



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ZEYTİN VE MERMER İŞLEME ATIKLARI
SİMBİYOZU İLE İLERİ DÖNÜŞÜM
YAKLAŞIMLARI

Gamze GÖKTEPELİ

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Gamze GÖKTEPELİ tarafından hazırlanan “Zeytin ve mermer işleme atıkları simbiyozu ile ileri dönüşüm yaklaşımları” adlı tez çalışması 08/05/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof.Dr.Mehmet Emin ARGUN

.....

Danışman

Prof.Dr.Esra YEL

.....

Üye

Prof.Dr.Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN

.....

Üye

Prof.Dr.Serdar AYDIN

.....

Üye

Prof.Dr.Gülnare AHMETLİ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu-TÜBİTAK (ÇAYDAG-118Y475) ile Japonya Bilimi Teşvik Derneği (JSPS-JPJSBP12019942) arasındaki İkili İşbirliği Araştırma Projesi ve Konya Teknik Üniversitesi BAP tez projesi kapsamında (Proje no:201101071) desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Gamze GÖKTEPELİ
16.04.2023

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ZEYTİN VE MERMER İŞLEME ATIKLARI SİMBİYOZU İLE İLERİ DÖNÜŞÜM YAKLAŞIMLARI

Gamze GÖKTEPELİ

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Esra YEL

2023, 266 Sayfa

Jüri

Prof.Dr.Esra YEL

Prof.Dr.Mehmet Emin ARGUN

Prof.Dr.Gülnare AHMETLİ

Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN

Prof.Dr. Serdar AYDIN

Piroliz ve kompozit üretim prosesleri atık malzemeleri veya içeriğindeki bileşenlerini endüstriyel simbiyoz yaklaşımıyla kazanmak ve dahası ileri dönüşüm sağlamak için uygulanabilecek alternatif işlemlerdir. Bu doğrultuda çalışma kapsamında simbiyotik bir çözüm sunmak amacıyla mermer işleme tesisi atıksularının fizikokimyasal arıtımından elde edilen arıtma çamurları (MÇ) zeytinyağı üretim atığı olan pirinanın (OP) pirolizinde katalizör olarak denenmiştir ve katalitik piroliz nihai ürünlerinin ileri dönüşüm yaklaşımıyla değerlendirilme potansiyelleri ve MÇ, OP ve katalitik piroliz kokunun termoplastik matrisli (PP) kompozit malzeme üretiminde etkinliği ortaya konmuştur.

Traverten ve beyaz mermer işleme atıksularının alum ve $FeCl_3$ koagülan maddeler ile elde edilen fizikokimyasal arıtma çamurları ve mermer işleme tesisinde polielektrolit kullanılarak üretilen çamurlar OP piroliz prosesinde farklı sıcaklık (300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C) ve dozlarda (%5, %10, %20, %30, %40 ve %50) katalizör olarak kullanılmıştır. Traverten işleme atıksuyunun alum ile fizikokimyasal arıtımı ile elde edilen MÇ türünün (K1) yüksek piroliz ürün miktarı, piroliz koku yüksek termal dayanımı, piroliz yağında alifatik bileşiklerin daha fazla olması gibi açılardan OP katalitik piroliz işlemi için daha avantajlı olduğu gözlenmiştir. OP+K1 piroliz koklarının tek başına OP pirolizine kıyasla yüksek inorganik madde içeriği, alkalinite, termal dayanım, kül içeriği, ürün miktarı gibi özellikleri sayesinde birçok farklı alanda kullanılabilme potansiyelleri olduğu gözlenmiştir. K1 varlığında piroliz akışkan fazında (piroliz yağı+gazı) değerli organik bileşiklerin daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmesi, BTEX gibi ileri dönüşüm potansiyeline sahip organik maddelerin K1 varlığında daha düşük piroliz sıcaklıklarında dikkate değer miktarlarda üretilebilmesi gibi özellikleri sayesinde OP+K1 piroliz akışkan fazının konvansiyonel pirolize göre ileri dönüşüm potansiyeli daha yüksek bulunmuştur. Piroliz akışkan fazında ileri dönüşüm potansiyeline sahip organik bileşikler açısından tez kapsamında çalışılmış olan çoğu sıcaklık ve katalizör dozu uygun olmakla beraber, %10, 20 veya 30 K1 dozu ve 500, 600°C piroliz sıcaklıkları hem maliyet açısından hem de piroliz yağlarının ileri dönüşüm potansiyeli açısından optimum koşullar olarak belirtilebilir.

