 °C'de elde edilen numunelerin FTIR diyagramları.	58

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Pirolitik sıvı genel özellikleri ve bazı fosil yakıtlarla mukayese.	23
Tablo 3.2: Piroliz Sıvısı İçeriğindeki Organik Bileşikler.....	23
Tablo 5.1: Oda sıcaklığından itibaren ısıtılan reaktörden elde edilen ürün kompozisyonu.	50
Tablo 5.2: 150 °C – 300 °C arası ısıtılan reaktörden alınan ürün miktarları. ..	51
Tablo 5.3: Alıkonma zamanı uygulanan deneyin ürün kompozisyonu.....	53
Tablo 5.4: Belirli sıcaklık aralığında yapılan deney sonuçları.....	53
Tablo 5.5: Sabit sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı uygulanan piroliz sonuçları ...	57
Tablo 5.6: Piroliz sıvılarının ısııl değerleri (Metot TS 1740).....	57

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

EJ/a	: Ekza Joule / yıl
TWh	: Terawatt saat
MW	: Megawatt
GWh	: Gigawatt saat
J	: Joule
kWh	: Kilowatt saat
CO₂	: Karbon dioksit
NO_x	: Azot oksit türevi
SO_x	: Kükürt oksit türevi
TEP	: Ton eşdeğer petrol
Cal/gr	: Kalori/gram
cSt	: Santistok (Viskozite)
C	: Karbon
O	: Oksijen
S	: Kükürt
H	: Hidrojen
triME	: tri Metil
LD₅₀	: %50 ölümcül doz
LC₅₀	: %50 ölümcül konsantrasyon
Pph	: Binde bir birim
Ppm	: Milyonda bir birim
TOC	: Toksik organik bileşen
MDF	: Orta Yoğunluklu Lif Levha
FTIR	: Fourier Transform Kıızıl Ötesi

ÖNSÖZ

Öncelikle hayatım boyunca beni türlü fedakârlıklarla destekleyen, bana paha biçilmez bir aile ortamı sağlayan kıymetli anne ve babama teşekkür ederim. Sevgili ablalarım Dr. Arzu MALLI ve akademik olarak da çok desteğini gördüğüm Dr. Tuba TEZER'e ve ailelerine de şükranlarımı sunarım.

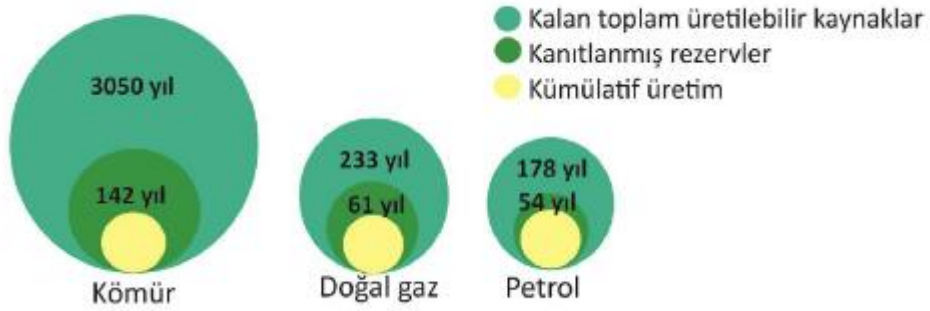
Yüksek lisans çalışmamın en başından itibaren ilgi, anlayış ve sabırla beni teşvik eden, çalışmalarında maddi ve manevi olarak bana destek olan kıymetli hocam, danışmanım Yrd. Doç. Dr. Gülşen YAMAN'a ve yüksek lisans çalışmam boyunca beni yalnız bırakmayan, katkılarıyla bana güç veren değerli hocam Prof. Dr. Ramazan YAMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hammadde, teçhizat temini ve analiz hususlarında yardımlarını esirgemeyen Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş. Balıkesir ailesinin değerli üyeleri, Emre TEZER, Nurullah BİNAY, Elif Özlem TURAN, Erkan DEMİRAL ve Arif YEŞİL'e; deneylerin gerçekleştirilmesinde destek olan BAUN Makine Mühendisliği mezunu Engin GÜÇLÜ ve Sinan YILDIZ'a ve laboratuvar sistemimiz için katkılarından dolayı değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERTÜRK'e şükranlarımı sunarım.

Son olarak ve özellikle kıymetli hayat arkadaşım Ayşe Nur SİNOPLUGİL'i gösterdiği anlayış ve verdiği destek için sevgi, saygı ve minnetle anıyorum.

1. GİRİŞ

Son yıllarda enerji tüketimi, üretim ve nüfusla bağlantılı olarak artmakta olup, enerji kaynaklarının başında gelen fosil yakıtların çevreye dair gündeme getirdiği endişeler ve dünyamızın tabiatına daha duyarlı enerji teknolojilerinin geliştirilmesi konusu, dünya gündeminin ana tartışma ve araştırma maddelerinden olarak giderek önem kazanmaktadır. Bu durumun getirdiği bir sonuç olarak; iktisadi büyümenin boyutları da düşünüldüğünde fosil yakıt rezervlerinin çok da uzun ömürlü olmadığı öngörülmektedir (bkz. Şekil 1). Enerjiye olan ihtiyacı karşılayabilmek; yanı sıra çevre temizliği ve insan sağlığını da ihmal etmemek için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek ve sürdürülebilir enerji üretimini sağlayabilmek önem arz etmektedir. Son yıllardaki enerji ve çevre sorunları; atıkların ve biyokütlenin sentetik sıvı ürüne dönüştürülmesi ve gazlaştırma işleminin önemini gözler önüne sermektedir.



Şekil 1.1: Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri [1].

Biyokütle enerjisi yerli imkânlarla yetiştirilebilen ve uygun şartlarda kullanıldığında enerji üretiminden kaynaklanan çevre kirliliğini azaltma potansiyeline sahip bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Yerli kaynaklardan elde edilen biyokütlenin kimi ülkelerce ucuza ihraç edilmesinin yanı sıra pahalı fosil yakıtların ithal olarak temin edilmesi cari açık sebebi oluşturmaktadır [2]. Biyokütle, doğrudan yakılmak suretiyle veya çeşitli reaksiyonlaryoluyla alternatif yakıtlara dönüştürülerek kullanılabilir. Biyokütle enerjisi üzerine yenilenebilir ve daha temiz bir enerji üretimi

sağlanması için yapılan çalışmalar, günümüzde enerji teknolojisi araştırmalarının odak noktalarından biri haline gelmiştir [3].

Yenilenebilir enerji konusunun çokça tartişılmasının öncelikli sebeplerinden birisi, dünyamız için alarm verici bir önemi haiz olan sera etkisidir. Sera etkisine tetikleyen gazlar, başta CO₂ olmak üzere; N₂O, PFC, HFC ve SF₆ olarak sayılabilir. Sera etkisiyle mücadele kapsamında 1997 yılında imzalanan Kyoto Protokolü, protokolü kabul etmiş olan ülkelerde 2012 yılı itibariyle sera gazı salınımlarının 1990 yılındaki seviyeye düşürülmesini hedef olarak belirlemiştir. 1990-2000 yılları arasında sera gazları salınımlarında gerçekteşen azalma AB ülkelerinde % 5,4'tür. 2000 yılı ilk yarısında, AB'de CO₂ salınım değerleri 1990 yılına nazaran % 0,6 daha az olup, ikinci yarısında değerler sabitlenmiştir. Sera gazı emisyon kaynaklarından biri olarak gösterilen enerji üretimi, atık yönetimi, tarım, sanayi ve konut sektörlerinde sera gazı salınımlarında azalmalar kaydedilmesine ve 1995-2000 yılları arasında otomobillerden kaynaklanan CO₂ salınım miktarları % 7,5 azaltılmasına rağmen, ulaşım sektöründe mevcut bulunan araç sayısının hızla artması sebebiyle, CO₂ salınımlarında %18'i bulan bir artış gerçekteşmiştir [3-5]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli bir çeşidi de, çeşitli endüstriyel işlemlerin sonucu açığa çıkan organik içerikli atıklardır. Bu tarz atıkların bir kısmı yeniden üretimde değerlendirilebildiği gibi; bir kısmı ise ya yeniden değerlendirilememekte ya da yeniden değerlendirme işlemi üretim ya da çevre açısında ciddi risk teşkil etmektedir.

Ömrü tamamlanmış lastikler, kimyasal içerikli ağaç ve kâğıt lifleri gibi atıklar, sanayi tesislerinde ve çevrelerinde göz ardı edilemeyecek bir tehlike olmaktadır. Maalesef, bu atık malzemelerin tamamının uygun şekilde bertaraf edildiği veya tehlikelerinden yalıtılarak yeniden değerlendirilebildiği söylenemez. Bu şekilde çöp haline gelen atıklar, toksik salınımlara veya sızıntılara sebep olabilir ve kimyasal ya da biyolojik zararlara sebebiyet verebilir. Endüstriyel atıkların geri kazanımı için her zaman çeşitli yollar üretilmeye çalışılmıştır; fakat bu çalışmada ele alınan UF (Üre-Formaldehit) ve MF (Melamin-Formaldehit) reçinesi içeren kâğıtlar gibi malzemelerin geri kazanımı veya üretimde yeniden değerlendirilmesi üretim prosesleri açısından sorunlu bir durum oluşturabilmektedir.

UF ve MF reçinesi içeren kâğıtlar, ağaç sektöründe ağaç temelli levha, yer döşemesi veya kapı paneli gibi mamüllerin dekoratif olarak kaplanması ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılmaktadır. Her üretimde olabildiği gibi bu ürünlerden de standart dışı kalite değeri veya üretim şartları sebebiyle atık oluşmaktadır.

UF ve MF reçinesi içeren kâğıtlardan oluşan atıkların yeniden üretimde değerlendirilmesi bir seçenek olsa da bu durum üretim şartlarının kararlılığının sürdürülmesi açısından risk oluşturmaktadır.

Ele alınan atık malzeme ham dekoratif kâğıt ve termoset reçine birleşimi bir kompozit malzeme olarak tanımlanabilir. Yılda tahminen 1 ~ 1,2 milyon ton ham dekoratif kâğıt olarak üretilmekte; bu da UF MF reçineli kâğıt olarak kabaca 2 ~ 2,5 milyon tonluk bir üretime denk gelmektedir. Atık miktarının en iyimser bir tahminle % 1 olduğu dahi düşünülse ele alınan konunun dünya çapındaki boyutları hakkında tutarlı bir fikir elde edilebilir.

2. YENİLENEBİLİR ENERJİ

Enerji değişikliklere yol açan etken olarak tanımlanabilir ve bir sistemdeki ısı ve iş üretimiyle ilişkilidir. Canlılığın var olması her alanda enerji dengesinin devamlılığı ile mümkündür [6]. Günümüz dünyasında nüfus artışı, endüstriyel mamüllere olan rağbet ve yanı sıra gelişen sanayi üretim kapasitesi, konfor beklentileri ve tüketim alışkanlıklarının hızlı değişimi enerji ihtiyacını da etkilemektedir. Özellikle Orta Doğu ülkelerinden bol ve ucuza elde edilebilen fosil yakıtlar, 1973 savaşının ardından yaşanan petrol krizi ile daha ağır ekonomik şartlarda temin edilir oldu. Bununla birlikte artan sera gazı etkisi de ekonomik sebeplerle birlikte yenilenebilir enerjiye duyulan ilgiyi arttırdı. Biyokütle ve atıkları, günümüze kadar gelen süreçte enerji arzı hususunda önemli bir kaynak olarak değerlendirilmeye başlandı [7]. Biyokütle enerjisi, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, başlıca yenilenebilir enerji kaynakları olarak sıralanabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları gündemdeki yerini, enerji talep ve arzıyla ilgili birçok konuda getirdiği faydalarla korumaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması sera gazı salınımlarının azalmasını sağladığı gibi mahalli iş kaynaklarının oluşturulmasını teşvik ederek iktisadi ve sosyal bir fayda da sağlar.

Yenilenebilir enerjiye önem verilmesi, enerji arzının farklı kaynaklardan faydalanılarak sağlanmasına ve kaynak çeşitliliğiyle birlikte kısıtlı kaynaklara bağımlılığın azalmasına katkı sağlar.

Yenilenebilir enerji, zorlu coğrafi şartlarda veya küçük ölçekli yatırımlarda alt yapı esnekliği sayılması açısından değerlidir.

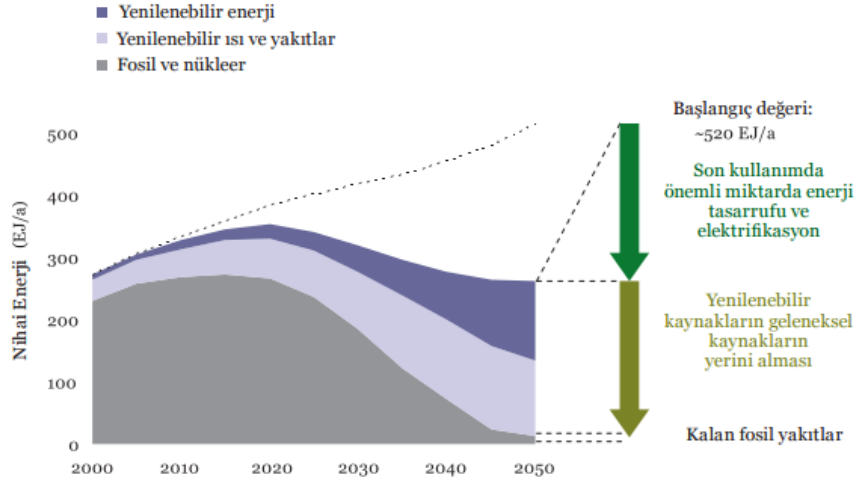
Yakıt fiyatlarının belirlenmesinde sadece fosil yakıtlara bağı kalınmasının getireceği riskler, yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanılmasıyla azaltılabilir.

Yenilenebilir enerji kaynakları alternatif olduğu fosil yakıtlara karşın, çevre kirliliğinin azaltılmasında önemli bir rol oynar.

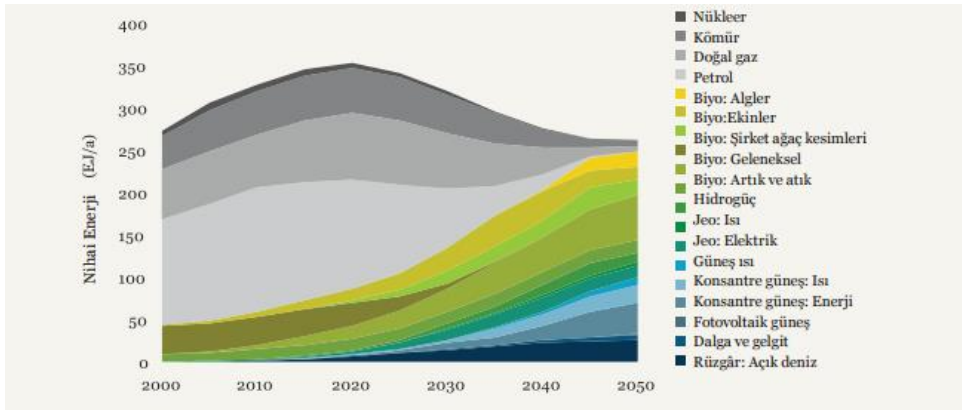
Yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir ekonomik kalkınmaya katkı sağlaması açısından da dikkate değerdir [8].

Endüstriyel üretim teknolojilerinin gelişimiyle gelen ucuz ve seri üretim imkânları, fosil yakıtların cazibesini arttıran etkenler olmuştur. Fosil yakıtların elde edilme kolaylığı, yenilenebilir enerji kaynaklarının gündemde önemli yer tutmasını geciktirmiştir. Petrol krizi ve savaşların tetiklediği küresel çapta ekonomik dar boğazlar, fosil yakıtlar ile enerji üretiminde zaman zaman güvenilirlik sorunlarına yol açmıştır. Enerji güvenliği, enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve enerji üretiminde dışa bağımlılığın asgariye indirgenmesi mevzuları, zamanla daha da dikkat çekmeye başlamış ve yenilenebilir enerji konusu enerji arzının vazgeçilmez bir parçası haline gelmiş; böylece enerji üretiminde petrol ve kömür hâkimiyeti bir nevi sarsılmaya başlamıştır. İlaveten dünyayı tehdit eden sera gazı etkisi ve çevre kirliliği sorunlarının fosil yakıtlar ile ilişkisinin olumsuz anlamda kuvvetli olması geleceğimiz dünyası için yenilenebilir enerji kullanımını bir adım daha öne çıkarmıştır [9-11].

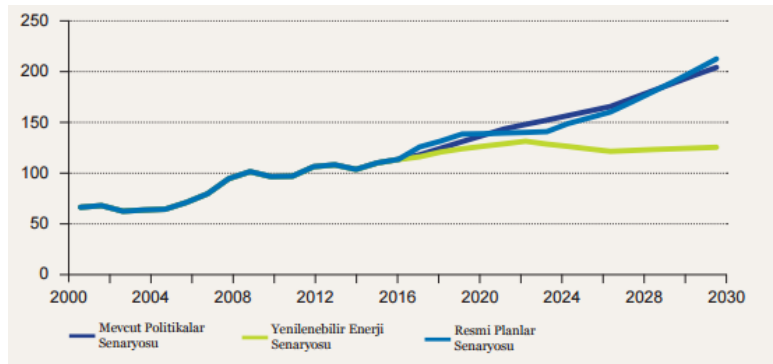
WWF 2014 yenilenebilir enerji raporları yenilenebilir enerjiye yönelik rağbetin artmakta olduğunu ve bununla birlikte sera gazı salınımında da artış görüldüğünü ortaya koymaktadır (Şekil 2.1, Şekil 2.2, Şekil 2.3).



Şekil 2.1: Enerji senaryosunda enerji arzının değişimi ve temel gelişmeler [12].



Şekil 2.2: Enerji senaryosu - Kaynağa göre dünya enerji arzı [12].



Şekil 2.3: Elektrik üretiminden kaynaklanan yıllık sera gazı emisyonları 2000-2030 (milyon ton CO₂ eşdeğer) [12].

Gelecek projeksiyonlu enerji ön görüleri ve senaryoları, günümüzdeki yakıt arzları ile birlikte değerlendirildiğinde yenilenebilir enerji kullanımının arttığı söylenebilir. Yenilenebilir enerjiye olan rağbetin artması ve artışın karşılanabilmesi, genelde gıda maddelerini veya farklı üretim kollarını içeren yenilenebilir enerji kaynaklarının değerlendirmesinde sadece üretime bağlı kaynakların değil ekonomik verimlilik de göz önünde bulundurularak atıkların değerlendirilmesini de gerektirmektedir. Böylece ekonomik faydanın yanı sıra temiz enerji üretiminin desteklenmesi de sağlanmış olur.

Biyokütle kaynaklarının enerji üretiminde kullanılmasıyla ilgili sadece avantajlardan bahsedilemez. Biyokütle maddelerinin enerji sektöründe kullanılmasının getirdiği bazı dezavantajlar da mevcuttur. Bu dezavantajlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

- Biyokütle maddelerinin önemli bir kısmı düşük kalorifik değere sahiptir. Kuru ve külsüz kullanımlarında dahi fosil yakıtlardan elde edilen enerji değerlerine çoğu zaman ulaşamaz.
- Biyokütle kaynağı olan maddelerin nem oranları genellikle yüksektir. Yüksek nem oranı enerji kaybı sebebidir ve depolama problemlerine yol açma eğilimi gösterir.
- Genelde heterojen olan fiziki yapıları sebebiyle taşınmaları ve işlem uygulanacak hatlara beslenmeleri zorlaşır. Bu durumda tesislerdeki otomasyon sistemlerinin uygulanmasında zorluk yaşanabilir.
- Besin olarak da tüketilen biyokütle maddelerinin üretimi için, sulama ve uygun arazi şartlarının yanı sıra enerji de gerekmektedir. Biyokütlenin hem besin hem de enerji kaynağı olarak kullanılması, her iki ihtiyacın çakışması ve ikisinden birinde veya her ikisinde arz kısıtlılığı yaşanma riskini getirebilir. Bu sebeple besin biyokütlenin enerji için kullanılmasında önceliklerin çok iyi belirlendiği ve üretim safhalarının çok iyi ayarlandığı planlamalar gereklidir [13].

2.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yukarıda da değinildiği gibi, fosil enerji kaynaklarındaki hızlı tüketim nedeniyle yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Ulaşılabilir ve sürdürülebilir enerjiye ulaşım oldukça önemlidir. Enerji sürekli olarak ulaşılabilir olmalıdır ve kesintiye uğramamalıdır. Tüketime artmasıyla birlikte artan enerji kaynaklarının çeşitliliği bu ulaşılabilirlik ve sürdürülebilirlik ihtiyacını karşılar nitelikte olmalıdır.

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak; güneş, biyokütle, gelgit ve dalga enerjisi, organik atıklar, okyanuslardaki sıcaklık farkları, su, rüzgâr ve jeotermal enerjiler sayılabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları 3 ana başlık altında sınıflandırılabilir;

1- Isı farklılıklarından kaynaklanan enerjiler; “güneş enerjisi ve güneş kuleleri, jeotermal kaynaklar, deniz yüzeyi ve derinlikleri arasındaki sıcaklık farkıyla ortaya çıkan güç.”

2- Hareketlilik ile oluşan enerjiler; “deniz ve okyanus dalgaları, akımlar, rüzgâr, hidrolik enerji, med cezir.”

3- Madde reaksiyonları ile oluşan enerjiler; “biyokütle maddelerinden elde edilen enerji” [14].

2.1.1 Güneş Enerjisi

6000 °C'ye yakın yüzey sıcaklığına sahip olan Güneş, dünyada mevcut bulunan yakıtların temel kaynağıdır. Bunun istisnası olarak nükleer enerji gösterilebilir. Güneş füzyon reaksiyonlarıyla hidrojenin helyuma dönüştürülmesi yoluyla enerji üretir. Füzyon sonucu gerçekleşen kütle kaybına karşılık enerji açığa çıkar. Güneşten yayılan radyasyonun üçte ikisi dünya tarafından emilir ve kalanı uzaya yansır. Uzaya yansıyan radyasyon çeşitli dalga boylarında dağılır [14].

Güneş enerjisini değerlendirmek üzere düşük, orta ve yüksek sıcaklık dereceleri olarak 3 başlık altında sınıflandırılan değerlerde uygulamalar gerçekleştirilir.

Güneş enerjisini kullanan teknolojiler, güneş enerjisini doğrudan ya da dolaylı olarak elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir. Bununla birlikte ağırlıklı olarak düşük sıcaklık seviyesindeki uygulamalarda olmak üzere güneş enerjisi, su ve sera ısıtılması için ısı elde etmek üzere de kullanılabilir.

Güneşi izleyen mekanizma ihtiyacının ortaya çıktığı orta sıcaklık dereceli uygulamalarda, kızgın buhar elde edilebilmektedir. Bu tür uygulamalarda parabolik toplayıcılar kullanılmaktadır. Bu tür toplayıcılar sayesinde sanayi için ihtiyaç duyulan kızgın su veya kızgın buhar temini mümkün olmaktadır.

Geniş alanlarda tek bir noktaya güneş ışığının odaklanması şeklinde gerçekleştirilen uygulamalar, yüksek sıcaklık uygulamalarına uygundur ve 300 °C seviyesinin üzerine çıkmak mümkün olmaktadır [3, 15, 16].

Güneş enerjisi ile ilgili bir diğer uygulama şekli ise güneş pilleri ile gerçekleştirilen fotovoltaik uygulamalardır. Sera etkisine yol açan gazlardan karbondioksitin salınımında enerji üretiminin payı % 80 civarındadır [16]. Bu da karbondioksit salınımına sebep olmayan fotovoltaik uygulamaların değerini arttırmaktadır. Güneş enerjisi güneş pilleri ile doğrudan elektrik enerjisine çevrilebildiği gibi üretilen enerjinin depolanması da mümkündür. Güneş pilleri absorbe ettikleri güneş enerjisini doğru akım olarak elektrik enerjisine dönüştürürler ve seri veya paralel olarak bağlanabilirler. Güneş pilleri ile üretilen elektrik enerjisi akü vasıtasıyla depolanabilir ve depolama için genellikle jel tip aküler tercih edilir [15-16].

Güneş pillerinin üretimi öncelikle uzay programlarında ortaya çıkan enerji ihtiyacını karşılamak üzere olmuştur. Daha sonraları yaygın yollarla elektrik enerjisinin ulaştırılmasının güç olduğu şartlarda da kullanımı artmaya başlamıştır. Güneş enerjisi son dönemlerde kullanımı oldukça artan bir enerji türüdür. Mesela, rüzgâr enerjisi kullanımı 1997 – 2007 yılları arasında %25 artarken güneş enerjisi kullanımı aynı dönemde %300 artmıştır [15].

Güneş pilleri elektrik enerjisini güneş ışınlarının dorudan temasıyla üretir ve güneş pillerinin enerji üretimi esnasında çevreye zararlı atıklar bırakılmaz. Bununla birlikte güneş pillerinin üretimi sürecinde sera gazı salınımı ve çeşitli atıklar

meydana gelebilir. Güneş pilleri bir hesap makinasını da bir sanayi ölçekli motoru da çalıştıracak güçte olabilir. Güneş pilleri çok ince yarı iletken tabakalar arasından güneş ışınlarının geçmesiyle meydana gelen potansiyel fark sayesinde elektrik üretir ve bu elektrik üretimi güneş pilinin özelliğine göre düşen ışığın % 5'i ile % 70'i arasında bir verimlilikte olabilir [15].

Türkiye'de 56000 MW termik santral kapasitesine eşdeğer güneş enerjisi potansiyeli bulunmasına ve bu potansiyelin değerlendirilmesiyle yıllık ortalama 380000 Gwh değerinde elektrik enerjisi üretilebilir olmasına rağmen; fotovoltaik uygulamaların pahalılığı bu potansiyelin ticari olarak değerlendirilmesini şimdilik zorlaştırmaktadır [18].

2.1.2 Hidro Enerji

Dünya çapında ortalama yükseklikleri ortalama 800 metre olarak düşünülebilecek barajlarda yıllık olarak toplam 10^{17} kg su depolandığı tahmin edilmektedir. Dünya genelinde barajlarda depolanan su miktarının yılda 10^{17} kg olduğu tahmin edilmektedir ve bu potansiyel $8,10^{20}$ J civarında bir enerjiye denk gelmektedir. Bununla birlikte hidro enerji üretiminde enerji kaybının fazla olması mevcut potansiyelin tamamıyla kullanılabilmesini engellemektedir [3, 14, 19].

Bir ülkenin brüt teorik hidroelektrik potansiyeli o ülkenin kara ve deniz hudutlarındaki tüm akışların %100 değerlendirilmesi varsayımıyla hesaplanır. Bu durum mümkün olmadığından değerlendirilebilir azami hidro-enerji potansiyeli teknik yapılabilir hidroelektrik potansiyel olarak adlandırılır. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü'nün 2016 yılı faaliyet raporuna göre; Türkiye'nin brüt teorik hidro-enerji potansiyeli 433 milyar kWh olarak belirlenmiştir. Ülkemizin teknik yapılabilir hidro-enerji potansiyeli ise 216 milyar kWh, ekonomik potansiyel de 158 milyar kWh/yıl olarak belirtilmiştir. Ekonomik potansiyel ile teknik yapılabilir potansiyelin farklı olması, teknik olarak inşası mümkün her tesisin ekonomik verimlilik şartlarını sağladığı anlamına gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Mezkûr rapora göre Türkiye'nin ekonomik hidro enerji potansiyelinin yeni projelerle birlikte önümüzdeki yıllarda 180 milyar kWh/yıla ulaşması hedeflenmektedir.

Yine aynı raporda Türkiye'nin teknik olarak değerlendirilebilir hidroelektrik potansiyeli dünya teorik potansiyelinin %1,5'i, Avrupa potansiyelinin ise %17,6'sı olarak belirtilmiştir. Ülkemizin bu potansiyeli ile Avrupa ülkeleri içerisinde Rusya'dan sonra en büyük potansiyele sahip ikinci ülke konumunda olmasına rağmen bu potansiyelinin gelişim oranı açısından iyi bir konumda olmadığı belirtilmektedir. DSİ genel Müdürlüğü'nün 2016 raporunda, ABD'nin teknik hidroelektrik potansiyelinin %86'sını, Japonya'nın %78'ini, Norveç'in %72'sini, Kanada'nın 56'sını, Türkiye'nin ise %37,3'ünü geliştirdiği ifade edilmektedir [20].

2.1.3 Gelgit enerjisi

Gelgit enerjisi, ayın dünya üzerindeki çekim gücüyle suların alçalıp yükselmesine bağlı olarak ortaya çıkan bir enerjidir.

Okyanuslardaki gel-git hareketlerinin 3000 TWh'lik enerji kapasitesi olduğu ve bu kapasitenin %2'lik kısmının değerlendirilebilir olduğu hesaplanmaktadır. Dünyada gel-git seviye farkı 5 metrenin üzerinde olan kırk bölge tespit edilmiştir. Avrupa ve uzak doğu ülkelerinde gel-git potansiyeli yüksektir.

Gel-git enerjisi yatırım maliyetlerinin yüksekliği ile de anılmaktadır. Avustralya ve Fransa'da yüksek gel-git potansiyelinin değerlendirilmesiyle ilgili yaşanan tartışmalar, maliyet kaynaklı engeller sebebiyle hükümetlerin fosil kaynakların ve nükleer enerjinin kullanımına devam edilmesi yönünde karar almasıyla sonuçlanmıştır. Gel-git enerjisinin değerlendirilmesinin çevreye neredeyse hiçbir zararının olmamasının yanı sıra kararlı ve sürekli bir enerji türü olmayışı dezavantaj oluşturmaktadır. Bu gibi dezavantajlar gel-git enerjisini hali hazırda daha az tercih edilen bir enerjiye dönüştürmektedir [3, 16, 21-23].

2.1.4 Rüzgâr Enerjisi

Dünyaya gelen güneş enerjisinin aşağı yukarı %2'lik kısmı rüzgâr enerjisine dönüşür. Rüzgârlar, yer yüzeyinin farklı güneşlenme süresi ve güneşlenme açıları etkisiyle farklı ısınmasından kaynaklanır [24].

Rüzgâr enerjisi rüzgâr türbinleri vasıtasıyla elektrik enerjisine çevrilir. Bu çevrim rüzgârın kinetik enerjisinin mekanik enerjiye, mekanik enerjinin de elektrik enerjisine dönüşmesiyle gerçekleşir. Büyük ölçekli rüzgâr enerjisi santrallerinde genellikle 1,0-7,5 MW kapasiteye sahip, yatay eksenli türbinler tercih edilmektedir. Yatay eksenli rüzgâr türbinleri, çeşitli kanat sayılarına sahip olabilir. Bu tip türbinler rüzgârın önden veya arkadan alınmasına göre iki çeşit olarak üretilir. Bir de düşey eksenli rüzgâr türbinleri vardır ki, bunların eksenleri rüzgâr yönüne ve düşey olmakla beraber kanat yapıları da düşeydir. Elektrik üretiminde tercih edilen rüzgâr türbinler çoğunlukla yatay eksenli, üç kanatlı ve önden rüzgârlıdır. Üç kanatlı rüzgâr türbinlerinin kanat çapları 100 m ve üzeri değerine ulaşabilmektedir. Günümüz teknolojisinde rüzgâr türbinlerinin rotor göbek yükseklikleri 60 – 120 m arasında olmaktadır. Bu yükseklikteki rüzgâr hızı, rüzgâr türbiniyle elde edilebilecek en yüksek enerji miktarını doğrudan etkiler [24].

Rüzgâr türbinlerinin hız aralıkları cut-in, cut-out denilen hızlarla belirlenir. Cut-in hızı elektrik enerjisi üretimine başlanan en düşük hızdır ve cut-out hızı da rüzgâr türbininin çalışabileceği en yüksek hızı ifade eder. Bir rüzgâr türbini sisteminde elde edilen en büyük güç değeri o türbinin nominal hızıyla elde edilir ki, bu hız cut-in cut-out değerlerinin yaklaşık orta seviyelerindedir [24].

Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü verilerine göre, 6,5 m/s üzerindeki rüzgâr hızları göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye'nin denizlerde 17393,2 MW ve karada 131756,4 MW değerinde rüzgâr enerjisi potansiyeli vardır. Rüzgâr enerjisinin üretilebilmesi için uygun şartların uygun arazide 50 metre yükseklikte 7 m/s rüzgâr hızı olmasıyla karşılanacağı kabul edildiğinde, Türkiye'nin rüzgâr potansiyeli karada 48000 MW ve denizde 5300 MW olarak ortaya çıkmaktadır [3].

Rüzgâr enerjisinden elde edilen mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülebildiği gibi, sulama için de kullanılabilir. Betz teoremine göre, rüzgâr enerjisi mekanik enerjiye en fazla %59,3 oranında dönüştürülebilir [23].

2.1.5 Jeotermal Enerji

Dünyanın iç ısısından gelen enerji jeotermal enerjidir. Dünya çekirdeğinin ısısı 7000 °C civarındadır. Yer kürenin sıcaklığı yüzeye doğru düşer. Bu düşüş her 100 metrede yaklaşık 3 °C'dir. Yer kürenin iç kısmından yüzeyine doğru değişen bu sıcaklık bir ısı akışını tetikler. Jeotermal enerji etkisiyle sıcak buhar oluşur ve bu jeotermal buhar enerjisi ısıtma seracılık, elektrik üretimi, termal tesisler gibi geniş alanlarda kullanılabilir [14].

Ülkemiz jeotermal enerji bakımından zengin sayılabilecek bir konumdadır. Alp – Himalaya dağ kuşağında yer alan Türkiye, genç tektonik dönemde kazanmış olduğu çok kırıklı yapısı ve geçmiş volkanik hareketler sebebiyle jeotermal enerji bakımından zengin bir coğrafyaya sahip olmuştur [25].

Dünyada jeotermal enerjiyi en çok kullanan ülkeler sırasıyla ABD, Filipinler, Endonezya, Meksika, İtalya ve Yeni Zelanda'dır. Türkiye'nin Kurulu jeotermal gücü ise son on yılda hızlı bir artış göstermiştir [3].

Isı kaynağı, ısıyı yüzeye taşıyan akışkan ve akışkan dolaşımını sağlamaya yeterli durumda kayaç geçirgenliği jeotermal kaynakların üç önemli bileşenidir.

Magma tabakasının ısıyı yer yüzeyine doğru taşıyacak şekilde yükselmesi, jeotermal alanlarda yüksek sıcaklıktaki kayaç ve yer altı sularının daha sığ yerlerde bulunmasına sebep olur.

Jeotermal rezervuarların 150°C'den düşük sıcaklıkta olduğu sistemler düşük sıcaklıklı 200 °C'den yüksek olan sistemler ise yüksek sıcaklıklı sistemler olarak anılır. Ayrıca 20 °C – 70 °C ve 75 °C – 150 °C arası jeotermal sahalar da mevcuttur.

Jeotermal sistemler, sıvı ağırlıklı, hem sıvı hem buhar içeren çift fazlı ve buhar ağırlıklı olmak üzere üç rezervuar tipinde olabilir [26].

Jeotermal enerji ile işletilen elektrik santralleri, CO₂, NO_x ve SO_x gazlarının salınımı açısından çok düşük seviyelerde olduğundan, jeotermal enerji temiz bir enerji türü olarak adlandırılmaktadır [26].

2.1.6 Dalga Enerjisi

Dalga enerjisi, günümüz uygulamalarında ticari olarak yeterli verimlilik düzeyinde olmasa da geliştirilmekte olan yenilenebilir enerji türlerindedir [14].

Rüzgârların deniz üstünde esmesiyle meydana gelen dalgaların içerdiği enerji önemli boyutlardadır. Türkiye’de yaklaşık 18,5 TWh/yıl dalga enerjisi kapasitesi olduğu tahmin edilmektedir [3].

Dalga enerjisi konusunda yapılan bilimsel çalışmalar, 90’lı yıllarda petrol krizlerinin de etkisiyle hız kazanmıştır. Dalga enerjisinden elektrik üretimi üzerine ciddi çalışmalar yapılmakla birlikte, iktisadi olarak makul seviyelerde bir verimlilik mevcut değildir [16].

2.1.7 Biyokütle

Bitki ve hayvansal maddeler, atıklarıyla birlikte biyokütle olarak adlandırılır. Biyokütle organik ve yanma ve metabolik reaksiyonlar ile oksijenle etkileşiminde ısı açığa çıkarır. Bu ısı, özellikle 400 °C üzerinde olduğu durumlarda iş ve elektrik üretimi için kullanılabilir. Biyokütle ham maddeler, kimyasal ve biyolojik proseslerle biyoyakıtlara dönüştürülebilir. Biyokütle böylece daha verimli daha kolay taşınabilen formlarda değerlendirilebilir.

Biyoyakıtlara misal olarak metan gazı, sıvı etanol, metil esterler, yağlar ve katı çar gösterilebilir. Biyoenerji terimi bu tür yakıtlar ve biyokütle için kullanılabilir.

Biyokütlenin iç enerjisi fotosentezle solar ışınının yakalanması yoluyla oluşur [17].

Biyokütle, yetiştirme şartlarının kolaylığı, genelde ekonomik olması, atıklardan da elde edilebilmesi, stoklama kolaylığı gibi sebeplerle sanayide yaygın olarak yer bulmaktadır.

Biyokütle, kimyasal veya biyolojik dönüşüm teknikleriyle yakıt ve değerli kimyasalların üretiminde kullanılabilir [13].

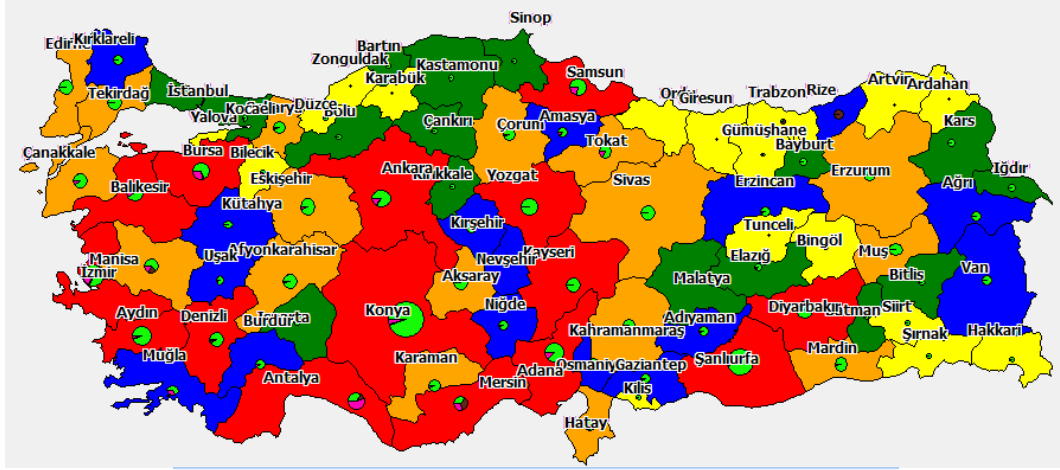
Son yıllarda tarımcılık faaliyetlerine enerji bitkileri üretimi de hızlı bir şekilde dahil olmaya başlamıştır. Dünyada en çok biyoetanol ve biyodizel kullanan ilk iki ülke ABD ve Brezilya'dır [3].

Biyokütle enerjisi, tükenmez bir kaynak olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle kırsal kesimdeki ekonomik kalkınma etkisiyle de önemlidir. Yerel olarak elde edilebilmesi, atıklardan da kullanılabilmesi ile uygun ve ekonomik bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır.

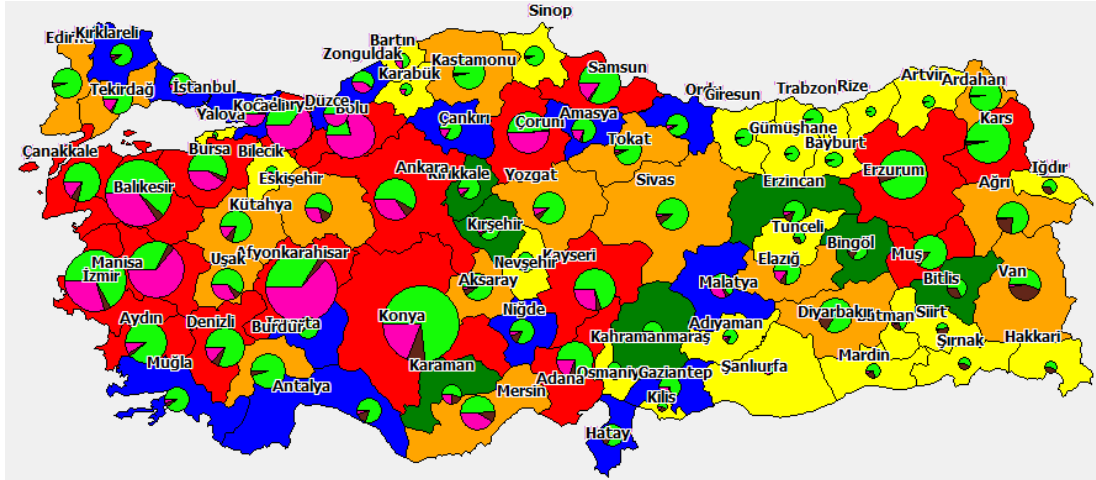
Biyokütle kaynakları çok çeşitlidir. Her türlü bitkisel ve hayvansal madde ve bunların atıkları, hayvan gübreleri, evlerde oluşan organik çöpler, organik sanayi atıkları bu kaynaklardandır.

Kısıtlı olan fosil yakıtlara karşın biyokütlenin yenilenebilir enerji için kullanılması enerji ve çevre sorunlarının çözümünde odak noktalarından birisidir [27].

Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü'nün Türkiye yenilenebilir Enerji Potansiyeli Atlasına göre ülkemizin bitkisel ve hayvansal biyokütle enerji potansiyelleri Şekil 2.4 ve şekil 2.5'te verilmiştir [28].



Şekil 2.4: Türkiye'nin bitkisel enerji değeri analizi (TEP/Yıl).



Şekil 2.5: Türkiye'nin hayvansal atık enerji potansiyeli analizi (TEP/yıl).

Biyokütle materyalinin doğrudan yakılması dışında en yaygın ve uygulanabilir biyoyakıt üretme şekli biyogaz üretimidir. Biyogaz, oksijensiz ortamda biyokütlenin fermantasyonu ile oluşur.

Biyogaz insan faaliyetleri sonucu açığa çıkan organik çöpler, tarım atıkları, hayvan dışkıları, çeşitli tarım mahsulleri, meyve posaları, selülozik biyoküteller, orman artıkları gibi malzemelerden uygun pH ve sıcaklık şartlarında üretilebilir. Biyogaz enzimatik hidroliz, bakterilerle organik asit dönüşümü ve metan jenerasyonu safhalarıyla açığa çıkar [23].

Biyokütle enerjisi her ne kadar revaçta olsa da bu enerji, 1985 yılı sonrasında, enerji arzı sıralamasında ikincilik olan yerini kaybetmiştir.

Dünya çapında enerji tüketimleri incelendiğinde biyokütle enerjisinin payının %10 olduğu görülmektedir. Türkiye’de biyokütle enerjisinin büyük kısmı klasik anlamda yakılarak kullanılmaktadır ve dünyanın geri kalanında da bu durum farklı değildir [29].

Biyokütlenin biyoyakıtı dönüştürüldüğü kısıtlı kullanım alanında bu çalışmanın merkezinde bulunan piroliz de bulunmaktadır.

3. PİROLİZ

Yunanca'da ateş ortaya çıkması anlamındaki Pyro-lysis kelimelerinden gelen piroliz kavramı, esasen biyokütlenin oksijensiz ortamda termokimyasal bozunma ile parçalanması anlamında kullanılmaktadır. Yukarıda da bahsi geçen petrol krizlerinin etkisiyle biyokütleden piroliz yoluyla sıvı ve gaz yakıt elde etme imkânı önemli hale gelmiştir. Piroliz ile sıvılaştırılan biyokütleden elde edilen ürün pirolitik yağ olarak adlandırılır. Pirolitik yağ bileşenleri içinde fenol, keton, aldehit, furfural bileşikleri bulunabilir. Genellikle piroliz yöntemi ile biyokütle sıvılaştırılarak "biyo-yag"a çevrilir [30].

Pirolitik yağ, genellikle standart motor ve türbinlerde kullanıma elverişli değildir. Elde edilen sıvının fiziki ve kimyevi özelliklerine göre yakma sistemlerinin ayrıca tasarlanması gerekebilir. Piroliz ürünleri katı, sıvı ve gaz fazda elde edilirken, hangi fazın enerji eldesi açısından daha verimli olduğu uygulanan prosesin şartlarına bağlıdır. Sıcaklık, basınç, alıkonma süresi, inert gaz akış hızı, reaktor tipi vd. amiller piroliz çıktılarının enerji kapasitelerini doğrudan etkiler [31].

Piroliz yöntemi özellikle uzun zincirli selülozik yapılar başta olmak üzere, biyokütleden sıvı elde etmek üzere kullanılan en uygun kimyasal işlemdir. Biyokütle pirolizi yaygın olarak 300 °C ile 700 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Farklı sıcaklık kademeleri, farklı özelliklerde ve farklı kompozisyonlarda ürün verir [32]. Her ne kadar piroliz başlangıç sıcaklığı genel çerçevede 300~350 °C olarak gösterilse de 250~300 °C aralığında yapılan piroliz uygulamaları da mevcuttur.

Düşük sıcaklık ve alıkonma süresi katı ürünün (char) verimini, yüksek sıcaklık ve alıkonma süreleri ise gaz ürün verimlerini arttırmaktadır. Orta derecedeki sıcaklıklar ve kısa piroliz buharı alıkonma süreleri ise sıvı ürün verimini arttırmaktadır. Hızlı piroliz yöntemi sıvı ürün üretiminde en etkin yöntemdir. 500 °C civarındaki sıcaklıklar genelde sıvı pirolitik ürün eldesi için en yüksek verimliliğin elde edildiği sıcaklıklardır [32, 33]. Piroliz, ligno-selülozik biyokütlenin başta yakıt olmak üzere farklı kimyasallar elde etmek üzere termokimyasal dönüşümü için bilinen ve kullanılan en eski yöntemlerdendir. Klasik piroliz yöntemleri biyokütlenin

termokimyasal dönüşümü için her zaman kolay bir seçenek olmamaktadır ve bu sebeple özellikle yüksek sıvı verimini sağlayan hızlı piroliz tekniği bu sahada büyük bir keşif olarak görülmektedir [34].

Piroliz uygulamalarında tarım ve orman atıkları, lignoselülozik veya selülozik sanayi atıkları, atık lastikler sıkça kullanılır. Orman ürünleri selüloz, hemiselüloz, lignin, reçine, nişasta, çeşitli yağlar ve enzimler ihtiva eden küçük hücrelerden oluşan lifli bir yapıya sahiptir. Selüloz bu maddeler içinde hücre yapısında en fazla bulunan maddedir ve kuru odun ağırlığının % 40 ~ % 50'sini oluşturur [35].