OP+K1 katalitik pirolizinde piroliz sonrası reaktörün sistemde bekletilmesinin etkisini araştırmak için tez kapsamında seçilen koşullarda beklemeli piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel OP pirolizinde beklemeye beraber piroliz koklarının yüzey pürüzlülüğü, gözenek sayısı, ısıl değeri ve gözenek çapları belirgin şekilde artış göstermiştir. OP+K1 piroliz koklarında ise uzun süreli beklemeye beraber sinterlenme gözlenmeye başlamıştır. Dahası, beklemeli OP+K1 piroliz yağlarında organik bileşik çeşitliliği beklemesiz pirolize kıyasla oldukça azalmış, uzun zincirli ve kompleks yapıya sahip organik bileşikler artmıştır. Sonuç olarak piroliz sonrası reaktörün sistemde bekletilmesi

konvansiyonel pirolizde katalitik pirolize kıyasla daha etkili sonuçlara sebep olmuştur. Piroliz nihai ürünlerinin ileri dönüşüm yaklaşımıyla değerlendirilmesi açısından beklenmez OP+K1 katalitik pirolizi beklemeli pirolize göre daha avantajlı olduğu gözlenmiştir.

PP matrisli kompozit üretiminde sırasıyla MÇ,OP, MÇ+OP ve MÇ+KOK katkı malzemesi olarak, maleik anhidrit modifiye PP (MAPP) ise uyumlaştırıcı olarak denenmiştir. Dahası PLA matrisli kompozitlerde OP katkı malzemesine ön işlem (iyonik sıvı ve pirina yağı maleatının hazırlanması) uygulamanın kompozit malzemenin karakteristik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sadece mermer çamurunun katkı maddesi olarak kullanıldığı kompozit numunelerde mermer çamuru türleri arasında belirgin bir farkı gözlenmemiştir ve MÇ oran artışıyla birlikte mekanik dayanımı azalmış, termal dayanımı artmıştır. Benzer şekilde kompozit üretiminde OP miktarının artması mekanik dayanımı azaltmış, termal dayanımı arttırmıştır. MAPP'nin uyumlaştırıcı olarak kullanımı OP, MÇ ve Piroliz kokunun katkı malzemesi olarak kullanıldığı PP matrisli kompozit malzemelerde çoğunlukla mekanik, termal dayanım ve elektriksel iletkenlik değerini arttırmıştır. Tek başına OP'nin katkı malzemesi olarak kullanıldığı PLA matrisli kompozit malzemelerde iyonik sıvı ön işleminin uygulanması kompozit malzemenin çekme dayanımı ve çekmede uzama değerini arttırmıştır. Üretilen tüm kompozitler arasında referans kompozit numunesinden (%100PP) daha yüksek mekanik dayanım değeri %10 oranında piroliz koku,%90 oranında PP ve %1 oranında MAPP'nin kullanıldığı kompozit numunesinde elde edilmiştir.

Türkiye'deki OP ve MÇ atıklarının endüstriyel simbiyoz uygulamasının gerçekleştirilebileceği bölgeler açısından iki farklı çalışma bölgesi ve alternatif alanlar seçilmiştir. Ulaşımından kaynaklı karbon ayak izinin belirlenmesi için her bir tesisten çıkan atık miktarının en uygun olan alternatif alana taşınırken katettiği mesafelerin hesaplanması ArcGIS- Rota ve En Yakın Tesis ağ analiz katmanı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda karbon ayak izini düşürmek için en uygun alternatif alanlar sırasıyla %58 ve %51.6 kazanım sağlayan Konya ve Antalya illerinde bulunan A-3 ve A-2 bölgeleri olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Endüstriyel simbiyoz, ileri dönüşüm, katalitik piroliz, kompozit malzeme, mermer çamuru, pirina