3.1 Piroliz Yöntemleri

Piroliz yöntemleri geleneksel (yavaş), hızlı ve flash (ani) piroliz olarak 3 grupta sınıflandırılır.

3.1.1 Geleneksel (Yavaş) Piroliz

Geleneksel piroliz olarak da adlandırılan yavaş piroliz, geçmişi binlerce yıl öncesine dayanan çoğunlukla odun kömürü elde etmeye yönelik olarak kullanılan bir piroliz yöntemidir. Bu yöntem ucuz ve verimlidir. Yavaş piroliz neticesinde katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilir. Yüksek sıcaklıklarda gaz ürün, daha düşük sıcaklıklarda ise sıvı ürün verimi artar. Düşük sıcaklıklarda uzun alıkonma süreleri ve uzun reaksiyon süresi ile katı ürün elde etmek için kullanılabilir ki, yavaş piroliz genellikle katı ürün elde etmek üzere tercih edilir [13].

Yavaş pirolizde, ısıtma hızı da yavaştır. Biyokütle sabit sıcaklıkta tutulur ya da sıcaklık yavaş yavaş yükseltilir. Böylece biyokütlenin tamamıyla odun kömürüne dönüşmesi amaçlanır [36-38].

3.1.2 Hızlı Piroliz

Yavaş piroliz ile daha çok katı ürün elde edilirken, alternatif sıvı yakıtlara duyulan ihtiyacın artmasıyla birlikte, yüksek ısıtma hızlarıyla sıvı ürün elde edilmesine matuf olarak hızlı piroliz yöntemi uygulanmaya başlanmıştır. Hızlı piroliz ile yüksek kalitede biyoyakıt üretimi, çeşitli reaktörler ve hassas kontrol ile mümkün olmaktadır [32].

Hızlı piroliz uygulanırken, reaktör seçimi ve kurulumu, kurutma veya kavurma gibi ön işlemler, ısı kaynağının ayarlanması, uygun ısı transferinin ve ısıtma hızının sağlanması, reaksiyon sıcaklığı, alıkonma zamanı, inert gaz akış şartları göz önünde bulundurulmalıdır [37, 39]. Hızlı piroliz, kısa sürede uygulanması ve yüksek verimlilikte sıvı ürün edilebilmesi sebebiyle piroliz ile sıvı yakıt üretimi konusunda avantaj sağlamaktadır. Hızlı pirolizde ısıtma hızı saniyede 100 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Pirolitik sıvı miktarının fazla olabilmesi için, reaksiyon sonucu ortaya çıkan gaz fazındaki ürünler reaktörde tutulmayarak hızlıca uzaklaştırılır ve soğutulur. Soğutma işleminin ardından sıvı ürün toplanır. Böylece ikincil reaksiyonların oluşma ihtimali oldukça düşürülmüş olur. Hızlı piroliz ile sıvı üretim verimi katı biyokütlenin ağırlıkça % 75'ine kadar çıkabilmektedir. Hızlı piroliz sonunda katı ürün verimi düşüktür ve gaz ürün kütlece katı üründen fazla olabilir. Elde edilen gaz ürün piroliz reaktörünün ısıtılmasında kullanılmak üzere prosese döndürülebileceği gibi, farklı ısıtma veya yakma işlemleri için de değerlendirilebilir [40].

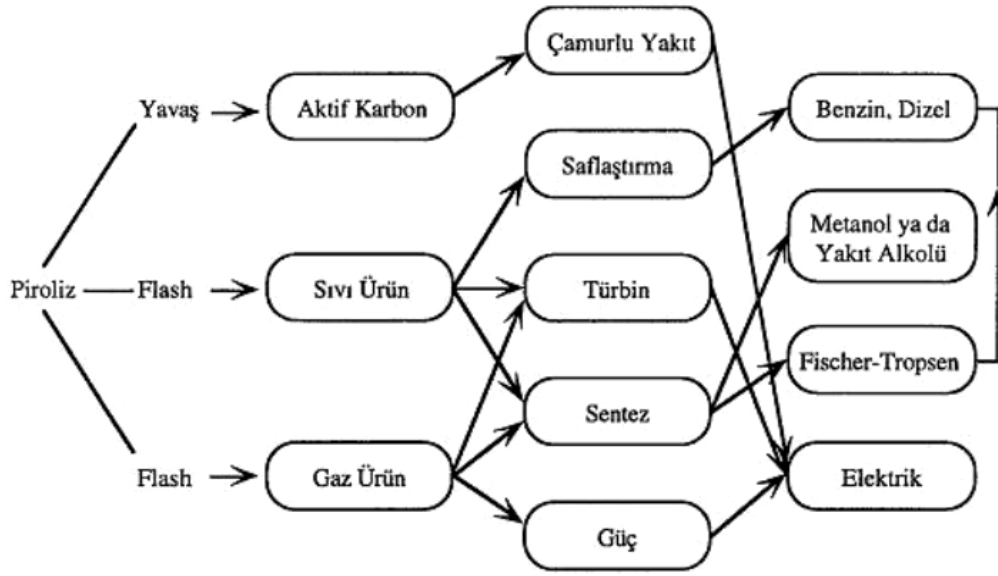
3.1.3 Flash (Ani) Piroliz

Flash ya da ani piroliz olarak da tanımlanan piroliz tekniğinde reaksiyon saniyeler içinde gerçekleşir. Bu tür bir reaksiyon için reaktör tasarımı ve seçimi özenle ve özel olarak yapılmalıdır Flash pirolizde çok yüksek ısıtma hızları gereklidir. Büyük biyokütlelere uygulanması güçtür. Flash pirolizde doğal olarak alıkonma süreleri de çok kısadır. Biyokütlenin ıslak ağırlığının % 80'i, kuru ağırlığının ise % 70'i civarında sıvı elde edilebilir [32].

Flash piroliz sonucunda kullanılan biyokütlenin kimyasal bileşimine göre içeriği değişen karmaşık hidrokarbon sıvılar elde edilir [41].

3.2 Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Bir biyokütlenin pirolizinden piroliz reaksiyonunun ve ortamının özelliklerine göre farklı özellikte kimyasallar elde edilebilir. Elde edilen ürünler katı, sıvı, gaz olarak ve birincil ve ikincil ürünler olarak sınıflandırılabilir. İkincil ürünler genellikle sıvı ürünün işlenmesi ile üretilir [42].



Şekil 3.1: Piroliz dönüşümüyle elde edilen birincil ve ikincil ürünler [43].

3.2.1 Birincil Ürünler

Pirolizden elde edilen birincil ürünler gaz, sıvı ve katı ürün olmak üzere üç başlıkta incelenebilir.

3.2.1.1 Gaz Ürün

Piroliz ile elde edilen gaz, reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli oranlarda metan, asetilen, propan, bütan, etan, karbon dioksit, karbon monoksit, hidrojen ve su gibi kimyasallar içerebilir. Piroliz gazının ısıl değeri orta derecededir. Doğal gazla karşılaştırıldığında %30 ~ % 65 oranında kalorifik değere sahiptir. Piroliz gazı piroliz sisteminin ısıtılması için sisteme geri döndürülebilir ya da biyokütlenin kurutulması veya kavrulması gibi ön işlemlerde değerlendirilebilir. Bununla birlikte güç santrallerinde ısıtma sistemlerinde de değerlendirilebilir [44-46].

Gaz ürün verimi flaş ya da hızlı pirolizde ağırlıkça % 80 oranında olabilir. Eğer reaksiyon çıkışında en fazla gaz ürünü elde etmek ve daha yüksek ısıl değer elde etmek istenirse; gaz ürün soğutulmadan doğrudan yakılabilir. Böylece sıcak gaz bileşiminde bulunan sıvı buharları da yakıt olarak kullanılmış olur. Eğer gaz ürün soğutulursa sıvı buharları gaz içinden ayrılmış olur [43].

3.2.1.2 Katı Ürün

Pirolizin yavaş, hızlı ve ani uygulamalarında katı ürün elde edilebilir; fakat en yüksek katı verimi için genellikle tercih edilen yöntem yavaş piroliz yöntemidir.

Katı ürün 8000 cal/gr civarına kadar ısıl değere sahip olabilir. Pirolize maruz kalan biyokütlenin kimyasına göre % 2 ~ 20 arasında kül oranı içerebilir. Biyo-çar olarak da adlandırılan katı ürün, 6000 cal/g civarında olabilen ısıl değeri ile yakıt olarak kullanılabilir gibi, kimya ve metalürji sektörlerinde de kullanım alanı bulmaktadır [46-49].

Katı ürün, aktif karbon olarak kullanılabilir. Pirolizden elde edilen karbon ile karbon nano tüp üretilmesi üretimi yapılma imkânları keşfedilebilir. Piroliz katı ürünü briket halinde veya başka biyokütlerle karıştırılarak yüksek verimli yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca yüksek hidrojen içerikli gaz elde etmek için gazifikasyon uygulamasında, piroliz katı ürünü iyi bir tercihtir [32].

3.2.1.3 Sıvı Ürün

Piroliz sıvısında düşük molekül ağırlıklı suda çözünebilen bileşikler ve molekül ağırlığı yüksek yakıt özellikli ve suda çözünemeyen bileşikler bulunur [13]. Piroliz sıvısına ait bazı ortalama değerler ve karşılaştırmalı bilgiler tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Pirolitik sıvı genel özellikleri ve bazı fosil yakıtlarla mukayese [13].

Özellikler	Piroliz sıvı türün	Dizel	Ağır fuel-oil
Yoğunluk (kg/m ³ , 15°C)	1220	854	963
Viskozite (cSt, 50°C)	13	2.5	351
Parlama noktası (°C)	66	70	100
Akma noktası (°C)	-27	-20	21
Kül (%)	0.13	< 0.01	0.03
Kükürt (%)	0	0.15	2.5
Su (%)	20.5	0.1	0.1
Alt ısıt değer (cal/gr)	4183	10250	9728
pH	3	-	-
Elementel bileşimi (%)			
C	48.5	86.3	86.1
H	6.4	12.8	11.8
O	42.5	-	-
S	-	0.9	2.1

Fosil yakıtlar ile piroliz sıvısı arasındaki, su içeriği, pH değeri, moleküler içerik, stabilite vb. özelliklerdeki farklılıklar gerek kullanım gerekse depolama safhalarında açıkça görülebilir. [49]. Piroliz reaksiyonu sonucunda biyokütlenin içeriğine bağlı olarak farklı oranlarda organik ve inorganik içerikler açığa çıkar.

Literatürde, piroliz ürünleri içinde bu çalışmanın odak noktası olan piroliz sıvısı içinde en az % 0,1 oranın bulunduğu tespit edilen bileşikler aşağıda listelenmiştir.[51-53]

Tablo 3.2: Piroliz Sıvısı İçeriğindeki Organik Bileşikler.

ASİTLER Formik – Asetik – Propanoik – Hidroksiasetik – Krotonik – Bütanoik Pentanoik (Valerik) ve türevleri – Kaproik – Benzoik - Heptanoik
ESTERLER Metil Format – Metil asetat – Propiolakton – Metil Propionat – Bütirolakton Metil Krotonat – Metil n-Bütirat – Valerolakton - Anjelikalakton – Metil Valerat
ALKOLLER Metanol – Etanol – 2-Propan-1-ol – İzobütanol – 3-Metil-1-Bütanol – Etilen Glikol

Tablo 3.2 Piroliz Sıvısı İçeriğindeki Organik Bileşikler (Devamı).

<p style="text-align: center;">KETONLAR</p> <p style="text-align: center;">Aseton – 2-Bütenon – 2,3 Bütandion – Pentenon türevleri – Pentenedion Pentenolon türevleri – Hekzanon türevleri</p>
<p style="text-align: center;">ALDEHİTLER</p> <p style="text-align: center;">Formaldehit – Asetaldehit – Akrolein – 2-Bütenal türevleri – Pentenal - Etandial</p>
<p style="text-align: center;">FENOLLER</p> <p style="text-align: center;">Fenol – Metil Fenol türevleri – Dimetil Fenol türevleri – Etil Fenol - 2,4,6 triME Fenol – diOH Benzen türevleri – 4-Metoksi Katekol - 1,2,3 tri-OH-benzen</p>
<p style="text-align: center;">GUAIAKOLLER</p> <p style="text-align: center;">2-metoksi Fenol – 4-metil Guaiakol – Etil Guaiakol – Eugenol – Isoeugenol 4-propil Guaiakol – Asetoguiakon – Propioguiakon</p>
<p style="text-align: center;">SRİNGOLLER</p> <p style="text-align: center;">2,6-DiOME Fenol – Metil Sringol – 4-Etil Sringol – Propil Sringol – Sringaldehit 4-propenil Sringol – 4-OH-3,5DiOME Fenil Etanon</p>
<p style="text-align: center;">ŞEKERLER</p> <p style="text-align: center;">Levoglukosan – Glikoz – Fruktoz – D-ksiloz – D-arabinoz – Selübiosan 1,6 Anhidroglikofronoz</p>
<p style="text-align: center;">FURANLAR</p> <p style="text-align: center;">Furan – 2-Metil Furan – 2-furanon – Furfual – 3-metil-2(3h)furanon Furfural Alkol – Furoik Asit – Metil Furat – 5-metil Furfurat 5-OH-metil-2-furfural – Dimetil Furan</p>
<p style="text-align: center;">MUHTELİF OKSİJENATLAR</p> <p style="text-align: center;">Hidroksiasetaldehit – Asetol – Metilal – Dimetilasetal – Asetal – Asetiloksi2propan 2-OH3-ME-2-siklopenten-1-on – Metil Siklopentelenon 1-asetiloksi-2-propanon – 2-metil-3-hidroksi-piron – 2-metoksi-4-4metilanisol 4-OH-3-metoksibenzaldehit - Maltol</p>
<p style="text-align: center;">ALKENLER</p> <p style="text-align: center;">2-metil Propen – Dimetilsiklopenten – Alfapinen – Dipenten</p>
<p style="text-align: center;">AROMATİKLER</p> <p style="text-align: center;">Benzen – Toluen – Ksilen – Naftalin – Fenantren – Floranten - Çrisen</p>
<p style="text-align: center;">AZOTLU BİLEŞİKLER</p> <p style="text-align: center;">Amonyak – Metil Amin – priding – Metil Pridin</p>

Biyoyakıtların inorganik veya mineral kısmında, Kalsiyum, Potasyum, Silisyum, Alüminyum, Demir, Kükürt, Fosfor, Sodyum, Magnezyum, Krom, Lityum, Çinko, Magnezyum, Nikel, Mangan, Titanyum, Baryum, Bakır, Vanadyum, Klor bulunabilir. Bu inorganik muhteva biyokütlenin cinsine göre değişiklik gösterebilir. Mesela meşenin pirolizinde Vanadyum ve Klor tespit edilmemişken, kavağın pirolizinde bu kimyasallara rastlanmıştır. Buna karşılık çam ve meşenin pirolizinde baryum mevcut iken kavağın pirolizi sonucu baryuma rastlanmamıştır. [52, 54 - 56]. Bu inorganik içerikler farklı iyon formlarında olabileceği gibi aynı zamanda piroliz reaksiyonu için birer katalizör etkisi de gösterebilir [32, 51-53].

Piroliz sıvısı veya biyo-yağ, uygun tasarlanmış fırın ve brülörlerde ısıtma amaçlı yakıt olarak kullanılabilmesi gibi elektrik üretiminde de değerlendirilebilmektedir. Bunların yanı sıra dizel motorlarda kullanımına dair çalışmalar mevcuttur [57-59].

Biyoyakıtlar Levaglukosen içeriği sebebiyle de kıymetlidir. Peletleme işlemlerinde bağlayıcı ve yapıştırıcı malzeme içeriklerinde katkı maddesi veya fenolik özellikte malzeme olarak kullanılabilir [32, 60].

3.2.2 İkincil Ürünler

Karmaşık kimyasal yapıya sahip piroliz ürünleri ağırlıklı olarak organik yapıda olup oksijen içeren kimyasallar bakımından da zengindir. Birincil pirolitik ürünlerden üretilen yakıtlar ve diğer kimyasallar ikincil piroliz ürünleridir [46].

İkincil ürünler yakıt olarak kullanılmakla birlikte yakıt kaliteleri oksijen içerikleri ile bağlantılıdır. Yüksek oksijen içeriği, pirolitik ürünlerin yakıt kalitesini düşürür ve yanı sıra korozif bir özellik verir. Bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması veya en aza indirilmesi için hidrojenasyon zeolit katalizör gibi yöntemler uygulanır. Bileşenlerin içeriğinde yüksek oranda bulunan oksijenin, hidrojen ekleyerek su içeriğinde veya zeolit katalizör kullanılarak karbondioksit içeriğinde uzaklaştırılması piroliz ürünlerinin yakıt, kullanım ve depolama özellikleri bakımından verim arttırıcı nitelik sağlar [61-63].

3.3 Piroliz Ürünlerinin Toksikite Özellikleri ve Depolama Şartları

Piroliz ürünlerinin içinde sıvı fazda en zararlı olarak gösterilebilecek kimyasallardan birisi formaldehittir. Kullanılan biyokütle ve piroliz yöntemine bağlı olarak bir çay kaşığı piroliz sıvısında bulunan formaldehit miktarının, oral dozda 6,2 kg. ağırlığındaki bir memeliyi % 50 oranında öldürme potansiyeli vardır. 6,2 kg'lık bir memeli üzerinde formaldehitin oral LD₅₀ değeri 100 mg/Kg olarak belirtilmiştir. Solunum halinde ise LC₅₀ değeri formaldehit için saatte 203 mg/m³ olarak verilmiştir. Toksikite furfural alkol için de formaldehite yakın değerlerdedir. Bahsi geçen iki kimyasalın yanı sıra piroliz sıvı içinde bulunabilen akrolein, furfural, asetaldehit, fenol ve dimetil fenol, formik asit ve dihidroksi fenol de zehirli olarak tanımlanmıştır. Toksik etkiler sinerjistik olabilir ve eğer bir piroliz sıvısı bu kimyasalların hepsini veya çoğunu içeriyor olsaydı, piroliz sıvısının toksisitesi oldukça öldürücü olurdu. Piroliz sıvısı içinde başta formaldehit olmak üzere diğer tehlikeli kimyasalların oranı sınırlıdır. Bu oran genelde % 0,1 ~ 0,3 arası olup; değerler alt sınıra daha yakındır. Bununla birlikte piroliz sıvılarının farklı içerikleri ve tehlikeli sayılan kimyasalların her birinin kendilerine has metabolik yollar izlemesi sebebiyle piroliz sıvıları genel olarak memeliler üzerinde o kadar da öldürücü değildir. Neticede kirli ellerle yenilen bir yiyecekten bulaşan piroliz sıvısının ciddi bir endişe yaratmayacağı söylenebilir [52, 64].

Piroliz reaksiyonu sonucu açığa çıkan gaz içerisinde karbon dioksit ve karbon monoksit bulunur ve bunlar en yaygın bilinen kirletici gazlardandır. Pirolizin gaz ürünleri arasında metan, etan, etilen, propan, propilen, asetilen, büten, hidrojen ve su buharı sayılabilir [36]. Bu gazlar yanıcı olmakla beraber sağlık açısından da belirli etkilere sahiptir. Uzun süre veya yüksek konsantrasyonda solunmaları halinde ölüme kadar varan sonuçlar doğabilir. Misal olarak etilen gazı farelerde 96 pph LC₅₀ değerine ve çözelti halinde, balıklarda 22 mg/l (saatte) LC₅₀ değerine sahipken; tekrarlayan yüksek dozda maruziyetlerde insanlar için karaciğer rahatsızlıkları başta olmak üzere ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir [36, 65, 66].

Karbon monoksit % 10'un üzerindeki konsantrasyonlardaki maruziyetlerde bayılmaya ve maruziyetin süresinin artması durumunda ölüme yol açabilir. Karbon dioksitin daha düşük dozları baş ağrısı ve nefes darlığı gibi etkiler gösterir. Karbon monoksit, 2500 ppm üzerindeki konsantrasyon değerlerinde öldürücü etki

gösterebilir ve daha düşük dozlarda bulantı, baş ağrısı, şuur kaybı, kalpte çarpıntı ve nefes darlığı etkileri gösterebilir [67]. Tüm bunların yanı sıra piroliz gazları atmosfere salındığında sera etkisine sebep olur.

Piroliz ürünlerinin yanması sonucu ortaya çıkan salınımlar biyokütlenin kimyasına göre farklı içeriklerde olur. Genellikle sıvı yanması sonucu salınım değerleri fuel oil salınımlarıyla benzerlik gösterir. Diğer yandan SO_x salınımı olmazken, azot muhtevası kaynaklı NO_x salınımlarına rastlanır. Çeşitli işlemlerle piroliz sıvısı yanma emisyonlarında iyileştirmeler yapmak mümkündür [59]. Gaz fazdaki ürünün yakılmasıyla CO, NO_2 , SO_2 ve TOC açığa çıkar. Uygun bir yakma sistemi ve gaz temizleme uygulamasıyla piroliz gazı yakımı sonucu açığa çıkan emisyon standart değerlerin altında tutulabilir [68]. Katı ürün ağırlıkça karbondan oluşmakla birlikte yanma sonucu Karbon Dioksit, Karbon Monoksit, su buharı ve bazı mineraller ve metaller açığa çıkar [69,70].

Pirolitik biyoyakıtlar sıvı fazında genelde düşük viskozitede elde edildikleri halde depolama süresi uzadıkça daha viskoz hale gelebilir. Ayrıca pH değerleri de her zaman kararlı değildir. Düşük sıcaklıklarda depolanan piroliz sıvılarının viskozite kararlılığı daha iyidir. Uçucuların kaybı viskoziteyi etkileyen unsulardandır. Bu tür sıvıların saklandıkları kapların sızdırmazlık özellikleri uygun olmalıdır. Bu yüzden özellikle piroliz sıvılarının depolanmasında sıvı özelliklerinin takibi önemlidir ve uzun depolama süreleri tavsiye edilmez.

Piroliz sıvıları geniş aralıkta molekül ağırlığına sahip kimyasalları ve oksijene yapıları ihtiva eder. Sıvı reaksiyon sonrası termodinamik dengede olmayabilir ve bazı kimyasal reaksiyonların depolama esnasında devam ettiği de gözlemlenebilir.

Piroliz sıvılarının daha kararlı şartlarda depolanması için solvent ekleme, hidrojenasyon ve havayla ve antioksidanlarla teması en aza indirmek gibi usuller uygulanabilir. Yine de piroliz sıvısının petrol kaynaklı yakıtlardan daha az kararlı depolanma özellikleri olduğu rahatlıkla söylenebilir [53].

3.4 Piroliz Ürün Kombinasyonunu ve Verimini Etkileyen Unsurlar

Piroliz reaksiyonları etki eden pek çok unsur vardır. Bunların başında ele alınan biyokütlenin kimyasal yapısı ve içeriği gelir. Reaksiyon şartları da piroliz verimini ve ürün kombinasyonunu doğrudan etkiler. Reaksiyon sıcaklığı, inert gaz akışı, ısıtma hızı, reaktör yapısı, reaksiyon süresi, biyokütlenin parçacık boyutu, basınç gibi etkenler piroliz reaksiyonunun sonucunu önemli biçimde etkiler [71, 72, 73].

3.4.1 Reaksiyon Sıcaklığı

Piroliz sıcaklığında sıcaklık, reaksiyon mekanizmasını en çok etkileyen faktörlerden biridir. Sıcaklık katı, sıvı ve gaz fazındaki ürünlerin oluşumunda birincil ve ikincil reaksiyonlar açısından belirleyici rol oynar. Genel olarak sıcaklık yükseldikçe gaz verimi artarken katı verimi azalır ve sıvı verimi de orta seviyeli sıcaklıklarda en yükseğe çıkar. Sıcaklığın daha da artması ikincil reaksiyon hızını artırarak gazifikasyonu tetikler. Elde edilmek istenen fazın miktarını arttırmak farklı sıcaklık seviyelerinin uygulanmasıyla mümkün olurken; aynı faz içinde belirli kimyasalların ürün olarak veriminin arttırılması için de sıcaklık seviyesi önem arz eder. [74- 76].

Endotermik veya ekzotermik olabilen piroliz reaksiyonlarında aktivasyon enerjisi için reaksiyon ürünlerinin ısıl değerlerinden faydalanılabilir. Aktivasyon enerjisi ve termal bozunma için de sıcaklık seviyeleri ve bu seviyelerde reaksiyonun devam etme süresi önemlidir. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak piroliz prosesleri endotermik veya ekzotermik olabilir. Biyokütle hammaddeleri selülozik yapılar içermektedir. Prosesin gerçekleşmesi için gerekli enerji beslemeden veya katı üründen sağlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar piroliz hızı kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise kütle transferi kontrollü olarak gerçekleşmektedir [75-77].

3.4.2 Isıtma Hızı

Isıtma hızının sıcaklığın belirli bir zaman diliminde ne kadar arttığını ifade eder ve reaksiyon mekanizması üzerinde etkilidir. Piroliz reaksiyonlarında ısıtma hızının artışı, buharsızlaştırma safhasının sıcaklık aralığını, aktivasyon enerjisi değerlerini, sıvı üründeki fenolik içerik oranını, gaz ürün içindeki metan miktarını ve katı ürünün spesifik yüzey alanını artırır. Bununla birlikte katı ürün oranını ve sıvının su miktarını, karbon dioksit konsantrasyonunu ve viskozitesini azaltır [78].

Isıtma hızının artması sıvı ve gaz verimini olumlu yönde etkiler; fakat bu durum yüksek sıcaklıklarda etkisizliğe dönüşebilir [76].

3.4.3 Alıkonma Zamanı

Piroliz reaksiyonu boyunca oluşan uçucu bileşiklerin reaksiyon ortamından uzaklaşmasına izin verilmediği durumlarda alıkonma zamanı söz konusu olur. Alıkonma süresinin uzaması sıvı verimini arttırıcı etki yapar. Alıkonma süresinin uygulanmaması ve piroliz buharlarının hızla uzaklaştırılması, gaz ürün oluşumunu sağlayan ikincil reaksiyonlar açısından el verişsizdir. Piroliz reaksiyonu boyunca ortaya çıkan uçucu faz alıkonuldukça parçalanma reaksiyonlarının devam etmesiyle gaz ürün artışı sağlanır. Bu durumda birincil ürünlerin daha küçük zincirli moleküllere parçalandığı söylenebilir [78,79]

3.4.4 İnert Gaz Akışı

İnert gaz akışı piroliz ürünlerinin ortamdaki uzaklaşması açısından önemli bir role sahiptir. İnert gaz akışı hızlı olduğunda, uçucu kimyasalların ikincil reaksiyonlar için gerekli süre boyunca reaksiyon ortamında kalması engellenmiş olur. Birincil reaksiyon ürünlerinin inert gaz ile hızlıca ortamdaki süpürülmesi sıvı verimini arttırıcı etki yapar. Piroliz uygulamalarında en yaygın kullanılan inert gaz azottur. Azot gaz ürün içinde toplanır ve azot ayırıcılar vasıtasıyla ürünlerden ayrılabilir. İnert gaz akışının fazla hızlı olması reaksiyon sıcaklığının kontrolünü zorlaştırabileceği gibi ürün verimliliğini de düşürebilir [13,80].

3.4.5 Basınç

Reaktör içinde oluşturulan basınç, özellikle sıvı ve gaz fazlarının içeriğini etkiler. Basıncın yüksek olması, yanıcı gaz ürün verimini artırır. Düşük basınç ise sıvı ürün verimi açısından olumlu etkiye sahiptir. Katı ürün veriminin nispeten fazla olduğu düşük sıcaklık seviyelerinde basınç etkisi yeterince gözlemlenemeyebilir. Basıncın dolaylı etkileri de mevcuttur. Mesela basınç artışı alıkonma zamanını uzatır ve ikincil parçalanması reaksiyonları; dolayısıyla gaz ürün verimi için uygun ortam oluşur. Sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda basınç etkisiyle uzayan alıkonma zamanı ile birlikte gaz fazı ve katı fazı arasında reaktif etkileşim gerçekleşebilir. Düşük basıncın etkisiyle gerçekleşen alıkonma zamanının nispeten kısa olması, oluşan ağır sıvının parçalanmaya maruz kalmadan uzaklaşmasına ve oluşan gazın katı ile reaksiyona girmeden reaktörü terk etmesine sebep olur [51, 73,81].

3.4.6 Katalizörler

Katalizör kullanımı piroliz ürünlerinin belirli ikincil ürünlere dönüştürülmesinde etkilidir. Ayrıca katalizör kullanarak ürünler içinde belirli bir bileşimin veriminin artırılmasına yönelik uygulamalar yapılabilir [82]. Katalizör kullanımında önemli bir husus ürünler içinden katalizörün ayrılmasıdır. Bu konuda avantaj sağlayan zeolit katalizörler, aynı zamanda yüksek verimlilikte hidrokarbon yakıt üretimini de olumlu yönde etkiler. Katalizör kullanarak piroliz sıvısının geliştirilmesi mümkündür. [62, 81,83].

3.4.7 Piroliz Atmosferi

Piroliz reaksiyonun oksijensiz ortamda gerçekleştirilmesi için sürükleyici bir gaz kullanılması yaygın bir yöntemdir. Bu işlem için yaygın olarak tercih edilen gazlar Azot, Helyum ve Argon'dur. Sürükleyici gaz inert olduğu için doğrudan reaksiyon kimyasını etkilemez. Piroliz atmosferini oluşturan sürükleyici gazın en önemli etkisi hızıdır ki bu konuya 3.4.4 numaralı başlık altında değinilmiştir [13,62].

3.4.8 Parçacık Boyutunun Etkisi

Parçacık boyutunun önemi ısı transfer alanı açısından incelenebilir. Küçük boyutlu parçacıklara ısı aktarımı daha kolaydır. Parçacık boyutu, piroliz üzerine yapılan geniş kapsamlı birçok çalışmada ele alınmıştır. Parçacık boyutunun doğrudan olmayan bir etkisi ısıtma hızı üzerinedir. Küçük boyutlu parçacıklar kullanıldığında reaksiyon sıcaklığı ve ısıtma hızı kontrolleri kolaylaşacaktır [84].

4. EMPRENYE PROSESİ VE UF-MF REÇİNELİ KÂĞIT

Bu bölümde tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen piroliz deneylerinde hammadde olarak ele alınan UF-MF reçineli atık dekor kâğıtları ve bu kâğıtların elde edildiği emprenye prosesi ele alınmıştır.

4.1 Emprenye Prosesi

Yapılan deneylerde, mobilya sektöründe yaygın olarak kullanılan hammaddelerden yonga levha, MDF ve Laminant zemin döşemeleri gibi malzemelerin kullanımında önemli bir yer kaplayan reçineli dekor kâğıtları piroliz işlemi için ana girdi olarak seçilmiştir. Reçineli dekor kâğıtlarının üretimi ve atıklarının ortaya çıkışı aşağıda ele alınmıştır.

Ağaç temelli paneller mobilya sektöründe hammadde olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ağaç temelli paneller, değişik oranlarda ağaç cipslerinin (küçük ağaç parçalarının) üre formaldehit reçinesiyle preslenmesi yoluyla üretilir. Bu panellere dekoratif özellik kazandırılması amacıyla melamin kaplama olarak adlandırılan bir yöntem uygulanır.

Melamin kaplama, üre formaldehit, melamin formaldehit reçineleriyle ve nispeten daha az kullanılan yardımcı kimyasallar (katalizörler, ıslatıcı, kalıp ayırıcı, toz önleyici, bloklaşma önleyici, parlatici vb.) ile emprenye edilen (impregnation – içine yedirme) dekor kâğıtlarının, melamin preslerde ağaç temelli panellerin alt ve üst yüzeyine yapıştırılması şeklinde uygulanır.

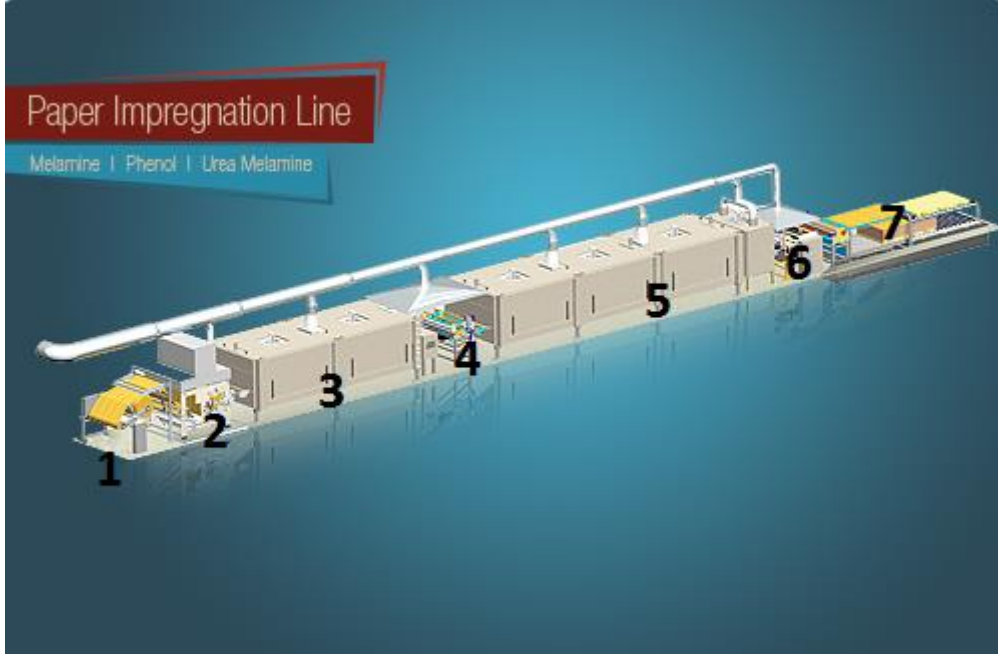
Reçineli dekor kâğıtları, üre-formaldehit(UF) ve melamin-formaldehit(MF) reçineleri ile işlenmiş selülozik kâğıt malzemelerdir. Melamin kaplama işlemiyle üretilen levhaların istenilen kalite özelliklerini sağlaması için, emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının girdi özelliklerinin (Üre formaldehit (UF) – melamin formaldehit (MF) reçinelerinin miktarı, karışım oranları, reaksiyon süreleri, mol oranları, yardımcı kimyasalların kullanım miktarı vb.) ve final özelliklerinin (emprenyeli kâğıt ağırlığı, emprenyeli kâğıt rutubeti vb.) belli değerlerde olması gerekliliğinin yanı sıra; emprenye hattının hızı, hattın ağ gerilimi, emprenye hattında kullanılan kurutma

fırınlarının sıcaklıkları, dekor kâğıdına uygulanan ön ıslatma işleminin hızı, yönü ve şekli gibi mekanik ve fiziksel özelliklerin de hassas bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. Bahsedilen emprenyeli kâğıt girdi ve final özellikleri ve emprenye hattının mekanik özellikleri, melamin preslerdeki yapıştırma işleminin süresini; dolayısıyla proses maliyetini ve verimliliğini etkilemektedir. Melamin presteki yapıştırma işleminin verimini etkileyen bir diğer husus da, kullanılan melamin formaldehit ve üre formaldehit reçinelerinin miktarlarıdır. Melamin formaldehit reçinesi, melamin kaplı yüzeyin çizilme dayanımı ve mukavemet özelliklerini artırır; ancak bu reçine pahalı bir reçinedir ve miktarının artması genellikle melamin presteki yapıştırma süresini arttırmaktadır. Bu sebeple emprenye prosesinde üre formaldehit reçinesi de kullanılmaktadır. Üre formaldehit ise daha ekonomik olmakla beraber, kullanım miktarı arttırıldığında, nem tutucu özelliğinden dolayı emprenyeli kâğıdın raf ömrünü kısaltmakta ve yapıştırma sonrasında bazı kalite sorunlarına (yüzey beyazlaması, yüzeyde su izi vb.) sebep olabilmektedir. Bazı dekor kâğıtlarında ise kalite standartlarını yakalayabilmek için üretimde tamamen MF kullanılması gerekebilmektedir.

Yukarıda kısaca bahsedildiği üzere MDF, yonga levha ve laminant parke gibi mamullerin üretiminde emprenye edilmiş kâğıtların önemi büyüktür.



Şekil 4.1: VITS marka emprenye hattından bir görünüş [85].



Şekil 4.2: Emprenye hattı genel görünümü [86].

Şekil 4.1 ve 4.2’de genel hatlarıyla görülen kâğıt emprenye hattı şöyle tarif edilebilir:

Emprenye hattı bir kâğıt hazırlama kısmı ile başlar. (Bkz. Şekil 4.2, 1 numaralı kısım) Rulo halindeki kâğıt makineye yüklenir ve kâğıt salınmaya başlar. Rulo çapı küçüldükçe açısız hız artar.

Şekil 4.2’de görülen 2 numaralı kısım banyo olarak tanımlanır. Burada dekor kâğıdı çoğunluğu UF reçinesinden oluşan bir karışıma daldırılarak reçine ile doldurulur. Banyodaki reçetede yardımcı kimyasallar bulunur. Bunlar sertleştirici (katalizör), ıslatıcı (yüzey aktif noniyonik), antiblock (bloklanma önleyici – su itici) gibi toplamda yaklaşık % 5 paya sahip kimyasallardır. Dekor kâğıdının işleme şartlarına göre banyoda UF yanısıra belirli oranlarda MF de bulunabilir. Banyo çıkışında dekor kâğıdındaki fazla reçinenin merdanelerle uzaklaştırıldığı bir kısım bulunur.

Şekil 4.2’de görülen 3 ve 5 numaralı kısımlar kurutma fırınlarıdır. 3 numaralı kısım banyo sonrası, 5 numaralı kısım ise melamin kaplama sonrası kurutma işleminin yapıldığı fırınlardır. Bu fırınlardaki sıcaklıklar, reçine içeriğindeki suyun uzaklaştırılıp reaksiyonun ise belli bir seviyede bırakılacağı şekilde ayarlanır.

Böylece kâğıtların ağaç temelli levhalara yapışmalarını sağlayacak polimerizasyon reaksiyonu bu kısımlarda tamamlanmamış olur ve yapışma sırasında kalite sorunlarına sebep olabilecek fazla suyun da uzaklaştırılması sağlanır.

Şekil 4.2’de görülen 6 numaralı kısımda sıcak fırından çıkan emprenyeli dekor kâğıtlarının soğutma tamburları ile sıcaklıkları düşürülür. Şekil 4.2'deki 7 numaralı kısım ise dekor kâğıtlarının istenilen boyutlarda kesilerek istiflendiği kısımdır ki; bu tez çalışmasında kullanılan atık emprenyeli kâğıtların büyük kısmı, istif öncesinde oluşur.

Reçine ile doyurulan dekor kâğıtları bir miktar genişler ve uzar. İstiflenmeden önce kâğıtların kenarlarından bir miktar kesim yapılması gerekir (Bkz. Şekil 4.3 ve 4.4). Bu miktar yaklaşık % 1 oranına tekabül eder. Ayrıca standart dışı üretimden gelen bir zayıf da vardır ki bu da işletmeye göre değişmekle beraber genellikle toplam üretiminde % 1 ~ % 1,5 civarındadır.



Şekil 4.3: Emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının ebatlama ve istif öncesi kenar kesimi.



Şekil 4.4: Kenar kesme işleminden sonra vakum ile taşınan ve kırık vaziyette depolanan reçineli kâğıt parçaları.

4.2 UF- MF Reçineli Dekor Kâğıdı

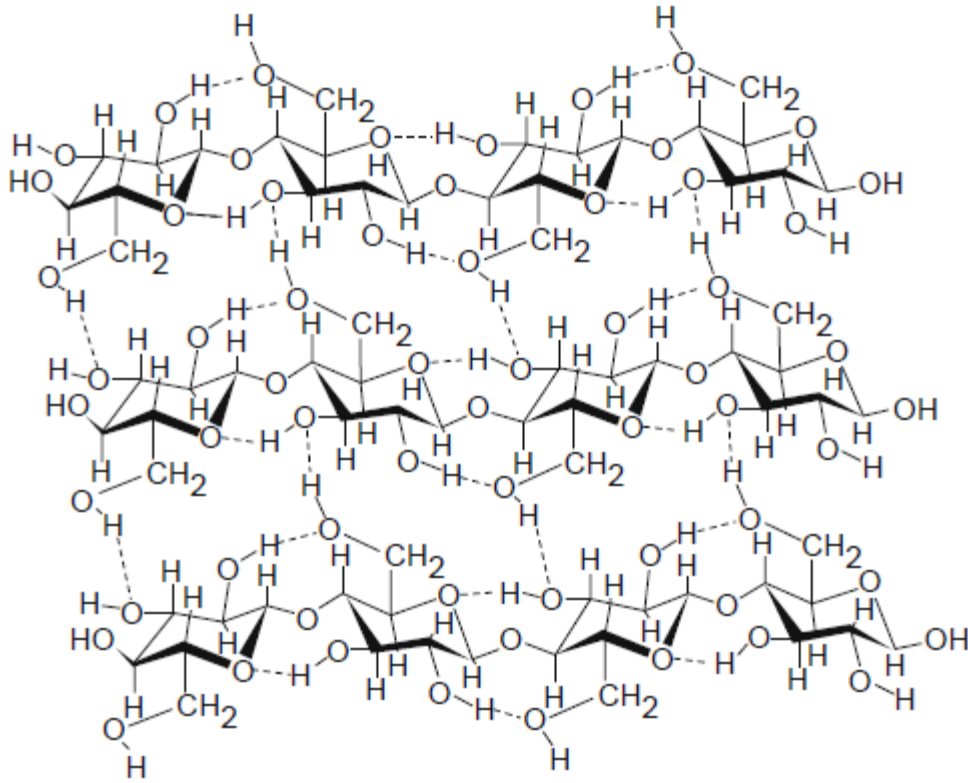
Bu çalışmada hammadde olarak değerlendirilen UF MF reçineli kâğıtlar, yurtdışından ham kâğıt olarak tedarik edilen, 60-110 gr/m² arasında ağırlığa sahip dekoratif kâğıtların üre formaldehit – melamin formaldehit ve kimyasal katkıları ile emprenye edilerek istenilen ebatlarda üretilebilen kâğıtlardır [87].

Reçineli kâğıtların üç ana bileşeni vardır. Dekor kâğıdı, UF reçinesi ve MF reçinesi. Yukarıda da bahsedildiği gibi UF reçinesi kâğıdın iç kısmını doldurmak için kullanılırken, MF reçinesi ise alt ve üst yüzeyi kaplamak için kullanılır.

Dekor kâğıtları, ağaç temelli levhaların yüzey özelliklerini geliştirmek için önem arz eder. Reçinenin kullanımı ve levhaların dekoratif olarak kaplanması için gelişmiş bir mühendislik tekniğiyle üretilir. Reçineli dekor kâğıtları mobilya üretiminde, laminant zemin döşemelerinde ve diğer iç ve dış mimari panel uygulamalarında genişçe tercih edilir.

Dekor kâğıtları yüzlerce farklı desende üretilir. Bu desenlerin ağaç levhalara uygulanması ve yüzey kalitesini arttıran melamin reçinesinin taşınması için dekor kâğıtları vazgeçilmez bir unsurdur [88].

Dekor kâğıtlarının ana ham maddesi selülozdur (bkz. Şekil 4.5).

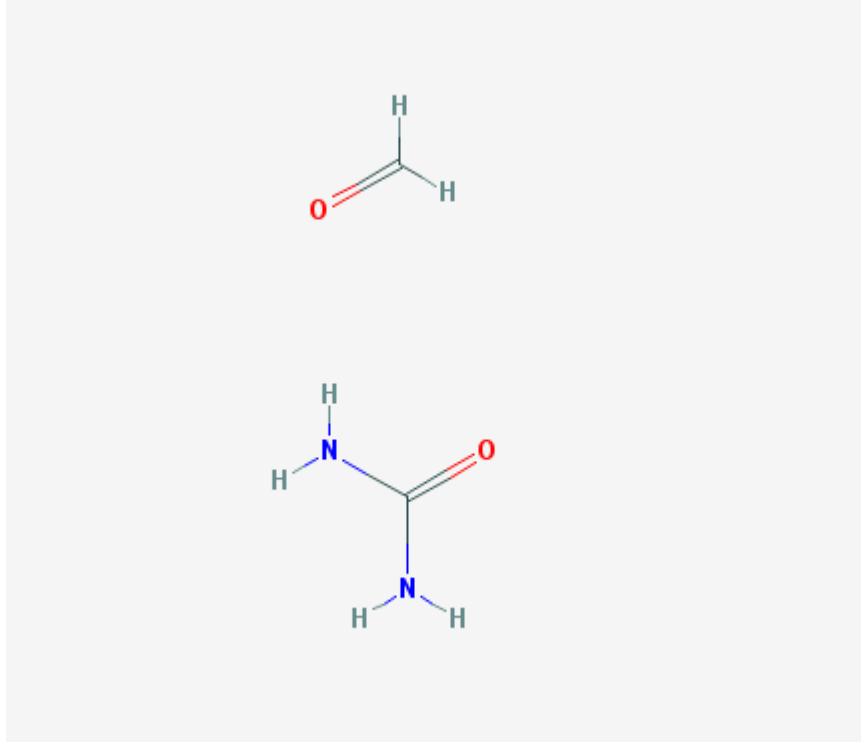


Şekil 4.5: Selülozun kimyasal yapısı.

Selüloz, glikoz alt ünitelerinden oluşan bir polisakkarittir. Selüloz hücre duvarlarını güçlendirir ve bitkinin vasküler sistemini oluşturur [89].

Selüloz, β -D-glukopiranoz zincirlerinden oluşan lineer bir moleküldür. Selüloz kimyasal geometrisi sebebiyle dirençli bir yapıdadır ve bir selüloz molekülünün polimerizasyon derecesi 7500 – 15000 arasında olabilir [13].

Dekor kâğıtlarının içindeki boşlukları doldurmak için kullanılan termoset UF reçinesinin yapısı Şekil 4.6’da görüldüğü gibidir. Dekor kağıtlarının yüzeyine sürülen MF reçinesinin yapısı ise şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.6: Üre-Formaldehitin kimyasal yapısı [90].

Üre formaldehit formülasyonunun geliştirilmesi 1930'lara dayanır ve ilk uygulamaları döküm malzemelerine yöneliktir. Daha sonraları orman endüstrisinde yapıştırma için ve termal yalıtımda alev geciktirici özelliği dolayısıyla da bazı mimari tatbiklerde kullanım alanı bulmuştur. Zamanla reçinenin ucuzluğu onu tercih edilir kılsa da zamanla formaldehit salınımı üreticiden tüketiciye kadar bir tartışma konusu olmuştur [91].