ABSTRACT

PhD THESIS

UPCYCLING APPROACHES WITH OLIVE AND MARBLE PROCESSING WASTES SYMBIOSIS

Gamze GÖKTEPELİ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Esra YEL

2023, 266 Pages

Jury

Prof.Dr.Esra YEL

Prof.Dr.Mehmet Emin ARGUN

Prof.Dr.Gülnare AHMETLİ

Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN

Prof.Dr. Serdar AYDIN

Pyrolysis and composite production processes are alternative processes that can be applied to recover waste materials or their components with an industrial symbiosis approach and to provide upcycling. In this context, treatment sludge (MS) obtained from the physicochemical treatment of marble processing plant wastewater was tried as a catalyst in the pyrolysis of olive pomace (OP), which is olive oil production waste, in order to provide a symbiotic solution. Moreover, the upcycling potential of the end products of the catalytic pyrolysis has been revealed. In addition to the pyrolysis process, the effect of MS and OP wastes and catalytic pyrolysis chars in the production of thermoplastic matrix (PP) composite material has been evaluated.

Physicochemical treatment sludge obtained by applying alum and FeCl_3 to the travertine and white marble processing wastewaters and sludges produced using polyelectrolyte in the processing plant were used as a catalyst in OP pyrolysis processes at different temperatures (300°C, 400°C, 500°C, 600°C and 700°C) and doses (5%, 10%, 20%, 30%, 40% and 50%). MS type (K1) obtained by physicochemical treatment of travertine processing wastewater with alum was more advantageous for OP catalytic pyrolysis process in terms of high pyrolysis product amount, high thermal resistance of pyrolysis char, higher aliphatic compounds in pyrolysis oil. It has been observed that OP+K1 pyrolysis chars have a higher potential to be used for different purposes due to their high inorganic content, alkalinity, thermal resistance, ash content, product amount comparing to conventional pyrolysis chars. Similarly, the upcycling potential of OP+K1 pyrolysis fluid phase was higher than conventional pyrolysis, thanks to its features such as obtaining valuable organic compounds (such as BTEX) with considerable amounts at lower temperatures in the pyrolysis fluid phase (pyrolysis oil+gas) in the presence of K1 and increasing the diversity of organic matter with upcycling potential. 10%, 20% or 30% K1 doses and 500°C, 600°C pyrolysis temperatures can be specified as optimum conditions in terms of both cost and upcycling potential of pyrolysis oils although most temperatures and catalyst doses studied in the thesis were suitable in terms of organic compounds having upcycling potential in the pyrolysis fluid phase.

In order to investigate the effect of keeping the reactor in the system after pyrolysis in OP+K1 catalytic pyrolysis, pyrolysis experiments were carried out under selected conditions and retention time within the scope of the thesis. Surface roughness, pore number, calorific value and pore diameters of pyrolysis chars increased significantly with the retention time in conventional OP pyrolysis. On the other hand, sintering started to be observed with long-term retention in OP+K1 pyrolysis chars. Moreover, the diversity of organic compounds in OP+K1 pyrolysis oils obtained with pyrolysis process with retention considerably reduced compared to the pyrolysis without retention and the organic compounds with long

chains and complex structures were increased. As a result, keeping the reactor in the system after pyrolysis caused more effective results in conventional pyrolysis compared to catalytic pyrolysis. It has been observed that the OP+K1 catalytic pyrolysis without retention was more advantageous than the pyrolysis with retention in terms of evaluating the pyrolysis end products with the upcycling approach.

MS, OP, MS+OP and MS+CHAR as additive material, maleic anhydride modified PP (MAPP) as compatibilizer were used in the production of PP composites, respectively. Moreover, the effect of pretreatment (ionic liquid and preparation of OP oil maleate) on the OP additive material in terms of characteristic properties of the composite material was investigated in PLA matrix composites. Significant difference was not observed between marble sludge types in the composite samples where only marble sludge was used as an additive in the production of PP matrix composites; and the mechanical strength decreased and the thermal strength increased with the increase in the MS ratio. Similarly, increment in the amount of OP resulted in mechanical strength decrement and increment of thermal strength. The use of MAPP as a compatibilizer was mostly increased the mechanical, thermal strength and electrical conductivity values of PP matrix composite materials in which OP, MS and Pyrolysis chars were used as additives. The application of ionic liquid pretreatment in PLA matrix composite materials, where OP was used as an additive material, increased the tensile strength and tensile elongation value of the composite material. Mechanical strength of composite obtained with 10% pyrolysis char, 90% PP and 1% MAPP was higher than the reference composite sample (100% PP) among all the composites samples.