90'lı yıllardan bu yana UF reçinelerinin kullanımının, formaldehit emisyonu açısından daha güvenli hale geldiği söylenebilir. En azından Avrupa ülkelerinde ve ülkemizde formaldehit emisyonunun minimum seviyede tutulmasını önceleyen formülasyonlar ağırlıklı olarak tercih edilmektedir [92].

Üre ve formaldehitin reaksiyonu temelde iki adımlı bir prosestir: genelde bir asit kondenzasyonunun takip ettiği metil alkalın reaksiyonu. UF reçinelerinin sadece iki ana bileşeni olması gerçeğine rağmen, bu reçineler geniş çeşitlilikte reaksiyon ve kimyasal yapı ihtimalleri barındırmaktadır. UF reçinesi doğrusal veya dallanmış

oligomerik ya da polimerik moleküllerden oluşur ve her zaman bir miktar monomer içerir [92,93].

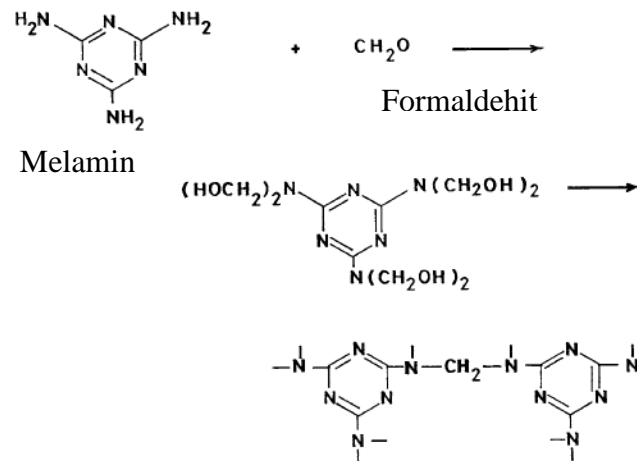
UF reçinelerinin ana özellikleri moleküler seviyede aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- Yüksek reaktivite
- Suda çözünürlük

Amino metilen bağlarının tersinirliği ki, bu UF reçinelerinin özellikle yüksek sıcaklıklarda suya ve neme karşı zayıf dirençliliğinin ve sertleşme ve kullanım esnasında formaldehit salınımının da bir sebebidir [92].

UF reçinelerinin bahsi geçen özellikleri üzerinde, Formaldehit ve ürenin mol oranları, reaksiyon derecesi, konsantrasyon ve asidik sertleşme katalizörleri, katalizörün tampon etkisi ve potansiyel katkıları etkilidir [94].

Dekor kâğıtlarının emprenye edilmesi prosesinde ve bu kâğıtların mobilya sektöründe yüzey özelliklerini geliştirmek ve dekoratif etki oluşturmak için kullanılmasında kilit rol oynayan bir diğer bileşen; dekor kâğıdının UF ile doldurulup bir miktar kurutulması sonrasında kâğıdın yüzeyine katalizör ve diğer (toz önleyici, ıslatıcı vb.) katkıları eşliğinde sürülen MF reçinesidir.



Şekil 4.7: MF reçinesinin genel oluşum şeması [95].

Melaminin metilol türevlerine ait başlangıç reaksiyonları, müteakip kondenzasyon tepkimeleri ile sonuçta melamin grupları arasında metilen köprülerinin oluşumuna doğru devam eder ve rijit ağ yapısını oluştur [95]. Kimyasal açıdan melamin – formaldehit polimerlerinin üretimi temel olarak üre – formaldehit reçinelerine benzerdir. Bununla birlikte formaldehitin melamin içindeki amino gruplarına katılımı daha hızlı ve daha karmaşıktır. Farklı sıcaklıklar, pH değerleri ve melamin – formaldehit mol oranları MF reçinesi reaksiyonunda etkilidir [96].

Çapraz bağlanabilen polimerler genellikle termosetler olarak adlandırılır. MF reçinesi ısı etkisi altında, kovalent çapraz bağları ve termal açıdan kararlı ağ yapısının oluşmasıyla, eriyebilen ve çözünebilen yapıdan erimeyen ve çözünmeyen bir tersinmez termoset yapıya dönüşür [96].

Yukarıda bahsedilen ve bileşenleri hakkında bilgi verilen piroliz reaktörü ve reçineli dekor kâğıtlarının özellikleri, çalışmanın konusu olan piroliz reaksiyonunun aşamaları ve ürünlerin kimyevi içerikleriyle miktar ve hacim yönünden kombinasyonları üzerinde oldukça etkilidir.

Rektörün yapısının yanı sıra kullanım özelliklerinin piroliz üzerindeki etkileri yapılan deneylerle sınırlı olmak üzere bir sonraki bölümde değerlendirilmiştir.

UF ve MF reçinesi içeren dekor kâğıtlarının özelliklerinin piroliz üzerine etkisi yine bir sonraki bölümde ele alınmıştır. Reçineli dekor kâğıtlarının içeriğinde bulunan kâğıt ve reçinelerin kimyevi özelliklerinin piroliz çıktıklarına etkisi, teorik olarak literatür çalışmalarına istinaden ele alınmıştır.

UF ve MF reçinelerinin üretim aşamalarında kullanılan reaktörlere dair fotoğraflar şekil 4.8 ve 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.8: Bir UF/MF reçine tesisindeki reaktörlerin üst (besleme) kısımlarının görünüşü.



Şekil 4.9: Bir Formaldehit reaktörü ve metanol besleme kısmı.

5. PİROLİZ REKTÖRÜ VE PİROLİZ DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde piroliz uygulamalarının gerçekleştirildiği deney setinin oluşturulması ve yapılan piroliz deneylerinden elde sonuçlar sunulmuştur.

5.1 Piroliz Reaktörü

Piroliz reaksiyonu için gerekli şartları sağlamak, kullanılan reaktör ve cihazların özelliğine ve uygunluğuna da bağlıdır. Gerekli ısı, basınç, alıkonma zamanı gibi etkenlerin kontrol edilmesi, seçilen teçhizatın özelliklerinden bağımsız olarak düşünülemez.

Yapılan deneylerde temel hedef; öncelikle istenilen ürünlerin elde edilip edilemeyeceğini tespit etmektir. Sonrasında ürün kompozisyonlarının kütle olarak dağılımı ve sıvı ürünün kısıtlı sayıda özelliklerini ölçmek amaçlanmıştır.

Yapılan deneylerde, piroliz deney düzeneği ile sağlanması gereken öncelikli şartlar; oksijensiz reaksiyon ortamının sağlanması, sızdırmazlık, inert gaz akışının sağlanması, gerektiğinde alıkonma süresinin sağlanması, istenilen sıcaklığa ısıtma, sabit sıcaklığı sağlama, ürünlerin soğutulması ve sıvı ürünün toplanması olarak sıralanabilir.

Piroliz, uygulama şekline göre farklı özelliklerde reaktörler gerektirebilir. Mesela, ön işlem gereken uygulamalarda gerekli ön işlemler, piroliz reaksiyonun hemen öncesinde reaktöre bütünleşmiş bir sistem ile gerçekleştirilebilir. Katalizör kullanılan deneylerde ise katalizör gereksinimlerine göre reaktör hacmi ve şekli optimize edilebilir. Ayrıca kullanılacak hammaddeye göre akışkan veya sabit yataklı reaktörler; reaksiyon mekanizmasına göre de sürekli veya kesik beslemeli reaktörler tercih edilebilir [96,97].

Yapılan deneylerde kullanılan hammaddeye ön işlem uygulanmıştır. Uygulanan ön işlem reaktöre bağlı sistemde değil, haricen gerçekleştirilmiş olup; tafsilatı pirolize maruz bırakılan hammaddenin incelendiği bölümde anlatılmaktadır.

Reaktör boyutları ve özellikleri mümkün olduğunca reaksiyon kinetiği göz önünde bulundurularak tespit edilir. Reaksiyon kinetiği, aktivasyon enerjisini, reaksiyonun hızını, mertebesini, reaktanların ve ürünlerin konsantrasyonunu ve reaksiyonun aşamalarını ifade eder [87].

Biyokütle için piroliz şartlarına yönelik olarak, sıvı ürün miktarını maksimize etmeye dair literatürde çeşitli araştırmalar mevcuttur. Isı transfer hızına yönelik olarak genelde parça boyutları 2 - 5 mm. civarında seçilmiştir. Parça boyutuna yönelik olarak reaktör boyutları da optimize edilebilir [88].

Kullanılan malzemenin reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisine ulaşılması, reaktörün gerekli ısı iletimini uygun şekilde sağlamasıyla bağlantılıdır. Yapılan çalışmada heterojen yapıdaki hammadde polimerizasyon ve piroliz aşamalarından geçmektedir. Reaksiyonlar için gerekli ısının hammaddeye transferi, reaktörün özelliklerinden bağımsız değildir. Isı transferi için önemli bir etken de su miktarıdır. Hammaddenin su içeriği reaksiyon kinetiğini etkilediği gibi ısı transferini de etkiler. Ürün içeriğindeki su miktarının en aza indirilmesi ve ısı transferinin uygun şekilde sağlanması için su içeriğinin %10 veya daha az olması literatürde belirtilen hususlardandır [89].

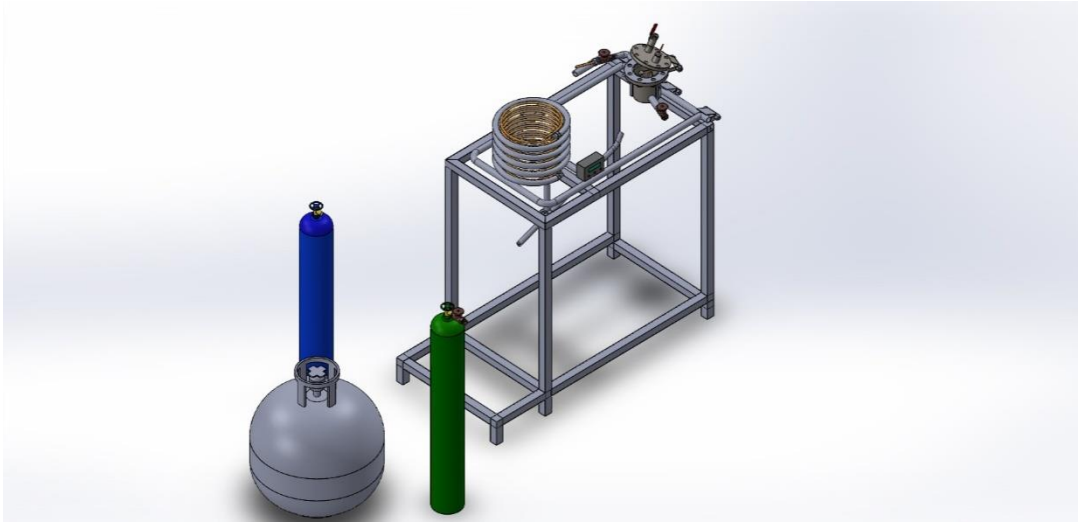
Piroliz, endotermik bir süreçtir ve reaktanı, reaksiyon için gerekli şartlara taşımayı sağlayan ısı enerjisinin hassas bir şekilde ayarlanmasını gerektirir. Piroliz için gerekli toplam enerjinin, kullanılan hammaddeye bağlı olarak, 1,0 – 1,8 MJ/Kg olduğu tespit edilmiştir[90].

Çalışmada kullanılan reaktör 15 cm boyunda ve 10 cm eninde seçilmiştir. Paslanmaz çelik malzemedен imal edilmiştir. Deney sistemi genel hatlarıyla; azot tüpü, reaktör, eşanjör, oksijen ve likit gaz tüpleri ve şalomadan oluşmaktadır. Deney setinin ve reaktörün genel görünümü Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te; deney sistemi akış şeması ise Şekil 5.5'te görülmektedir.

Reaktörün boyutları ve yapısı, koşullara bağlı olarak yeterli miktarda ürün elde edebilmek amacıyla tahmini olarak seçilmiştir. Uygun ürün miktarlarını elde edebilmek için gerekli ürün miktarı ise, sisteme farklı miktarlarda hammadde ekleyerek ve farklı reaksiyon şartları denenerek belirlenmiştir.

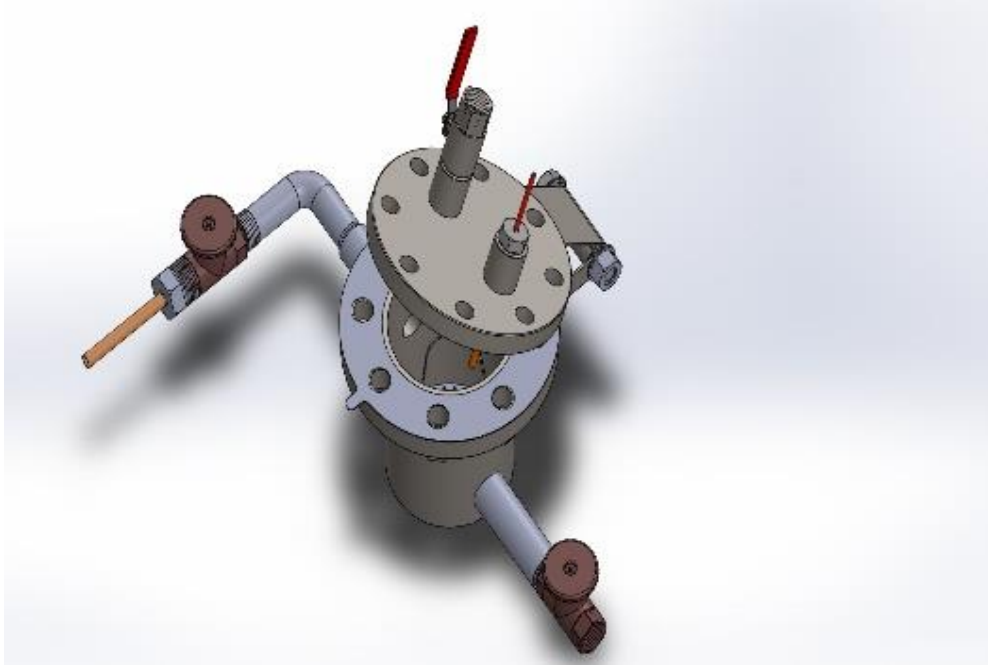


Şekil 5.1: Deney Düzenegi.



Şekil 5.2: Deney Düzenegi Çizimi.

Şekil 4.1 ve şekil 4.2'de de görülebileceği gibi reaktör oksijen ve ev tipi mutfak tüpü bağlı bir şaloma ile ısıtılmaktadır. Bu ısıtma yöntemiyle çok yüksek ısıtma hızları sağlanamasa da, yüksek ısılara ulaşıldıktan sonra hammadde yüklemesi yapmak, yüksek sıcaklıkların piroliz reaksiyonuna ve ürünlere etkisini görmek açısından bu düzenek şartlarında uygulanabilir bir yol olmuştur.



Şekil 5.3: Reaktör.

Reaktör, azot beslemesi için bir adet giriş ve ürün çıkışı için bir adet çıkış barındırmaktadır. Sekiz adet cıvata yeri bulunan reaktörün kapak kısmının yüksek sıcaklık ve basınç durumlarına karşı güvenli olması için cıvataların yanı sıra bir basınç valfi de eklenmiştir. Kullanım sırasında hızlı yükleme yapma üzere dört adet cıvata kullanmanın güvenlik ve sızdırmazlık için yeterli olduğu görülmüştür. Reaktöre bağlı bir termokupl ile reaktör içindeki sıcaklık anlık olarak ölçülebilmektedir. Reaktörün çıkış kısmında bulunan vana, istenilen durumlarda reaksiyon süresince belli sürelerle kapalı tutularak alıkonma zamanı bir etken olarak reaktöre uygulanabilmektedir.

Azot besleme girişi reaktör tabanına oldukça yakın tutulmuştur. Böylece ön ısıtmaya tabi tutulmayan azot gazı, reaktörün sıcak tabanına yakın bir giriş sağlanarak hammaddeye ulaşmaktadır.

Hammaddenin doğrudan reaktör tabanına konulmasıyla, reaksiyonun termokupldan ölçülen değerden daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmüştür. Normalde sıvı ürün elde edilebilecek (termokupldan ölçülen) sıcaklıklarda, sadece

çar ve bol miktarda yanıcı gaz elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu tür durumlarda çar miktarının % 10 ve daha az olması, reaksiyonunun neredeyse gazifikasyon seviyesinde olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi doğrudan aleve maruz kalan tabanın iç kısmının ölçülen değerden daha yüksek olması ve reaktör içindeki inert atmosfer ile katı reaktör tabanı arasında sıcaklık farkı oluşmasıdır.

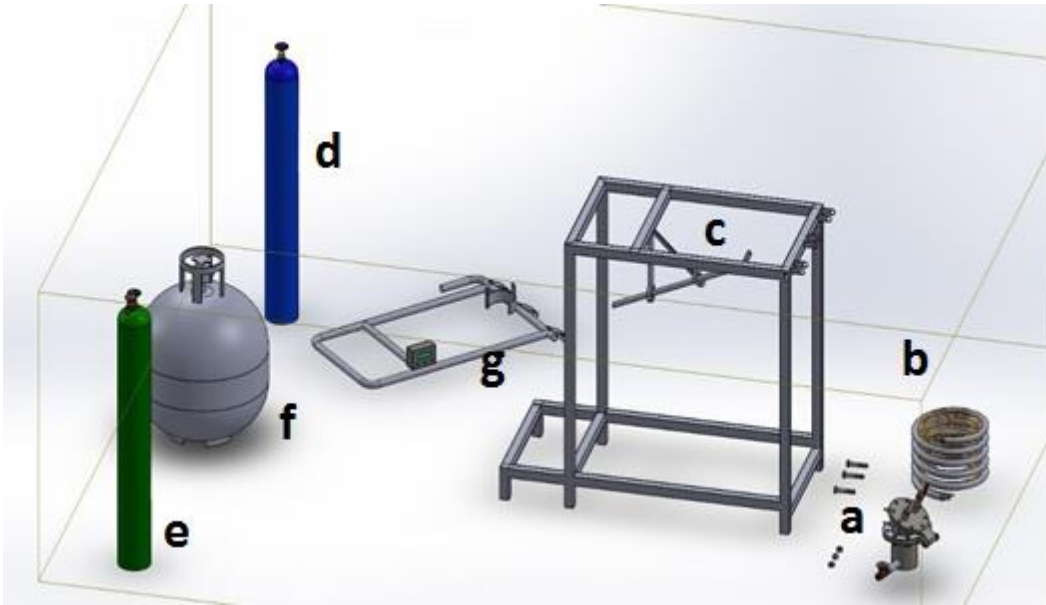
Reaktör tabanıyla, reaktör atmosferinin kullanılan sistemin getirdiği bir dezavantaj olarak farklı sıcaklıklarda olması ve reaksiyonların ölçülen sıcaklıklarda gerçekleştirilememesi, deney sonuçlarının yanıltıcı olmasına sebep olmuştur. Bu duruma karşı reaktör tabanına, termokupl ucuna yakın mesafede ve yaklaşık reaktörün orta seviyesine kadar ulaşan ayaklı bir zemin yerleştirilmiştir. Bu zemin çelik malzemedен olup delikli yapıdadır. Böylece üzerine hammadde konulduğunda alt kısma malzeme dökülmemekte; azot gazı ise ısınarak hammaddenin içinden geçebilmektedir. İlave zeminin konumu da yapılan sıcaklık ölçümleri ile deney sonuçlarını anlamlı kılmıştır.

Reaktör ile ilgili bir diğer husus ise reaktör kapağına sızdırmazlık için yerleştirilen contanın özelliğidir. Sızdırmazlığın sağlanması için ısıya dayanıklı klingrit conta kullanılmıştır. Reaktör kapağında contaya rağmen zaman zaman küçük açıklıklar oluştuğu gözlenmiştir. Bu sızıntıların reaksiyonu etkilememesi ve conta değişim sıklığının azalması için kapakta sızıntı oluşan yerlerde hammadde olan reçineli kâğıt kullanılmıştır. Yanmaya dirençli bir malzeme olan reçineli kâğıt parçaları sıcaklık etkisiyle polimerleşerek sızıntı oluşan yerlerde katı bir engel oluşturmuştur. Kapak kısmındaki sıcaklığın reaktörün iç kısmında düşük olduğu varsayımı ile ve reçineli kâğıt parçalarının sıkıştırılmış kapak içinde basınç altında bulunması sebebiyle muhtemel bir piroliz reaksiyonu durumunda, kapak kısmındaki reçineli kâğıt içeriğinde oluşan uçucu bileşiklerin conta içinde kalmış olma ihtimali göz önünde bulundurularak, reçineli kâğıt destekli kusurlu contanın sızdırmazlık sağlaması açıklanabilir.

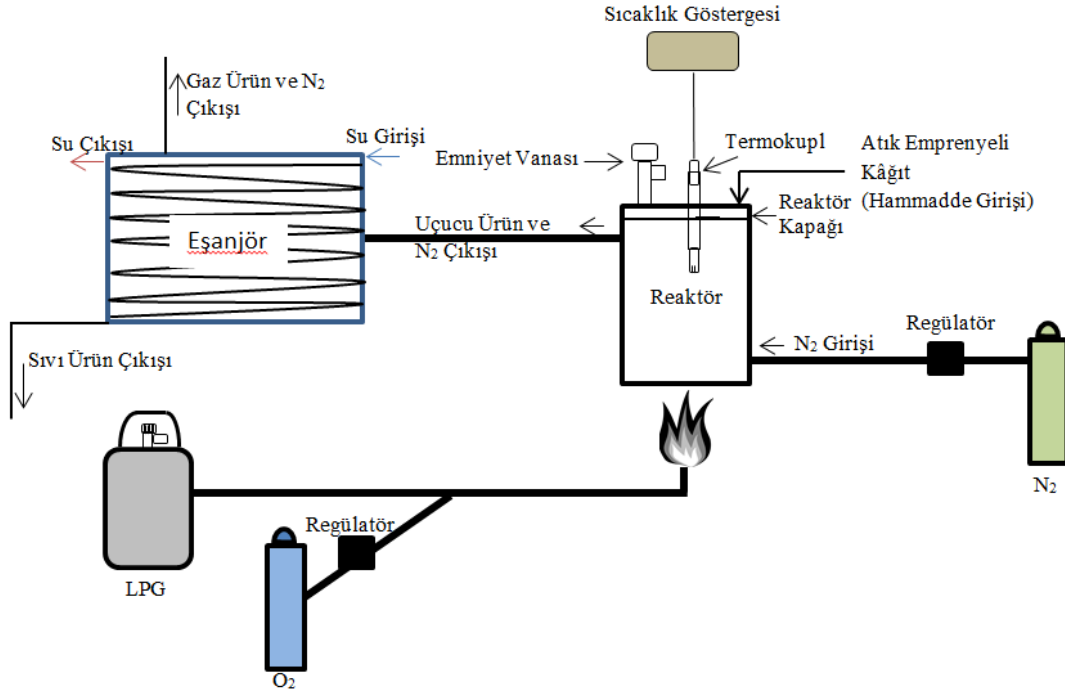
Genel olarak reaksiyon için istenilen şartların sağlanması ile reaktör ve bağlı olduğu sistemin özellikleri ilişkilidir. Bununla birlikte gerekli şartlar sağlandıktan sonra reaktörün cinsi veya şekli yapısı reaksiyon ve ürünlerin kalorifik değerleri üzerinde ciddi bir etki oluşturmamaktadır [91,92].