Two different study areas and alternative areas were selected for industrial symbiosis application of OP and MS wastes in Turkey. ArcGIS-Route and Closest Facility network analysis layer was used for determination of transportation distance of wastes from each facility to the suitable alternative industrial symbiosis areas. As a result of the study, the most suitable alternative areas to reduce the carbon footprint were the A-3 and A-2 regions where in the provinces of Konya and Antalya, which achieved 58% and 51.6% decrement in carbon footprint, respectively.

Keywords: Catalytic pyrolysis, composite material, industrial symbiosis, marble sludge, olive pomace, upcycling

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve doktora süresince danışmanlığımı üstlenen, her koşulda bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren, doktora süresince sabırla ve özveriyle benimle ilgilenen sevgili hocam Prof. Dr. Esra Yel'e teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmasını TÜBİTAK (ÇAYDAG-118Y475) ile Japonya Bilimi Teşvik Derneği (JSPS-JPJSBP12019942) arasındaki İkili İşbirliği Araştırma Projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a ve tez projesi (Proje no:201101071) ile destek veren Konya Teknik Üniversitesi BAP koordinatörlüğüne teşekkür ederim. Ayrıca tez izleme komitesinde yer alan sayın hocalarım Prof. Dr. Mehmet Emin Argun'a ve Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş Özcan'a değerli katkıları ve yönlendirmeleri sebebiyle teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen yakın arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Merve Kalem, Dr. Zeynep Cansu Ayturan, Dr. Kiraz Eşmeli, Doç. Dr. Ela Ertunç ve Arş. Gör. Nihan Canan Özdemir'e içtenlikle teşekkür ederim. Lisans yıllarımdan bu yana uzakta olsalar bile yardım ve desteklerini esirgemeyen canım arkadaşlarım Çevre Yük.Müh. Melike Kiraz ve Arş. Gör. Elif Yılmazoğlu'na çok teşekkür ederim. Tez süresince laboratuvar çalışmalarında birlikte çalışma fırsatı bulduğum sevgili Çevre Yük.Müh. Afra Kurt'a emek ve destekleri için teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında her ne olursa olsun desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen, bana her zaman moral veren sevgili ailem Nilgün Dinç, Mehmet Dinç ve Nuri Mert Dinç'e içtenlikle teşekkür ederim. Bugün aramızda olmasa da akademik kariyerim boyunca vermiş olduğu moral desteği için sevgili dayım Suat Yentür'e teşekkürlerimi sunarım. Ve tabii ki canım eşim İlker Göktepelî'ye doktora süresince göstermiş olduğu sonsuz sabır ve anlayışı için, hayatın her alanında olduğu gibi bu süreçte de beni koşulsuz desteklediği için çok teşekkür ederim. Bu süreçte farkında olmasa da bana en büyük desteği ve morali veren minik kızım Nehir İpek Göktepelî'ye teşekkür ederim.

Gamze GÖKTEPELİ
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Zeytin ve Zeytin Pirinası (OP).....	1
1.2. Mermer İşleme, Atıksuyu, Arıtımı ve Çamuru	2
1.3. Sürdürülebilir Atık Yönetimi	4
1.4. Tezin Amacı ve Önemi	6
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	8
2.1. Pirinanın Termokimyasal Dönüşümü: Piroliz	8
2.2. Katalizörler ve Piroliz Üzerine Etkileri	10
2.2.1. Katalitik piroliz işleminde yaygın olarak kullanılan katalizör çeşitleri	11
2.2.2. Katalitik piroliz prosesini etkileyen faktörler	13
2.3. Kompozitler	16
2.4. Düşük Karbonlu İleri Dönüşüm.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Zeytin Pirinası (OP) Numuneleri	26
3.2. Mermer Çamurları Hazırlama ve Karakterizasyon.....	28
3.3. Katalitik Piroliz.....	29
3.4. Kompozit Hazırlama ve Ürün Karakterizasyonu.....	30
3.5. Analitik Yöntemler	31
3.6. Karbon Ayak izi Hesaplamaları.....	46
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	47
4.1. OP Lignoselülozik Biyokütlenin Karakterizasyonu	47
4.2. Mermer Çamuru Örneklerinin Karakterizasyonu	51
4.3. Farklı mermer çamurlarının OP Pirolizinde Katalitik Etkinliğinin Karşılaştırılması	58
4.3.1. Farklı katalizörlerle beklemez piroliz ürün fraksiyonları.....	58
4.3.2. Farklı katalizörlerle beklemez piroliz koklarının karakteristik özellikleri. 59	
4.3.3. Farklı katalizörlerle beklemez piroliz yağlarının karakterizasyonu.....	63
4.3.4. Farklı katalizörlerle beklemez piroliz gazlarının karakterizasyonu	65
4.4. K1 Mermer Çamurunun OP Piroliz Ürünlerine Etkileri.....	67
4.4.1. OP ile K1 karışımlarının termal davranışları	67

4.4.2. Piroliz sıcaklığı ve K1 dozunun OP+K1 beklemesiz piroliz ürünlerine etkileri	70
4.4.3. OP+K1 beklemesiz piroliz koklarının karakterizasyonu	73
4.4.3.1. OP+K1 beklemesiz piroliz koklarının ileri dönüşüm potansiyellerinin değerlendirilmesi	99
4.4.4. OP+K1 beklemesiz piroliz yağlarının karakterizasyonu	102
4.4.5. OP+K1 beklemesiz piroliz gazlarının karakterizasyonu	122
4.4.6. OP+K1 beklemesiz katalitik piroliz akışkan fazında BTEX kantitatif analizleri.....	128
4.4.6.1. OP+K1 beklemesiz piroliz yağ ve gaz ürünlerinin ileri dönüşüm potansiyellerinin değerlendirilmesi.....	131
4.4.7. OP+K1 pirolizine bekleme süresinin etkileri.....	133
4.4.7.1 OP+K1 pirolizine kısa süreli beklemenin etkileri.....	134
4.4.7.2 OP+K1 pirolizine uzun süreli beklemenin etkileri	153
4.5. Plastik, Pirina, Mermer Çamurları ve Piroliz Kokları ile Kompozit Hazırlanması	161
4.5.1. PP+MÇ _{traverten} kompozitleri.....	162
4.5.2. PP+MÇ _{beyazmermer} kompozitleri.....	166
4.5.3. PP+OP kompozitleri	170
4.5.3.1 OP kompozitte maleik anhidritle modifiye PP kullanımı.....	176
4.5.3.2 OP'ye alternatif modifikasyonlar ve kompozitlerde kullanımı	183
4.5.4. PP matrisli hibrit kompozitler	189
4.5.5. PP matrisli kompozitlerin ileri dönüşüm potansiyellerinin değerlendirilmesi.....	210
4.6. Atıkların Simbiyotik Değerlendirilmesi için Kaynakların Konumuna Göre Potansiyel Endüstriyel Simbiyoz Uygulama Bölgelerinin Belirlenmesi, Karbon Ayakizi ve Atık Taşıma Maliyeti Hesapları	217
4.6.1 Atık taşıma için karbon ayak izi hesaplaması ve haritaların üretilmesi	217
4.6.2 Prosesler için karbon ayak izi ve maliyet hesapları	225
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	231
5.1 Sonuçlar	231
5.2 Öneriler	235
KAYNAKLAR	237
EKLER	260