Reaktörden 250 ~ 400 °C arasında sıcaklıklarda çıkan gaz fazındaki ürünleri soğutmak için toplam uzunluğu 5 m. olan ters akışlı bir ısı değiştirici kullanılmıştır. Isı değiştiricinin kalın borusundan soğuk su akıtılırken, 2 mm. apındaki dar borudan ise ürünler soğutularak geçirilmiştir. Isı değiştiricinin ürün çıkışı ikiye ayırılmıştır. Böylece yüksek çıkıştan gaz ürünler ve azot atılırken, alçak çıkıştan sıvı ürün toplanmıştır. Reaksiyon sonunda boru içinde ürün kalmadığından emin olmak için basıncılı bir şekilde azot gazı verilerek ürünleri taşıyan borunun içi temizlenmiştir.

rnlerin ısı değiştiriciden 100 °C altında çıkması önemlidir. Sıvı piroliz ürünlerinin içeriğinden kaynama noktası suya yakın ve 100 °C civarında olan maddeler bulunabilmektedir [93].



şekil 5.4: Piroliz deney seti parçaları a. Reaktör (termokupl ve basınc valfi monteli), b. ısı değiştirici, c. şaloma, d. oksijen tüpü, e. azot tüpü, f. sıvılaştırılmış gaz tüpü, g. sıcaklık göstergesi monteli deşarj desteği.



Şekil 5.5: Piroliz Sistemi Akış Şeması.

5.2 Piroliz Deney Sonuçları

Piroliz deneyleri sıcaklık, alıkonma süresi ve ısıtma hızı değişkenleri üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Piroliz deneylerinde azot akış hızını ve reaksiyon boyunca sistemden geçirilen azot miktarını tespit etme imkânı olmaması; fakat deneylerde azot akış hızı kaynaklı bir değişkenliğe sebebiyet vermemek üzere azot akışı regülatör vasıtasıyla sabit tutulmuştur.

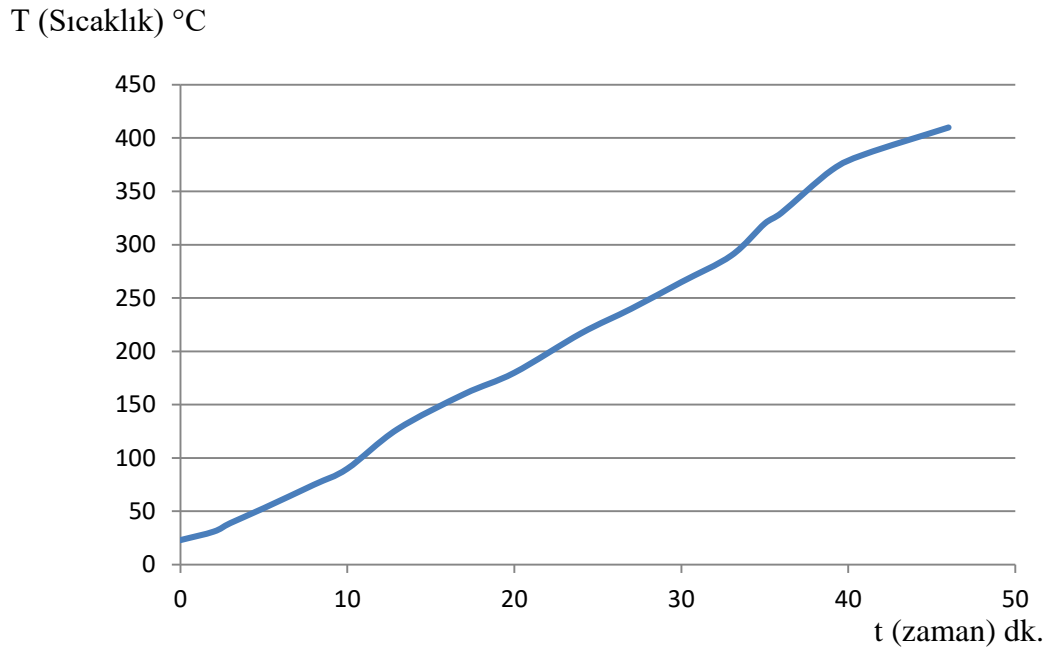
Atık emprenyeli kâğıtlar (UF – MF reçinesi içeren kâğıtlar), proses içinden vakumlanarak borular içinden atık kazanlarına küçük parçalar halinde toplanmaktadır. Deneylerde atık emprenyeli kâğıtlar elde edildiği şekilde, ileride uygulanabilecek bir endüstriyel piroliz prosesini göz önünde bulundurarak ilave bir parçalama işlemi uygulanmaksızın kullanılmıştır. Atık emprenyeli kâğıtların boyutları ortalama 0,5 cm – 1 cm civarındadır. Nispeten büyük parçalar az sayıda

bulunsa da, bu parçalar ayıklanarak ortalama boyutlara uygun ham hammadde tercih edilmiştir.

Çalışmanın ilk deneyinde oda sıcaklığındaki reaktöre 30 gr. atık emprenyeli kâğıt yüklenmiş ve reaktör 400 °C'ye kadar yükseltilmiştir. Isıtma işlemi 45 dk. sürmüştür ve bu işlem sonunda sadece katı ve gaz fazında ürün elde edilmiştir.

İlk deneyle ilgili sıcaklık grafiği Şekil 5.5'de; elde edilen ürünlere dair sonuçlar ise Tablo 5.1'de verilmiştir.

Deneylerde genel olarak piroliz sıvısı elde etmeye ve piroliz sıvısının kalorifik değerini tespit ederek enerji verimliliği hakkında fikir yürütmeye odaklanılmıştır. İlk deney sonuçlarında sıvı ürün elde edilememesi öncelikle sıcaklık şartlarının değiştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Piroliz üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde düşük sıcaklıkta ve uzun sürelerde yapılan piroliz işlemlerinden çoğunlukla katı faz açısından (Biyo-çar) zengin ürün kompozisyonları elde edildiği görülmektedir [94-97].



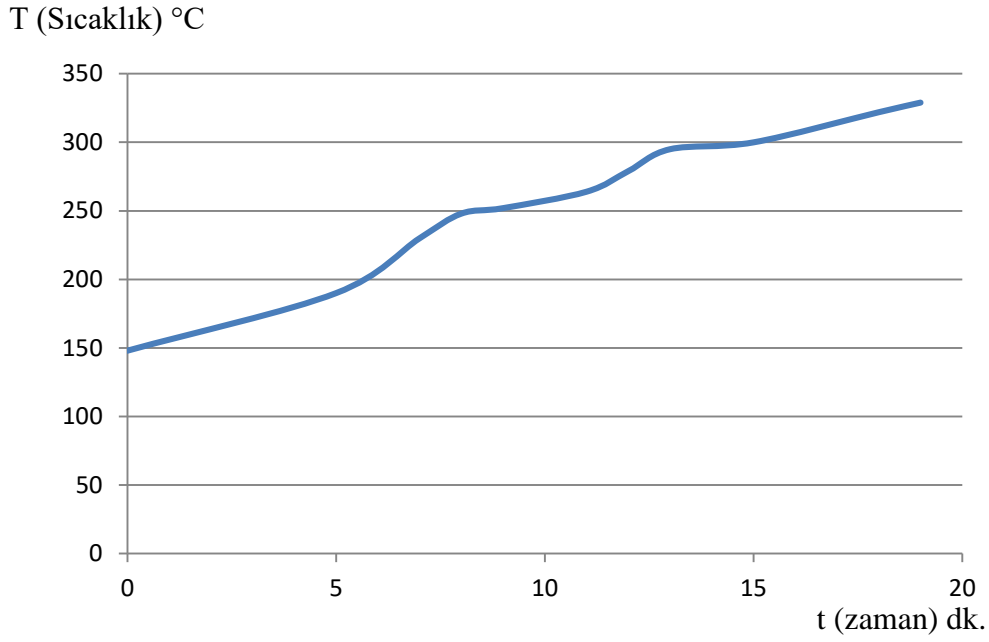
Şekil 5.6: Oda sıcaklığı itibariyle ısıtılan reaktörün sıcaklık zaman grafiği.

Tablo 5.1: Oda sıcaklığından itibaren ısıtılan reaktörden elde edilen ürün kompozisyonu.

Toplam Ürün Miktarı	Katı Ürün	Sıvı Ürün	Gaz ürün
30 gr	25,1 gr	0 gr	4,9 gr

Reaktörün ısıtılmaya başlanıp sıcaklık henüz 150°C iken 30 gr. atık emprenyeli kâğıt reaktöre yüklendiği ikinci deneyde, sıcaklık 300 °C iken eşanjör çıkışından sıvı elde edilmiştir (bkz. Tablo 5.2). Başlangıç sıcaklığından sıvı akışının tespit edildiği 300 °C'ye 20 dakikada ulaşılmıştır. Bu da dakikada yaklaşık 7,5 °C'lik ısıtma hızına karşılık gelmektedir. Sıcaklık yükselişinin tam doğrusal bir çizgide ilerlemediği görülmüştür. Ürün kompozisyonu olarak aynı sonuçların elde edildiği, aynı başlangıç sıcaklığının ele alındığı iki farklı deneyin ortalama sıcaklık grafiği şekil 5.7'de gösterilmiştir.

Reaktöre ham madde yüklenmesi sırasında 3 °C'lik bir düşüş görülmüştür. Reaktörün içinde oksijen kalmaması için yükleme sırasında azot akışı başlatılmıştır. Yükleme sonrası azot hızı 3 saniyeliğine arttırılmış ve reaktör içinde kalmış olabilecek oksijenin uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 5.7: 150 °C’den itibaren ısıtılan reaktörün sıcaklık yükselişi.

Yapılan deneyde sıvı akışının gözlemlendiği süre sonrasında ısıtma işlemi devam etmiş; fakat daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla sıvı elde edilememiştir. Yukarıda sonuçları verilen deneylerde sıvı faz ürünün olmaması veya çok az olmasının sebebi olarak karbonizasyon gösterilebilir. Karbonizasyon, yavaş piroliz ile ilişkilendirilen, malzemenin rutubetinin alınıp inert atmosfer ortamında 200 – 300 °C’ye genellikle alıkonma süresi de uygulanarak maruz bırakılarak kavrulma işlemidir [96,98].

Tablo 5.2: 150 °C – 300 °C arası ısıtılan reaktörden alınan ürün miktarları.

Toplam Ürün Miktarı	Katı Ürün	Sıvı Ürün	Gaz ürün
30 gr	21 gr	1,05 gr	7,95 gr

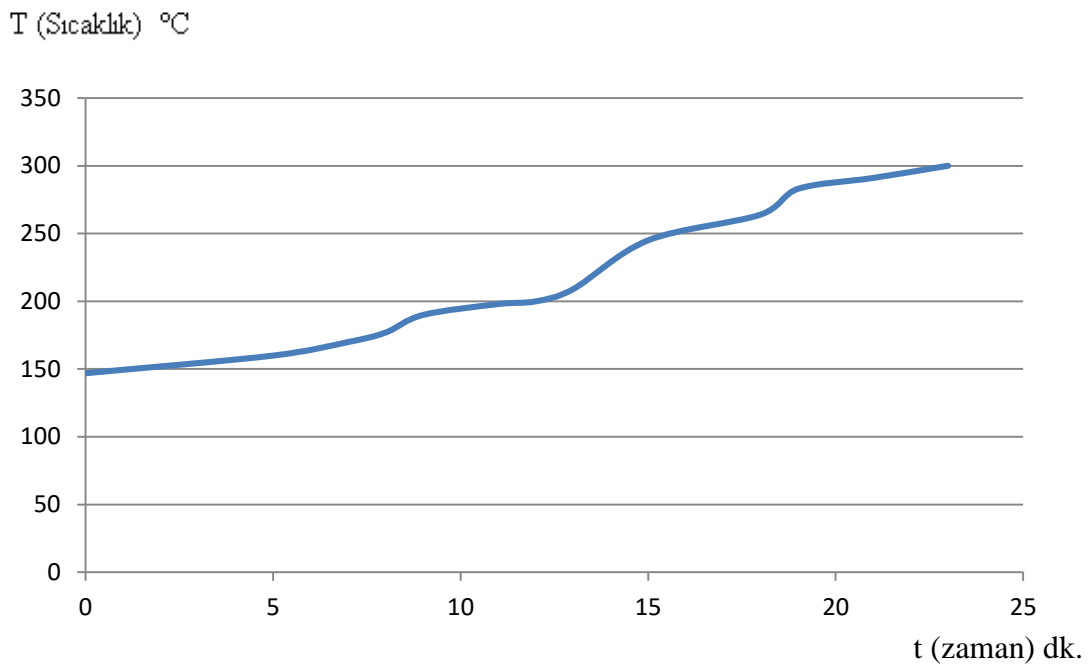
Tablo 5.2’de görüldüğü gibi ürün kompozisyonunda katı fazın ağırlıkta olduğu tespit edilmiştir.

Yukarıda verileri bulunan deney şartları ve sonuçlarının karbonizasyon veya kavurma işlemine benzerlik gösterdiği söylenebilir [108, 111, 112].

Biyokütle kavurma işlemi genellikle 200 – 300 °C sıcaklık aralığında yarım saatten bir buçuk saate kadar değişen zaman aralıklarında, oksijensiz atmosferde

gerçekleştirilir. Biyokütle kavurma sonucunda ağırlıklı olarak stabil özellikte olan katı ürün elde edilir [110]. Sıcaklık yükseldikçe biyo-çar (katı ürün) kalitesinin arttığı; fakat ikincil reaksiyonlar sebebiyle miktar olarak biyo-çarın tükendiği ve azaldığı bilgisi literatürde mevcuttur [113].

Aynı gramaj ve renk özelliğindeki atık emprenyeli kâğıtlar ile yapılan diğer üçüncü deneyde, proses sırasında reaktör çıkışı ve azot girişi kapalı tutularak bir süre alıkonma zamanı uygulanmıştır. Yapılan deneyle ilgili sıcaklık zaman grafiği şekil 5.8 'de gösterilmiştir.



Şekil 5.8: Alıkonma zamanı uygulanan deneyin sıcaklık – zaman grafiği.

Yapılan deneyde, 13 ve 17. Dakikalar arasında reaktör içinde bulunan gaz alıkonularak ısıtma devam etmiştir. Bu esnada taze azot beslemesi ve reaktörden uçucu bileşen çıkışı olmamıştır. Bu deneyde bir önceki deneye nispeten daha hızlı ve daha düşük sıcaklıkta sıvı ürün çıkışı elde edilmiştir. 18. Dakikada 265 °C sıcaklıkta sıvı ürün elde edilmiş ve sonuç itibarıyla 2 gr. sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürün gelişinin ardından sıcaklık yükselişi devam etmiş; fakat sistem çıkışından yanıcı gaz elde edilmesinin yanı sıra daha fazla sıvı çıkışı olmamıştır. Bu deneyin sonuçları alıkonma zamanının etkisi hakkında fikir vermektedir. Burada not etmek gerekir ki elle kontrol edilen alev seviyesi sabit tutulmaya çalışılmış olup; 13. – 17. Dakikalar

arasındaki sıcaklık yükselişinde artışa sebep olan etkenin alıkonma zamanı olduğu söylenebilir. Üçüncü deney ait ürün kombinasyonu Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3: Alıkonma zamanı uygulanan deneyin ürün kompozisyonu.

Toplam Ürün Miktarı	Katı Ürün	Sıvı Ürün	Gaz ürün
30 gr	18,85 gr	2,05 gr	9,10 gr

Reaktöre içindeki uçucu bileşenlerin biyokütle ile temasının artmasını sağlayan alıkonma süresi uygulaması, genellikle sıvı ve gaz ürün miktarında artışa sebep olmaktadır. Uygulanan alıkonma süresinin uzun ve kısa olmasına göre daha uzun zincirli bileşenlerin oluşmasıyla birlikte, böyle bir uygulamada sıvı ürün miktarında artış beklenebilir [113,114]. Elde edilen sonuç düşük sıcaklık etkisiyle birlikte alıkonma süresi uygulamasının sıvı ürün miktarında artışa sebep olduğu düşüncesini desteklemektedir.

Alıkonma süresinin uzamasının gaz ürün miktarında artış, sıvı ve katı ürün miktarında ise düşüşe sebep olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur [115,116]. Buna göre, alıkonma süresi uzadıkça ikincil reaksiyonlarda da artış olmakta ve reaktör içindeki uçucu bileşenlerde parçalanma devam ettikçe gaz ürün miktarı artmaktadır. Ayrıca alıkonma süresi ile birlikte yüksek sıcaklık da piroliz ürünleri kompozisyonunda gaz miktarını arttırırken, sıvı ve katı miktarını düşürmektedir [117,118].

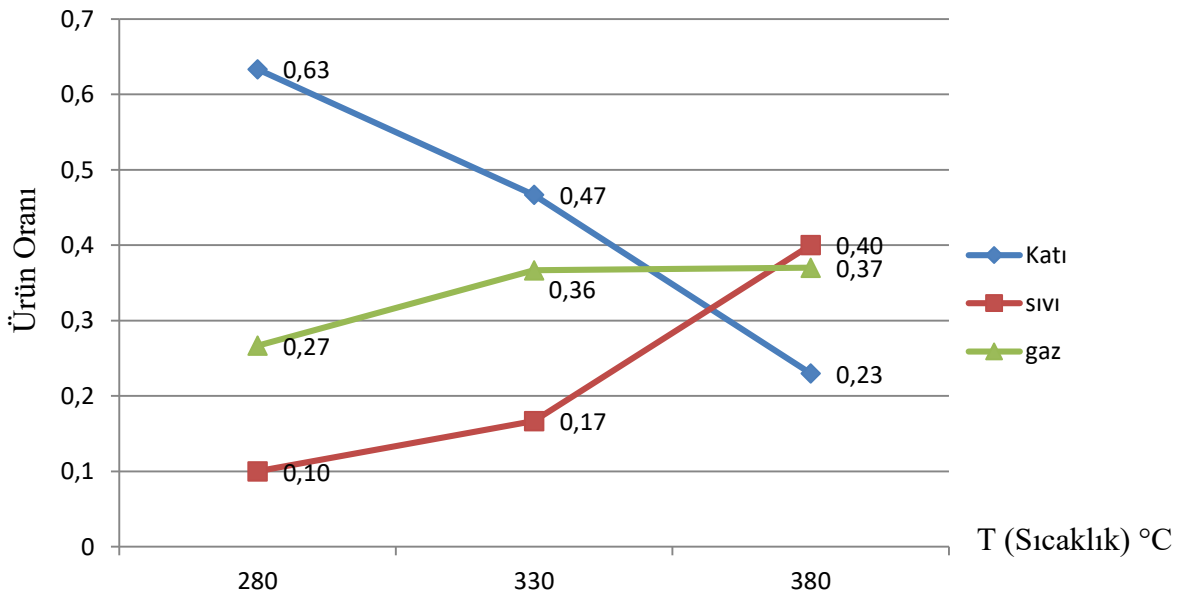
Belirli bir sıcaklıktan itibaren ısıtılan reaktörden alınan ve yukarıda bahsedilen deneylerin ürün kompozisyonlarına ait yüzde oranları Tablo 5.4'te topluca verilmiştir. Üç numaralı satır alıkonma zamanı uygulanan deneye aittir.

Tablo 5.4: Belirli sıcaklık aralığında yapılan deney sonuçları.

Deney No	Sıcaklık Aralığı	Katı Ürün	Sıvı Ürün	Gaz Ürün
1	20 – 400 °C	% 84	% 0	% 16
2	150 – 300 °C	% 70	% 4	% 26
3	150 – 300 °C	% 63	% 7	% 30

Yukarıda reaksiyon şartları ve sonuçları verilen deneylerde, düşük sıcaklık değerlerinden başlatılan reaksiyonlarda, piroliz sıvısı elde edilen sıcaklıklara ulaşmanın yavaş piroliz koşullarına denk gelen uzunca bir süre aldığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi ve düşük sıcaklıklarda ve yavaş ısıtma hızlarında ortaya çıkan karbonizasyon etkisinden bağımsız olarak sıcaklık farkının piroliz sonuçlarına etkisinin görülmesi için, üç farklı sıcaklık seviyesine kadar ısıtılmış reaktöre doğrudan hammadde eklenmesi ile piroliz uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler için reaktörün kolaylıkla sabit sıcaklıkta tutulabildiği 380 °C, en yüksek sıcaklık olarak belirlenmiş ve ilaveten 50 °C farkla 2 daha düşük sıcaklık seviyesi değerlendirilmiştir.

Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz reaksiyonlarının sonuçları şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9: 280 °C – 330 °C – 350 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deney sonuçları.

Üç farklı sıcaklıkta gerçekleşecek piroliz sonuçlarını görmek için reaktör önceden söz konusu sıcaklıklara kadar ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında reaktör kapağı açılarak ve azot akışı başlatılarak hızlıca empenyeli kâğıt atıkları reaktöre yüklenmiş ve kapak kapatılmıştır. Böylece atık empenyeli kâğıtların istenilen sıcaklığa daha hızlı ulaşması hedeflenmiştir. Alınan sonuçlar, reaktör

içindeki atık emprenyeli kâğıtların sıcaklığının daha önceki yavaş ısıtma şartlarına göre daha hızlı yükseldiğini ve hızlı pirolize yakın bir işlem gerçekleştiğini göstermektedir.

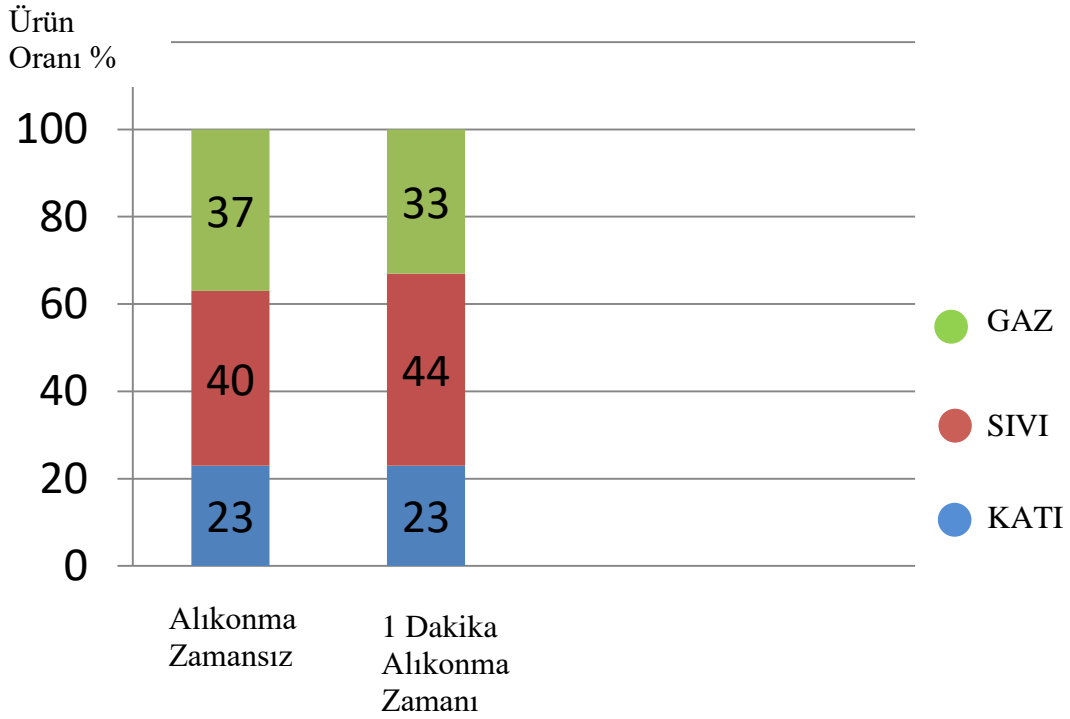
Şekil 5.9'da da görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte katı ürün miktarında hızlı bir düşüş görülmektedir. Ürünlerdeki gaz oranı, ilk sıcaklık farkında gözle görünür bir artış gösterirken; sıvı ürün miktarı sıcaklık artışıyla birlikte daha bariz bir yükseliş kaydetmektedir.

Ele alınan atık emprenyeli kâğıtlar kompozit özellik taşımaktadır. Emprenyeli kâğıt içeriğindeki UF ve MF reçineleri öncelikle polimerizasyon reaksiyonuna maruz kalmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu sürecinde kondenzasyon gerçekleşmesiyle polar bir molekül ayrılır ve bu molekül sudur [103,105]. Piroliz reaksiyonları göz önünde bulundurulduğunda düşük sıcaklıklarda UF ve selüloz bozunmasından bahsedilebilir [119,120]. Bununla birlikte MF'nin piroliz ortamında termal bozunması için 300 °C ve üzeri sıcaklıkların daha uygun olduğu söylenebilir [121].

Yukarıdaki bilgiler ışığında denilebilir ki, sıcaklığın yükselmesiyle birlikte piroliz reaksiyonuna maruz kalan malzemenin ısınma hızı ürün kompozisyonları üzerinde oldukça etkilidir. Selüloz ve selülozik malzemelerin pirolizleriyle ilgili bazı araştırmalar, özellikle 600 °C altındaki sıcaklıklar söz konusu olduğunda gaz ve sıvı ürün miktarı artarken katı ürün miktarının azaldığını; bununla birlikte sıcaklığın daha da yükselmesiyle ürünlerdeki gaz miktarındaki artışı sıvı miktarındaki düşüşün izlediği ve reaksiyonun gazifikasyona doğru meylettiği kaydedilmiştir [33,74,122].

Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu 380 °C'deki ısıtma hızı ve sıcaklık farkının gösterdiği etkinin yanı sıra, aynı şartlarda alıkonma zamanı uygulamasının ürün kompozisyonunda sebep olacağı değişikliği görmek için bir deney daha gerçekleştirilmiştir.

Deney sonuçları Şekil 5.10'da görülmektedir.



Şekil 5.10: 380 °C’de gerçekleştirilen deneyde alıkonma zamanının etkisi.

Yukarıda da bahsedildiği üzere alıkonma süresi farklı uygulamalarda katı, sıvı ve gaz ürün oranlarında değişikliğe sebep olabilmektedir. Yapılan deneyde alıkonma zamanının, ürünlerdeki sıvı miktarını arttırırken gaz miktarını azalttığı tespit edilmiştir.

Alıkonma zamanı etkisiyle genellikle; düşük sıcaklıklardaki uzun alıkonma zamanının katı ürün miktarını arttırdığı, yüksek sıcaklıklarda uzun alıkonma zamanının gaz ürün miktarını arttırdığı, yüksek sıcaklıklarda kısa alıkonma zamanının ise sıvı ürün miktarını artırdığı bildirilmiştir [123,124]. Bundan yola çıkarak reaksiyon devam ettiği süreçte alıkonma zamanının katı gaz ve ürün fazlarının kendi içinde ve birbirleriyle etkileşimine tesir ettiği ifade edilebilir. Şekil 5.5’te verilen sonuçlara binaen gazların alıkonma etkisiyle oluşan ikincil reaksiyonlarla daha uzun zincirli sıvıların oluşturduğu sıvı faza geçtiği söylenebilir.

Sabit sıcaklıkta, hammaddenin nispeten daha hızlı ısındığı deneylerin ürün miktarlarının yüzde olarak gösterildiği sonuçlar Tablo 5.5’te gösterilmiştir. 7 numaralı deney sonuçları alıkonma zamanı uygulanan piroliz şartlarına aittir.

Tablo 5.5: Sabit sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı uygulanan piroliz sonuçları.

Deney No	Sıcaklık	Katı Ürün	Sıvı Ürün	Gaz Ürün
4	280 °C	% 63	% 10	% 27
5	330 °C	% 47	% 17	% 36
6	380 °C	% 23	% 40	% 37
7	380 °C	% 23	% 44	% 33

Yapılan deneylerin sonuçları açısından önem arz eden bir diğer konu ise elde edilen sıvı ürünün ısı (kalorifik) değeridir. Bu çalışmada sadece sıvı ürünün ısı değerine yer verilmiştir. Genel olarak piroliz ürünlerinin her fazının kayda değer bir ısı değeri olduğu söylenebilir [36, 125,126].

Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz reaksiyonu sonucu elde edilen sıvı ürünlere ait ısı değerler tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6: Piroliz sıvılarının ısı değerleri (Metot TS 1740).

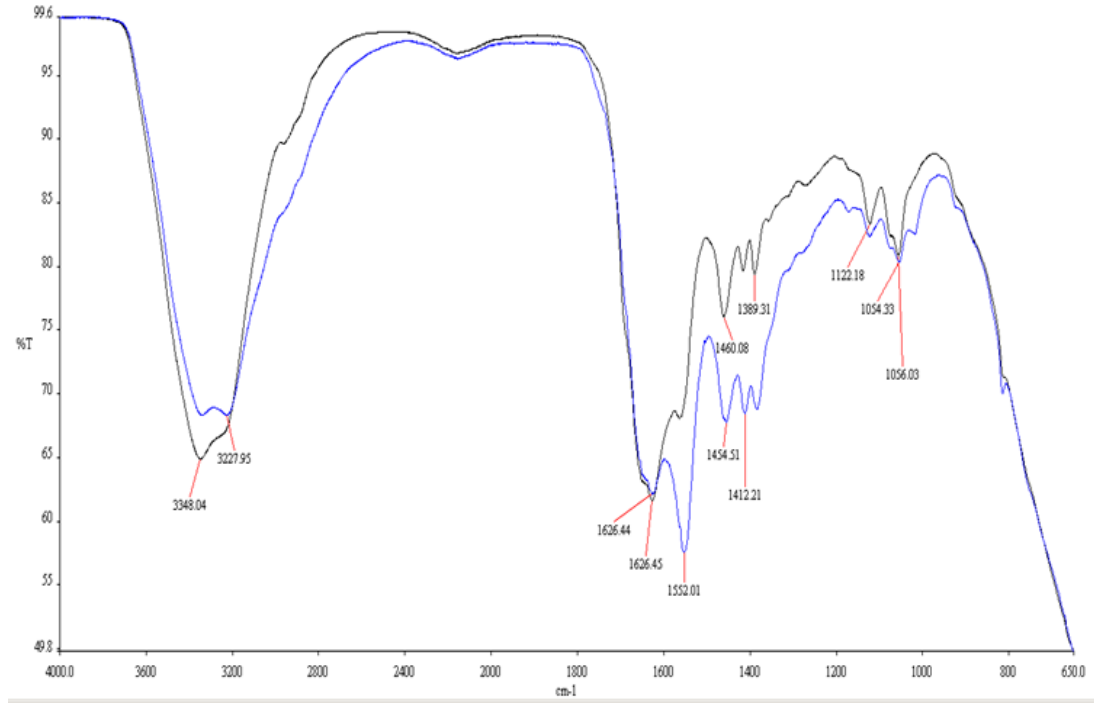
Numune	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Isıl Değer (cal/gr)
1	280	3190
2	330	3850
3	380	4530

Tablo 5.6'da görülen sonuçlardan piroliz sıvılarının ısı değerlerinin reaksiyon sıcaklığıyla birlikte artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Piroliz sıvılarının ısı değerlerinin sıcaklıkla arttığı bilinen bir durumdur [127]. Piroliz sıvılarının ısı değerleri, genellikle petrol ürünlerine göre yarı civarındaki değerlerdedir [59]. Bununla birlikte piroliz reaksiyonunda ele alınan hammaddeye göre ısı değerlerin petrol ürünlerine yaklaştığı durumlar da görülebilmektedir. Örneğin atık otomobil lastiği ve plastik ürünlerin pirolizinde elde edilen piroliz sıvısının ısıtma değerlerinin dizel yakıtına oldukça yaklaştığı görülmektedir [128,129].

Bu çalışmada yapılan deneylerde ele alınan hammaddenin kâğıt ve termoset plastik malzemedan oluştuğu bilinmektedir. Kâğıt için 3150 - 3800 cal/gr civarında piroliz sıvısı ısı değerleri tespit edildiğini gösteren çalışmalar mevcuttur [59,130]. Piroliz sıvılarının ısı değerlerini etkileyen bir faktör olarak, piroliz sıvısı bileşenlerinin kimyasal özelliklerinin yanı sıra içerikteki su miktarı da öne

çıkılmaktadır [47,129]. Kullanılan hammaddenin içeriğindeki suyun yanı sıra, reçinenin polimerizasyonu sırasında ortaya çıkan su da elde edilen sıvı piroliz ürününün içeriğini etkilemektedir.

En yüksek ısı iki değere sahip numunenin FTIR analiz sonucuna bakıldığında konsantrasyon farkının ortaya çıktığı görülmektedir (bkz. Şekil 5.11).



Şekil 5.11: 330 °C ve 380 °C’de elde edilen numunelerin FTIR diyagramları.

İki numunenin benzer pikler verdiği ve %89.17 oranında benzerlik gösterdiği yapılan analiz sonucu tespit edilmiş ve şekil 5.11’de gösterilmiştir. Benzer piklerin farklı yükseklikte olması konsantrasyon farkına işaret etmekte olup, daha yukarıda bulunan çizgi daha konsantre bir yapıyı, yani 380 °C’de elde edilen numuneyi temsil etmektedir. Bu analizde görülen sonuç, daha yüksek sıcaklıktaki, daha yüksek ısı değere sahip numunenin aynı zamanda daha konsantre olduğunu göstermektedir.

Daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek sıvı ürün ısı değerlerine ulaşılacağı göz önünde bulundurulduğunda elde edilen sonuçların gelecek çalışmalar için umut verici olduğu söylenebilir.

6. GELECEK ÇALIŞMALAR

Yapılan deney ve analizler, kısıtlı bir endüstri kolunun üretimine ait atık emprenyeli kâğıtların pirolizine dair bir ön çalışma niteliğindedir. Daha önce üzerinde çalışma kaydedilmemiş emprenyeli kâğıtların piroliz reaksiyonu konusunun öncelikle ne kadar mümkün olduğu, sonuçların elde edilebilecek ürün miktarları ve ürünlerin enerji potansiyeli açısından neleri gösterdiğinin anlaşılması veya verilere dayalı olarak ön görülmesi açısından bir nevi fizibilite çalışması sunulmuştur. Bu çalışma, atık emprenyeli kâğıtların pirolizi açısından belli soruların cevaplarını bulmaya yönelik olduğu kadar, bu konuda hangi soruların sorulması ve hangi cevapların aranması gerektiğinin tespitine yönelik olarak yapılmıştır.

Bu çalışmada alınan sonuçlar atık emprenyeli kâğıtların pirolizinin mümkün olduğunu göstermektedir. Bu piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilmektedir. Elde edilen sıvı ürünün mevcut sıcaklık değerlerinde kayda değer ısı değerine sahip olduğu söylenebilir (bkz. Tablo 5.6).

Elde edilen sonuçlar kısıtlı sıcaklık seviyelerindeki sonuçları göstermekte olup, ele alınan konu daha yüksek sıcaklıklarda elde edilecek ürün kompozisyonlarına dair çalışmalara açıktır. Daha geniş sıcaklık aralığında yapılacak piroliz uygulamaları farklı ürün fazları için optimum veya maksimum reaksiyon şartlarını ortaya koymak için yeterli veriyi verecektir.

Daha geniş sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar, piroliz ürünlerinin optimum kalorifik değerlerinin tespit edilmesi açısından daha elverişli olacaktır. Piroliz ürünlerinin kalorifik değerleri ölçülürken, aynı zamanda hangi kalori değerinin hangi şartlarda, hangi ürün fazından ve ne kadar maliyetle elde edilebileceği gelecek çalışmalar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Nitekim, yapılacak çalışmaların endüstriye ve ekonomiye kazandırılması için laboratuvar ortamında alınan sonuçların endüstriyel ölçekte modellenerek verimlilik analizlerinin ve büyük çaplı proses tasarımının yapılması gerekmektedir.

Gelecek çalışmaların sağlıklı yürütülmesi için öncelikle, uygun ısıtma hızı, sıcaklık derecesi, ürün toplanması ve reaksiyon şartlarının istenildiği gibi kontrol edilebileceği bir laboratuvar tipi reaktör sistemi tasarlanmalı ve kurulmalıdır.

Atık emprenyeli kâğıtların piroliz sonuçları sadece yakıt elde etmek için değil, bazı başka kıymetli kimyasalların temini için de değerlendirilebilir. Mesela kâğıt pirolizinden elde edilen levoglukasen ve ligno-selülozik malzemelerden elde edilen fenolik yapılar bu kıymetli kimyasallardandır [82,60,130]. Levoglukasen analitik kimyada kullanılırken, fenolik yapılar ele alınan hammaddenin üretildiği sektör açısından reçine katkısı olarak değerlendirilebilir [52,132]. Ayrıca elde edilen katı üründen aktif karbon elde edilmesi ve nitrojen içerikli veya fenolik piroliz ürünlerinin tutulması için değerlendirilmesi de söz konusu olabilir [133-135].

Yapılacak çalışmalarla ilgili bir diğer husus ise tehlikeli bir atık olan emprenyeli kâğıtların piroliz ürünlerinin çevre etkileri bakımından daha kullanılabilir olmasıdır. Şekil 5.11’de verilen analiz sonuçlarıyla ilgili bir diğer veri ise FTIR taraması sonucu izosiyanat vb. bileşenlerin piroliz sıvıları içinde tespit edilememesidir. Bununla birlikte sonuçlarda siyanat bileşenlerinin olmaması bu bileşenlerin hiç olmadığı veya %3 civarı bir değer altında olduğunu gösterebilir. Bu durumda farklı şartlarda yapılacak deney sonuçlarının elementel ve içerik analizlerinin yapılarak ürünlerin kimyasal kompozisyonları çıkarılmalıdır. Düşük sıcaklıklarda yapılacak piroliz reaksiyonlarının bahsi geçen kirleticiler açısından daha masum olması beklenebilir [119]. Ayrıca önce yüksek verimde piroliz sıvısı elde ederek daha sonra gazifikasyon işlemi yapılması da çevre hassasiyeti açısından verimli sonuçlar verebilir [134].

Atık emprenyeli kâğıtların piroliz ürünlerinin ısıl değerlerinin, temiz ürün elde etmenin ve proses verimliliğinin en fazla olabilmesi için karbonizasyon ve seçimli piroliz konularının da ele alınması gerekir. Kâğıt ve reçinelerin farklı sıcaklıklarda bozunmaları, düşük sıcaklıkta UF – MF reçinelerinin piroliz ürünlerinin siyanat içeriği bakımından nispeten güvenli olması; ayrıca düşük sıcaklıkta karbon monoksit ve karbon dioksit gibi içeriklere sahip gaz fazının az miktarda elde edilmesi, düşük sıcaklık seviyelerinde yavaş piroliz ile karbonizasyon ve seçimli piroliz işlemlerinin araştırılmasını önemli; hatta gerekli kılmaktadır. Ayrıca UF’nin selülozun pirolizi üzerinde oluşturabileceği yavaşlatıcı etki, MF ve selülozun piroliz

şartları arasındaki yakınlığı azaltarak seçimli pirolizi kolaylaştırıcı bir etki gösterebilir. [74,131,136,139].

Teorik olarak yüksek sıcaklıklarda daha fazla sıvı ürün verimi ve daha yüksek ısıl yakıt değerleri beklense de, UF reçinesinin oluşturacağı alkali ortamın selülozdan piroliz esnasında meydana gelecek glikozil grupların yüksek sıcaklıklarda daha küçük yapılara parçalanmasını engelleyebileceği de göz önünde bulundurulmalıdır [137]. Doğrudan emprenye işlemi görmüş UF – MF içerikli dekor kâğıtlarının pirolizi olmasa da UF reçinesiyle birlikte selülozun pirolizine dair yapılan bir araştırmada, selülozun pirolizinde UF'nin, korboksilik asitlerin ve suyun açığa çıkmasında ilave bir katkısı olduğu bildirilmiştir [138]. Bu durumda gelecek çalışmalar içerisinde asidik veya çeşitli katalizörlerin varlığında selülozun termokimyasal parçalanmasının UF varlığında nasıl etkilendiğinin araştırılması da gündeme gelecektir.

Daha çok atık yonga levhanın pirolizini ele alan çalışmalarda, azot içeriğinin düşük ve orta seviyeli sıcaklıklarda katı içinde kaldığı rapor edilmişse de, bu çalışmada ele alına atık malzeme içeriğinde bulunan ve hidrosiyamik asit gibi kimyasalların açığa çıkmasından sorumlu olan MF reçinesinin UF ve kâğıtla birlikte etkileşimi ayrıca irdelenmelidir [134,139]. Sadece UF, MF ve selülozun pirolizinin elementel analizi ile bu bileşenlerin kombinasyonlarının elementel analizleri karşılaştırılabilir.

Bazı kirleticilerin, pirolizin katı ürününde kaldığı durumlar düşünüldüğünde, katı piroliz ürünlerinin yakılması NO_x vb. kirleticileri açığa çıkarabileceğinden, bu durumdaki katı piroliz ürünlerinin, aktif karbon olarak su arıtma veya baca gazından CO₂ tutulması uygulamalarında adsorbsiyon kapasitesini artırıcı olarak kullanılabilmesi ve ekonomik olarak bir değer sağlayabileceği söz konusudur [140-143]. Katı üründe azot temelli kimyasalların tutulması ve sıvı ve gaz ürünlerin düşük kirletici içerikleri ile enerji açısından değerlendirilmesi gelecek çalışmaların hedeflenen sonuçlarından birisi olarak ele alınabilir.

Emprenyeli atık kâğıtların pirolizi ele alınırken farklı sıcaklık şartlarının yanı sıra, inert gaz akış hızı, ön işlemlerin etkisi, katalizörlerin etkisi, parçacık boyutunun etkisi ve düşük sıcaklıklarda piroliz verimini arttırmak üzere mikrodalga ısıtmanın

etkisi de gelecek çalışmalar için önemli başlıklardır. Özellikle reaksiyon hızı ve elementel analizler diğer etkenlerle birlikte emprenyeli atık kâğıtların piroliz reaksiyonunun kinetiğinin saptanması için önemli olacaktır.

Emprenyeli atık kâğıtların pirolizi çeşitli reaksiyon şartları, ön işlemler ve hammaddenin fiziki şartları altında incelendikten ve özellikle ürünlerin yakıt verimlilikleri tespit edildikten sonra; farklı biyokütellerin piroliz ürünlerinin yakıt değerleriyle yapılacak karşılaştırmalar, gelecek çalışmaların değerinin ortaya konulması açısından önem arz edecektir.

Gelecek alışmalar kapsamında planlanabilecek deneylerin çokluğu sebebiyle not edilmesi gereken bir husus da bu tezin konusu ile ilgili ileride yapılacak daha kapsamlı araştırmalarda deney tasarımı yöntemlerinden faydalanılmasıdır.

Emprenyeli kâğıtların pirolizi tüm aılılarıyla ortaya konulabilir ve elde edilecek sonuçlar verimlilik şartlarını sağlarsa en son adımda endüstriyel ölçekte bir sistem tasarımı yapılması da mümkündür.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışma atık emprenyeli kâğıtların pirolizinin uygulanabilirliğine dair önemli veriler sunmaktadır. Yapılar araştırmalar çerçevesinde literatürde emsali olmayan; fakat ele alınan malzemenin tüketim boyutları açısından önem arz eden atık emprenyeli kâğıtların pirolizi, planlanan daha kapsamlı araştırmalar öncesinde bir ön çalışma olarak ortaya konmuştur.

Uygulanan sıcaklık artışının ve alıkonma süresinin pirolitik sıvı verimine olumlu etki yaptığı görülmüştür. Aynı zamanda çalışılan şartlar kapsamında sıcaklık yükseldikçe sıvı ürünün kalorifik değerinin arttığı saptanmıştır. Sadece bu çalışma kapsamında piroliz sıvısından 380 °C'de elde edilen 4530 cal/gr değeri, emprenyeli kâğıtların elde edildiği tesislerde kızgın yağ kazanlarının ısıtılmasında kullanılan ağaç kabuğunun yaklaşık 2000 cal/gr olan ısıtma değerinden daha yüksek bir değerdir. Her ne kadar farklı biyokütlelerin pirolitik sıvılarından daha yüksek ısı değerleri elde edildiği bilinse de, bu çalışmanın sonuçları ve ele alınan literatür bilgileri, atık emprenyeli kâğıtların daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla ısı değerine sahip pirolitik sıvı ürün verebileceğine dair ipuçları barındırmaktadır.

Gelecek çalışmalarda yer verilen araştırma konuları, mevcut çalışmanın sonuçlarından çıkarılabilecek öneriler niteliğindedir.

Bu çalışmadan elde edilen verilere bakarak diyebiliriz ki; gelecek çalışmalar gerçekleştirildiğinde atık emprenyeli kâğıtların optimum piroliz şartlarının tespiti ve ekonomik olarak da uygulanabilirliği muhtemeldir.

8. KAYNAKLAR

- [1] TC Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı – Strateji Geliştirme Başkanlığı, “Dünya ve Ülkemiz Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü [online]”, (01.06.2017),
http://www.enerji.gov.tr/Resources/Sites/1/Pages/Sayi_06/mobile/index.html#p=12, (2014).
- [2] Sayigh, A., “Renewable energy - the way forward”, *Applied Energy*, 64, 15 – 30, (1999).
- [3] Koç, E. ve Kaya, K., “Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu”, *Mühendislik ve Makine*, 56 (668), 36 – 48, (2014).
- [4] Endüstriyel Emisyonlara (kirliliğin entegre biçimde önlenmesi ve denetlenmesine) ilişkin 24 Kasım 2010 tarih ve 2010/75/EU Sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönergesi (Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönergesi). (17.12.2010) *Avrupa Birliği Resmi Gazetesi*.
- [5] British Petroleum (BP). “BP Statistical Review of World Energy: 2015” *BP Stats*. London, (2016).
- [6] Çengel, A. Y. and Boles, A. M., *Thermodynamics: An Engineering Approach*. New York: Mc-Graw Hill, 2, (1989).
- [7] Ji-Lu, Z., “Pyrolysis oil from fast pyrolysis of maize stalk”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 83, 205 – 212, (2008).
- [8] Tomes, D., Songstad, D. and Lakshmanan, P. (Eds.), *Biofuels Global Impact on renewable energy, production agriculture, and technological advancements*, New York: Springer, (2009).
- [9] Bozkurt, İ. , “Enerji problemi ve çözümü”, *3e Electrotech*, 1, 12 – 15, (2006).

- [10] Saygın, H., “Küresel enerji politikaları ve Türkiye”, *Türk Harb-İş Dergisi*, 219, 26 – 30, (2006).
- [11] Bozkurt, İ., “Yakın geleceğin enerji planı” *3e Electrotech*, 167, 1, (2013).
- [12] Berke, M., Ö., Wilshire, M., Hoberg, J., Orlandi, I. and Boyle, H., “Türkiye’nin Yenilenebilir Gücü: Türkiye için Alternatif Elektrik Enerjisi Arz Senaryoları”, *WWF 2014 Raporu*, (2014).
- [13] Ertaş, M., “Bazı Artık Biyokütlelerin Yavaş Pirolizi Ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahraman Maraş, (2010).
- [14] Keleş, S., “Hızlı Piroliz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolizi Ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, (2009).
- [15] Karamanav, M., “Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elektronik Bilgisayar Eğitimi Anabilim Dalı, Sakarya, (2007).
- [16] Çukurçayır, M. A. ve Sağır, H., “Enerji Sorunu, Çevre ve Alternatif Enerji Kaynakları”, *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 20, 257 – 278, (2008).
- [17] Twidell, J. and Weir, T., *Renewable Energy Sources*, New York: Taylor & Francis, 351, (2006).
- [18] “Türkiye Güneş Enerjisi Haritası [online]”, (31.08.2017), www.enerjiatlasi.com/gunes-enerjisi-haritasi/turkiye.
- [19] Tophanecioğlu, S. Ö., “Tarımsal atıklardan hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesinde piroliz parametrelerinin etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2009).