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	: Alüminyum
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	: Alum
Ag	: Gümüş
B	: Bor
Ba	: Baryum
Ca	: Kalsiyum
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
FeCl ₃ .6H ₂ O	: Demir klorür
g	: Gram
H	: Hidrojen
Hg	: Cıva
Kg	: Kilogram
K	: Potasyum
L	: Litre
Li	: Lityum
m ³	: Metreküp
MgCO ₃	: Magnezyum karbonat
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
mL	: Mililitre
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
P	: Fosfor
Pb	: Kurşun
Sb	: Antimon
Se	: Selenyum
Sn	: Kalay
Ti	: Titanyum
Zn	: Çinko
°C	: Santigrat, Sıcaklık Ölçü Birimi
σ	: Normal gerilme
ε	: Birim uzama
σ _ç	: Çekme dayanımı

Kısaltmalar

[BMIM][BF ₄]	: 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[BMIM][Cl]	: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride
BM	: Beyaz mermer
DLS	: Parçacık boyut analizi
[DMIM][MeSO ₄]	: 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate
DTG	: Diferansiyel Termal Termogravimetrik
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
IL	: İyonik sıvı
MAPP	: Maleik anhidritle modifiye PP
MÇ	: Mermer çamuru
OP	: Zeytin pirinası
OPOMA	: Pirina yağı maleatı
PEL	: Polielektrolit
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
TR	: Traverten
TS	: Toplam katı
VS	: Uçucu katı
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi

1. GİRİŞ

1.1. Zeytin ve Zeytin Pirinası (OP)

Özellikle Akdeniz bölgesinde tüketilen zeytinyağı, sağlığa yararlı etkileri nedeniyle dünya pazarında giderek daha fazla yer edinmektedir. Dünya zeytinyağı üretiminin %65'ini, tüketiminin ise %43'ünü Akdeniz ülkeleri gerçekleştirmektedir (Seydou vd., 2022). Türkiye, Akdeniz iklimi ve coğrafi konumu nedeniyle özellikle İtalya, İspanya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyanın önde gelen zeytin ve zeytinyağı üreticilerinden biridir. Türkiye'de 2020 yılında yaklaşık 225 bin ton zeytinyağı üretilmiştir (TEPGE, 2022).

Zeytinlerden zeytinyağı üretimi sonucunda zeytinyağı atıksuları (OMWW) ve pirina (OP) olmak üzere iki ana atık türü oluşmaktadır. OP, zeytinyağı üretim sürecinin katı atığı olup zeytin çekirdeği, zeytinin etli kısmı, su ve yağdan oluşur. Zeytinyağı çıkarma prosesi yaklaşık %60 pirina üretir. Türkiye'de sezon başına yaklaşık 650.000 ton OP üretilmektedir (TÜBİTAK, 2015). Zeytin sıkım prosesine göre (2 fazlı ve 3 fazlı üretim teknolojisi) zeytinyağı üretimi esnasında ortaya çıkan OMWW ve OP miktarı ve atıkların karakteristik özellikleri değişiklik göstermektedir. Türkiye'de zeytinyağı üretimi önceki yıllarda genellikle 3 fazlı sistemler kullanılarak yapılmaktaydı, ancak günümüzde zeytinyağı üretim tesislerinin çoğu sistemlerini 3 fazdan 2 faza dönüştürmektedir. Bu dönüşümün temel nedeni, 2 fazlı sistemlerin kirlilik yükünde ve su tüketiminde oldukça önemli bir azalma sağlanmasıdır. Türkiye'de zeytinyağı üretim sürecinde yıllara göre ortalama 775.000 m³ su kullanılmakta olup, bunun sadece 94.000 m³'ü 2 fazlı sistemlere aittir ve tüm tesisler 2 fazlı sistemlere dönüştürüldüğünde üretilen OMWW miktarı 923.000 m³'ten 185.000 m³ 'e düşecektir. Buna bağlı olarak da kirlilik yükü azalacaktır (TÜBİTAK, 2015). Bunlara ilaveten, 2 fazlı sistemlerde zeytin kendi suyuyla sıkıldığı için mineral değerinin korunması, dekantörde zeytinyağı ve suyun birleşmemesinden ve proseste sıcak su kullanılmadığından dolayı da daha uzun zeytinyağı raf ömrünün elde edilmesi yine 2 fazlı sistemleri giderek daha cazip kılmaktadır (TÜBİTAK, 2015; TEPGE, 2022). Fakat, 2 fazlı sistemler, 3 fazlı sistemlere kıyasla çok daha yüksek miktarda OP üretmektedir ve bu da gelecek yıllarda sezon başına üretilen OP miktarının çok daha fazla olacağı anlamına gelmektedir. Fakat, günümüz koşullarında bile Türkiye'deki OP işleme tesislerinin kapasitesi üretilen OP miktarı için yeteli değildir. 15 adet OP işleme tesisinin sezonda işlenen ortalama OP

miktarı 358.200 ton iken bunun sadece 98.200 tonu 2 fazlı OP'ye aittir (TÜBİTAK, 2015). Yüksek üretim miktarının yanı sıra OP'nin karakteristik özellikleri de atık yönetimini zorlaştırmaktadır. OP %10-56 lignin, %12-24 selüloz, %7-22 hemiselüloz, metal ve polifenol içermektedir (Dinç, 2018). Dahası, fitotoksik ve antimikrobiyal etkiler sergileyen, biyolojik olarak parçalanamaz ve çok sayıda organik bileşen içeren bir atık türüdür. Zeytin işleme fabrikaları çoğunlukla turistik bölgelerdedir ve OP'nin rahatsız edici kokusu ve büyük depolama alanı gerektirmesi özellikle bu bölgelerde çözüm bekleyen bir sorundur. Tüm bu sebeplerle, OP'nin bertarafı ekonomik ve teknik problemdir ve bertarafı için güvenli ve ekonomik çözümlerin uygulanmasına ihtiyaç vardır. Diğer taraftan OP içeriğinde birçok değerli bileşik ve önemli oranda inorganik madde barındırmaktadır ve bu sebeple OP bileşimi doğru değerlendirildiğinde atık rolünden önemli bir ekonomik değeri olan hammadde rolüne geçiş yapmaktadır. Bu yüzden, pirinin ileri dönüşüm teknikleriyle döngüsel ekonomiye kazandırılması önemlidir.

1.2. Mermer İşleme, Atıksuyu, Arıtımı ve Çamuru

Türkiye'de yıllık mermer üretim potansiyeli yaklaşık 27 bin ton'dur. Büyük ölçekli mermer üretim tesislerinde çıkarma, işleme ve cilalama işlemlerinin farklı aşamalarında farklı atık kaynakları söz konusudur. Kesme ve şekil verme işlemi sonucunda, ayrıca mermer ocaklarından mermerlerin çıkarılması ve blok mermerin işlenmesi esnasında da mermer tozu ortaya çıkmaktadır (yıllık yaklaşık 2000 ton) (Ersoy vd., 2005). Mermer madenlerinde, üretim genellikle bir bıçak yardımı ile kesilerek gerçekleştirilir ve bu mermer blokların kesiminde kullanılan bıçakların ısınmasını önlemek için su kullanılır (Barros vd., 2009). İki mermer blok arasına su verilir ve kullanılan suyun bir kısmı kesim bıçağının ısısı nedeniyle buharlaşır. Fakat kullanılan suyun bir kısmı mermer bloklar arasında kalıp mermer kesimi esnasında ortaya çıkan mermer tozlarıyla birleşerek mermer işleme tesisi atıksularını oluşturmaktadır. Eğer bu atıksu uygun şekilde arıtılmazsa, özellikle yağmurlu mevsimlerde çevre, tarım arazileri ve su kaynakları için önemli bir kirletici kaynağı haline gelebilir (Dede vd., 2019). Yapılan çalışmalarda, mermer kesim işlemlerinden kaynaklanan atıksuların yüzey suyu ve yeraltı suyu ile karışarak çok uzak mesafelere taşındığı araştırmacılar tarafından sıkça vurgulanmıştır (Dede vd., 2019). Fakat bu atıksuların arıtımında bazı zorluklar bulunmaktadır. Öncelikle atıksudaki katılar

bozunmayan, inert, mikron boyutlu taneler oldukları için doğrudan doğaya atılmaları veya kentsel atıksuya karıştırılmaları sakıncalıdır. Dahası, mermer işleme atıksuyunun içerisinde çok miktarda çökelemeyen kolloid madde, demir, alüminyum gibi kirleticiler mevcuttur ve bu durum da arıtımı zorlaştırmaktadır (Yılmaztürk, 2011). Mermer atıksuyunun karakteristik özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir ve bu atıksuyun arıtımında en yaygın kullanılan yöntem koagülasyon-flokülasyondur.