- [20] “Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü 2015 Yılı Faaliyet Genel Raporu [online]”, (31.08.2017), <http://www.dsi.gov.tr/docs/stratejik-plan/dsi-2015-faaliyet-raporu.pdf?sfvrsn=2>.
- [21] Karaosmanoğlu, F., “Enerjinin Önemi, Sınıflandırılması İle Kaynak İhtiyaç Dengesi ve Gelecekteki Enerji Kaynakları”, *Dünya ve Türkiye’deki Enerji ve Su Kaynaklarının Ulusal ve Uluslararası Güvenliğe Etkileri Sempozyumu 2004*, İstanbul, (2004).
- [22] Ün, Ü. T., “Dalga Enerjisi (Teknolojisi, Ekonomisi, Çevresel Etkisi ve Dünyadaki Durumu)”, *II. Yenilenebilir Enerji Sempozyumu*, İzmir, (2003).
- [23] Çiçek, A. (Ed.), *Çevre Sağlığı*, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yay., (2006).
- [24] “Rüzgar Enerjisi [online]”, (31.08.2017), http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/ruzgar-ruzgar_enerjisi.aspx.
- [25] “Jeotermal Enerji Araştırmaları [online]”, (31.08.2017), <http://www.mta.gov.tr/v3.0/arastirmalar/jeotermal-enerji-arastirmalari>.
- [26] “TC Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Bilgi Merkezi. Jeotermal [Online]”, (12.06.2017), <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Jeotermal>.
- [27] “Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. Biyokütle Enerjisi [online]”, (12.06.2017), http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_enerjisi.aspx.
- [28] “Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. Yenilenebilir Enerji Atlası [online]”, (12.06.2017), <http://bepa.yegm.gov.tr/>.
- [29] Yılmaz, M., “Türkiye’nin Enerji Potansiyeli ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Açısından Önemi”, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 4(2), 33-54, (2012).
- [30] Üçgül, İ. ve Akgül, G., “Biyokütle Teknolojisi”, *Yekarum Dergi*, 1, 3-11, (2010).

- [31] Brown, N. J., “Development Of A Lab-Scale Auger Reactor For Biomass Fast Pyrolysis And Process Optimization Using Response Surface Methodology”, MSc Thesis, *Iowa State University*, Ames Iowa, (2009).
- [32] Goyal, H.B., Seal, D. and Saxseno, R.C., “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517, (2008).
- [33] Pranjali D. M., Henkel, C., Abdollahi K. K., Marculescu C. and Boldor D., “A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor”, *Energy Conversion and Management*, 117, 273–280, (2016).
- [34] Skodras, G., Grammelis, P., Basinas, P., Kakaras, E. and Sakellariopoulos, G., “Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3791-3799, (2006).
- [35] Browning, B. L., *The Chemistry of Wood*, New York: John Wiley, 2013 – 2014, (1963).
- [36] Yaman, S., “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671, (2004).
- [37] Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. and Steele, P.H., “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review”, *Energy & Fuels*, 20, 848–889, (2006).
- [38] Bridgwater T., “Review Biomass for Energy”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1755-1768, (2006).
- [39] Li Z., Li, N., Yi, W., Fu, P., Li, Y. and Bai X., “Design and operation of a down-tube reactor demonstration plant for biomass fast pyrolysis”, *Fuel Processing Technology*, 161, 182–192, (2017).
- [40] Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., “A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification

- and combustion”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248, (2002).
- [41] Bridgwater, A.V. “Catalysis in thermal biomass conversion”, *Applied Catalysis A: General*, 116, 5-47, (1994).
- [42] Fagbemi, L., Khezami, L. and Capart, R., “Pyrolysis Products From Different Biomasses: Application To The Thermal Cracking Of Tar.”, *Applied Energy*, 69, 293–306, (2001).
- [43] Bridgwater, A., W. and Cottam, M., L., “Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading”, *Energy & Fuels*, 6 (2), 120 – 125, (1992).
- [44] Yan-Ping Y., “New Energy and Sustainable Development: Proceedings of 2016”, *International Conference on New Energy and Sustainable Development (NESD 2016)*, (2016).
- [45] Mattucchi, E., Grassi, G. and Palz, W. *Thermochemical Conversion of Biomass, Pyrolysis as a Basic Technology for Large Agro-Energy Project*, London and New York: Elsevier, (1987).
- [46] Bridgwater, A. V. and Cottom, L.M., “Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading”, (Eds. Grassi, G., Collina A. and Zibetta H.), *Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference*, London and New York, 679-692, (1992).
- [47] Demirbaş, A., “Determination Of Calorific Values Of Bio-Chars And Pyro-Oils From Pyrolysis Of Beech Trunkbarks”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72, 215–219, (2004).
- [48] Beenackers, A. A. C. M. and Bridgwater A., W., “Gasification and Pyrolysis of biomass in Europe” (eds. Ferrero G., L., Maniatis K., Buekens, A. and Bridgwater A., W.), *Pyrolysis and Gasification*, Luxembourg: Elsevier Applied Science, 196 – 198, (1989).

- [49] Özçimen, D. ve Karaosmanoğlu, F., “Production and Characterization of Bio-oil and Biochar from rapeseed cake”, *Renewable Energy*, 29, 779-787, (2003).
- [50] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., V. ve Ying, X., “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research”, *Energy Conversion & Management*, 48, 87-92, (2006).
- [51] Kanmaz, G., “Biyokütlenin Katalitik Pirolyzi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2011).
- [52] Diebold, J., P., *A review of the Toxicity of Biomass Pyrolysis Liquids Formed at Low Temperatures*, Colorado: NREL, 6-10, (1997).
- [53] Diebold, J., P., *A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils*, Colorado: NREL, (2000).
- [54] Agblevor, F.A., Besler, S., and Evans, R.J., “Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks: Their Role in Char Formation and Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils”, (ed: Milne, T., A.), *Proceedings of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting*, Estes Park, CO, (1994).
- [55] Elliott, D. C., “Water, Alkali, and Char in Flash Pyrolysis Oils”, *Biomass and Bioenergy*, 7, 179-186, (1994).
- [56] Scahill, J.W., Diebold, J.P. and Feik, C., “Removal of Residual Char Fines from Pyrolysis Vapors by Hot Gas Filtration”, (eds: Bridgwater, A., V. and D.G.B. Boocock, D., G., B.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, London: Blackie Academic and Professional, 253-266, (1997).
- [57] Shihadeh, A. and Hochgreb, S., “Diesel Engine Combustion Of Biomass Pyrolysis Oils”, *Energy & Fuels*, 14, 260–274, (2000).
- [58] “Energy from pyrolysis oil [online]”, (19.08.2017), <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/energy-from-pyrolysis-oil>.
- [59] Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö and Chiaramonti, D., “Review of Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-Oils from Lignocellulosic Biomass”, *Applied Energy*, 116, 178-190, (2014)..

- [60] Wei, X., Wang, Z., Wu, Y., Yu, Z., Jin, J. And Wu K., “Fast pyrolysis of cellulose with solid acid catalysts for levoglucosenone”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 150-154, (2014).
- [61] Renaud, M., Grandmaison, J. L., Roy, C. H. and Kaliaguine, S. (Eds.), *Production, Analysis and upgrading of oil from biomass*, Washington: Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., 276-286, (1987).
- [62] Diebold, J. P., and Scahill, J. W., “Zeolite catalysts for producing hydro carbon fuels from biomass”, *Thermochemical conversion program annual meeting: Proceedings*, Colorado, Solar Energy Research Institute, 21-32, (1988).
- [63] Goudrian, F. and Peferoen, D. G. R., “Liquid fuels from biomass via on hydrothermal process”, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 2729-2734, (1990).
- [64] Gratson, D., “Results of Toxicological Testing of Whole Oils Derived from the Fast Pyrolysis Biomass”. (ed: Milne, T. A.), *Proceedings Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting*, Colorado, CO, NREL, 203-211, (1994).
- [65] IPCS, “Ethylene [online]”, (23.07.2017), <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/74851.pdf>, (1991).
- [66] Airgas. Co., “Ethylene MSDS [online]”, (23.07.2017), <http://terpconnect.umd.edu/~choi/MSDS/Airgas/ETHYLENE.pdf>, (2004).
- [67] Industrial Scientific Cooperation, “Non-flammabel Gas Mixture MSDS [online]”, (23.07.2017), https://www.indsci.com/docs/MSDS_Sheets/I50058.pdf, (2010).
- [68] Conesa, J. A., Font, R., Fullana, A., Martí'n-Gullo'n, I., Aracil, I., Ga'lvez, A., et al., “Comparison Between Emissions From The Pyrolysis And Combustion Of Different Wastes”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84, 95-102, (2009).

- [69] Gao, X. and Wu H., “Biochar as a Fuel: 4. Emission Behavior and Characteristics of PM1 and PM10 from the Combustion of Pulverized Biochar in a Drop-Tube Furnace, *Energy Fuels*, 25(6), 2702-2710, (2011).
- [70] Wang, X., Hu, Z., Deng, S., Wang, Y. and Tan H., “Kinetics investigation on the combustion of biochar in O₂/CO₂ atmosphere”, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 34 (3), 923-932, (2014).
- [71] Mckendry, P., “Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies”, *Bioresource Technology*, 83, 47-54, (2002).
- [72] Klass, D. L., *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, London: Academic Press. (1998).
- [73] Yun Gao, Y., Yang, Y., Qin Z. and Sun, Y., “Factors affecting the yield of bio-oil from the pyrolysis of coconut Shell, *SpringerPlus*, 5, 2-8, (2016).
- [74] Shen, D. K. and Gu, S., “The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products”, *Bioresource Technology*, 100, 6496–6504, (2009).
- [75] Wanga, S., Daia, G., Yang, H. and Luo Z., “Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism:Astate-of-the-art review”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 62. 33-86, (2017).
- [76] Probststein, R. F. and Hicks, R. E., *Synthetic Fuels*, New York: Mc Graw-Hill Book Company, (1982).
- [77] Chen, G., Andries, J. and Luo, Z., “Biomass Pyrolysis/Gasification For Product Gas Production The Overall Investigation Of Parametric Effects”, *Energy Conv. Manag.*, 44, 1875-1884, (2003).
- [78] Chen, D., Zhou, J. and Zhang, Q. “Effects Of Heating Rate On Slow Pyrolysis Behavior, Kinetic Parameters And Products Properties Of Moso Bamboo”, *Bioresource Technology*, 169, 313–319, (2014).

- [79] Uzun, B. B., Pütün, A. E. ve Pütün, E., “Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions”, *Bioresource Technology*, 97, 569-576 (2006).
- [80] Pütün, A. E., Özbay, N., Önal, E. P. ve Pütün, E., “Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products”, *Fuel Processing Technology*, 86, 1207-1219, (2005).
- [81] Bridgwater, A.V., “Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, 29, 285-295, (1996).
- [82] Lu, Q., Ye X., Zhang Z., Dong C. and Zhang Y., “Catalytic Fast Pyrolysis Of Cellulose And Biomass To Produce Levoglucosenone Using Magnetic $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ”, *Bioresource Technology*, 171, 10–15, (2014).
- [83] Bridgwater, T., “Catalysis in Thermal Biomass Conversion”, *Applied Catalysis A General*, 116 (1-2), 5-47, (1994).
- [84] Demirbas, A., “Effects Of Temperature And Particle Size On Bio-Char Yield From Pyrolysis Of Agricultural Residues”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 243–248, (2004).
- [85] “Taking The High Line [online]”, (24.07.2017). <http://www.wbpionline.com/features/taking-the-high-line-4512669//image/taking-the-high-line-4512669-463935.html>.
- [86] Master Handlers Pvt. Ltd., “Paper Impregnation Line [online]”, (24.07.2017). <http://www.masterhandlers.com/index-MHPL.html>, (2017).
- [87] Emprenyeli Kağıt [online]”, (24.07.2017). <http://www.starwood.com.tr/tr/emprenyeli-kagit>.
- [88] “Impregnated Paper [online]”, (24.07.2017). <http://www.munksjo.com/products/decor/>.
- [89] Rédei, G., P., *Encyclopedia of Genetics, Genomics, Proteomics, and Informatics*, vol. 3, Germany: Springer, 308, (2008).

- [90] “Urea Formaldehyde [online]”, (24.07.2017) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/fl.html?cid=62705>.
- [91] Mayer, B. and Nunlist, R. “C-13 NMR Identification Of Urea-Formaldehyde Resins”, *Division of Polymer Chemistry, Symposium on Aqueous Polymer Systems*, Berkeley. 1-4, (1980).
- [92] Dunky, M., Urea formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 18, 95-107, (1997).
- [93] Fink, J. K., *Reactive Polymers Fundamentals and Applications* vol 2, Austria: Elsevier, 179-192, (2013).
- [94] Myers, G. E. and Koutsky, J. A. , Formaldehyde Liberation and Cure Behavior of Urea-Formaldehyde Resins. *Holzforschung*, 44 (2), 117-126, (1990).
- [95] Ebewele, R. E., “*Polymer Science And Technology*”, New York: CRC Press, 64, (2004).
- [96] Ullah, S., Bustam, M. A., Nadeem, M., Naz, M. Y., Tan, W. L. and Shariff, A. M., “Synthesis and Thermal Degradation Studies of Melamine Formaldehyde Resins”, *Hindawi Publishing Corporation Scientific World Journal*, 2014, 1-6, (2014).
- [97] Bridgwater, A. V., “Review Of Fast Pyrolysis Of Biomass And Product Upgrading”, *Biomass and Bio Energy*, 38, 68-94, (2012).
- [98] Li, Z., Li, N., Yi W., Fu, P., Li, Y. and Bai, X., “Design And Operation Of A Down-Tube Reactor Demonstration Plant For Biomass Fast Pyrolysis”, *Fuel Processing Technology*, 161, 182–192, (2017).
- [99] Rosen A., “Reactor Design [online]”, (24.07.2017) http://sites.tufts.edu/andrewrosen/files/2013/09/reactor_design_guide1.pdf, (2017).

- [100] Dinesh Mohan, D. Pittman, C. U. and Steele P. H., “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review”, *Energy & Fuels*, 20, 848-889, (2006).
- [101] Bridgwater A. V., “The Production Of Biofuels And Renewable Chemicals By Fast Pyrolysis Of Biomass”, *Int. J. Global Energy Issues*, 27 (2), 160-203, (2007).
- [102] Daugaard D. E. and Brown, R. C., “Enthalpy for Pyrolysis for Several Types of Biomass”, *Energy Fuels*, 17 (4), 934–939, (2003).
- [103] Bardalai M. and Mahanta, D., “A Review of Physical Properties of Biomass Pyrolysis Oil”, *International Journal Of Renewable Energy Research*, 5, 277-286, (2015).
- [104] Ingram, L. D., Mohan, D. M., Bricka, M. P., Steele, P. D., Strobel, D. and Crocker, D., et al., “Pyrolysis Of Wood And Bark In An Auger Reactor: Physical Properties And Chemical Analysis Of The Produced Bio-Oils”, *Energy & Fuels*, 22, 614-625, (2008).
- [105] Vispute T., “Pyrolysis Oils: Characterization, Stability Analysis, and Catalytic Upgrading to Fuels and Chemicals”, Ph. D. Thesis. *University of Massachusetts Chemical Engineering Dep. Massachusetts*, (2011).
- [106] Volpe, R., Menendez J. M. B., Reina, T. R., Messineo, A. and Millan, M., “Evolution Of Chars During Slow Pyrolysis of Citrus Waste”, *Fuel Processing Technology*, 158, 255–263, (2017).
- [107] Johari, K., Saman, N., Song, S. T., Cheu S. C., Kong, H. and Mat, H., “Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance Effect of pyrolysis temperatures”, *Chemosphere*, 156, 56-68, (2016).
- [108] Wilk, M., Magdziarz, A., Kalemba I. and Gara, P., “Carbonisation Of Wood Residue Into Charcoal During Low Temperature Process”, *Renewable Energy*, 85, 507-513, (2016).

- [109] Park, J., Lee, Y., Ryu, C. and Park, Y. K., “Slow Pyrolysis Of Rice Straw: Analysis Of Products Properties, Carbon And Energy Yields”, *Bioresource Technology*, 155, 63–70, (2014).
- [110] Ciolkosz, D. and Wallace, R., “A Review Of Torrefaction For Bioenergy Feedstock Production”, *Biofpr*, 5 (3), 317–329, (2011).
- [111] Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., and Ptasinski, K. J., “Biomass Upgrading By Torrefaction For The Production Of Biofuels: A Review”, *BioMass and BioEnergy*, 35, 3748-3762, (2011).
- [112] Wang, S., Dai, G., Ru, B., Zhao, Y., Wang, X., Xiao, G. and Luo, Z., “Influence Of Torrefaction On The Characteristics And Pyrolysis Behavior Of Cellulose”, *Energy*, 120, 864-871, (2017).
- [113] Solar, J., de Marco, I., Caballero, B. M., Lopez-Uribebarrenechea, A., Rodriguez, N., Agirre, I., et al., “Influence Of Temperature And Residence Time In The Pyrolysis Of Woody Biomass Waste In A Continuous Screw Reactor”, *Biomass and Bioenergy*, 95, 416-423, (2016).
- [114] Ningboa, G., Baolinga, L., Aimina, L. and Juanjuan L., “Continuous Pyrolysis Of Pine Sawdust At Different Pyrolysis Temperatures And Solid Residence Times”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 155–162, (2015).
- [115] Morgan, T. J., Turn, S. Q. and George, A., “Fast Pyrolysis Behavior of Banagrass as a Function of Temperature and Volatiles Residence Time in a Fluidized Bed Reactor”, *Plos One*, 10 (8). 1-28, (2015).
- [116] Haiping, Y., “Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis”, *Fuel*, 86, 1781-1788, (2016).
- [117] Li, S., Lyons-Hart, J. and Shafer K. H., “Real-Time Evolved Gas Analysis By FTIR Method: An Experimental Study Of Cellulose Pyrolysis”, *Fuel*, 80 (12), 1803-1817, (2001).
- [118] Banyasz, J. L., Li, Lyons-Hart, J. and Shafer, K. H., “Gas Evolution And The Mechanism Of Cellulose Pyrolysis”, *Fuel*, 80 (12), 1757-1763, (2001).

- [119] Girods, P., Rogaume, Y., Dufour, A., Rogaume, C. and Zoulalian A., “Low-Temperature Pyrolysis Of Wood Waste Containing Urea-Formaldehyde Resin”, *Renewable Energy*, 33, 648-654, (2008).
- [120] Al Shra’ah, A. and Helleur, R., “Microwave Pyrolysis Of Cellulose At Low Temperature”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 91–99, (2014).
- [121] Girods, P., Dufour, A., Rogaume, Y., Rogaume, C. and Zoulalian A., “Pyrolysis Of Wood Waste Containing Urea-Formaldehyde And Melamine-Formaldehyde Resins” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 81, 113–120, (2008).
- [122] Yu, H., Zhang, Z., Li, Z. and Chen, D., “Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification”, *Fuel*, 118, 250-256, (2014).
- [123] Balat, M., Balat, M., Kırtay, E. ve Balat, H., “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems”, *Energy Conversion and Management*, 50 3147–3157, (2009).
- [124] Morris, M. A., *Handbook of Biofuels Production Processes and Technologies*. Cambridge: Woodhead Publishing, 349–389, (2011).
- [125] Wilk, M., Magdziarz, A., Kalembe, I. and Gara, P., “Carbonisation of wood residue into charcoal during low temperature process”, *Renewable Energy*, 85, 507–513, (2016).
- [126] Bermudez, J. M. and Fidalgo, B., *Handbook of Biofuels Production*. Cambridge: Woodhead Publishing, 431–494, (2016).
- [127] Ling, C. T., San, H. P., Kyin, E. H., Hua, L. S., Chen, L. W. and Yee, C. Y., “Yield and Calorific Value of Bio Oil Pyrolysed from Oil Palm Biomass and its Relation with Solid Residence Time and Process Temperature”, *Asian Journal of Scientific Research*, 8 (3), 351-358, (2015).
- [128] Wongkhorsub, C. and Chindaprasert, N., “A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine”, *Energy and Power Engineering*, 5, 350-355, . (2013).

- [129] Torres, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Legarreta, J. A. et al., “Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained”, *Fuel*, 79, 897–902. (2000).
- [130] Raveendran, K., and Ganesh, A., “Heating value of biomass and biomass pyrolysis products”, *Fuel*, 75 (15), 1715–1720, (1996).
- [131] Reckamp, J. M., Garrido, R. A and Satrio, J. A., “Selective pyrolysis of paper mill sludge by using pretreatment processes to enhance the quality of bio-oil and biochar products”, *Biomass and Bioenergy*, 30, 1 – 10, (2014).
- [132] Vázquez, G., López-Suevos, F., González-Alvarez, J., and Antorrena, G., “Curing process of phenol-urea-formaldehyde-tannin (puft) adhesives”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 143–149, (2005).
- [133] Girods, P., Dufour, A., Rogaume, Y., Rogaume, C. and Zoulalian A., “Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 171–183, (2009).
- [134] Girods, P., Dufour, A., Rogaume, Y., Rogaume, C. and Zoulalian A., “Thermal removal of nitrogen species from wood waste containing urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins”, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 210–221, (2008).
- [135] Przepiórsky, J., “Enhanced adsorption of phenol by ammonia-treated activecarbon”, *J. Hazard. Mater.*, 135, 453–456, (2006).
- [136] Girods, P., Dufour, A., Rogaume, Y., Rogaume, C. and Zoulalian A., “Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea–formaldehyde resin”, *Renewable Energy*, 33, 648–654, (2008).
- [137] Feng, Y., Mu, J., Chen, S., Huang, Z. and Zhiming Yu, “The Influence Of Urea Formaldehyde Resins On Pyrolysis Characteristics And Products Of Wood-Based Panels”, *bioresources*, 7 (4), 4600 – 4613, (2012).
- [138] Li. S. J., Mu, J. and Zhang, Y., “Influence of urea formaldehyde resin on pyrolysis of biomass: a modeling study by TG-FTIR”, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 34 (6), 1497 – 1501, (2014).

- [139] Hirata, T., Kawamoto, S. and Okuro, A., “Pyrolysis of melamine–formaldehyde and urea–formaldehyde resins” , *Journal of Applied Polymer Science*, 42(12), 3147 – 3163, (1991).
- [140] Vanreppelena, K., Kuppens, C., Thewysc, T., Carleerb, R., Ypermanb, J. and Schreursa, S., “Activated carbon from co-pyrolysis of particle board and melamine (urea) formaldehyde resin: A techno-economic evaluation”, *Chemical Engineering Journal*, 172, 835 – 846, (2011).
- [141] Shaarani, F. W. and Hameed, B. H., “Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol”, *Chemical Engineering Journal*, 169, 180 – 185, (2011).
- [142] Dragea, T. C., .Arenillas A., Smitha K. M., Pevidaa C., Piipooa S. and Snape, C. E., “Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea–formaldehyde and melamine–formaldehyde resins”, *Fuel*, 86, 22 – 31, (2007).
- [143] Przepiórski, J., “Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon” , *Journal of Hazardous Materials*, 1 (3), 453 – 456, (2006).