Çizelge 1.1. Mermer işleme tesisi atıksuyu tipik karakteristiği (Afonso vd., 2002; Yavuz vd., 2007)

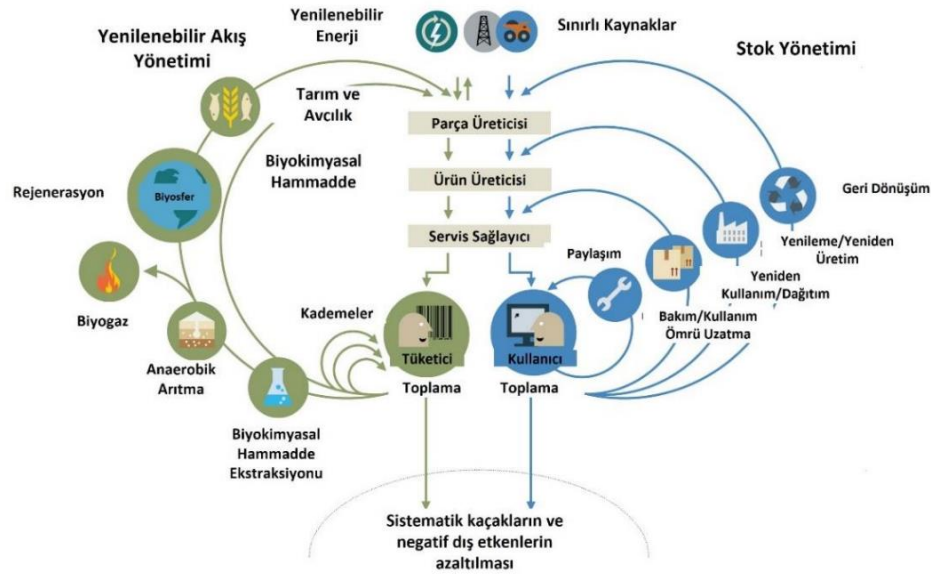
Parametre	Değer
pH	8,4-9,5
İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	427,0-500,0
Toplam Katı Madde (g/L)	25,0-37,0
Toplam Askıda Katı Madde (g/L)	25,0-37,0
Ca (mg/L)	5317,6
Mg (mg/L)	199,3
Na (mg/L)	288,1
Fe (mg/L)	13,8
Cd (mg/L)	0,3
Zn (mg/L)	0,6
H ₂ CO ₃ (mg/L)	39,0
Pb (mg/L)	0,2

Bu arıtımda koagülant olarak kullanılan maddeler değiştirildikçe elde edilen arıtma çamurunun da özellikleri değişiklik göstermektedir. Andezit ve traverten türü mermer işleme atıksuları için farklı koagülant ve flokülantlar çalışılmıştır ve her biriyle elde edilen fiziko-kimyasal arıtma çamurunun karakteristikleri ve yapılarının birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir (Yılmaztürk, 2011; Önen vd., 2018). Önceki yıllarda arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant dozu, türü, karıştırma süresi, hızı, çökme süresi, pH gibi deneysel koşullar optimize edilmiştir (Yılmaztürk, 2011; Önen vd., 2018). Bu arıtım proseslerinden temelde CaCO₃ yapısındaki mermer kolloidleri ile kullanılan koagülanttaki metalin hidroksit çökeleğinden oluşan fiziko-kimyasal çamur açığa çıkmaktadır. Bu fiziko-kimyasal arıtım çamurlarının çevre üzerinde olumsuz etkileri olacağından doğrudan doğaya bırakılmaması gerekir. Örneğin yapısında fazlaca Al bulunan bir çamur toprakta fosfor fiksasyonu yaparak bitki büyümesini önleyecektir. Arazide düzenli depolama ise artık tüm dünyada vazgeçilme eğiliminde olan, gelişmekte olan ülkelerde terkedilmesi gereken, çevresel açıdan kabul edilebilir olmayan bir uygulamadır. Bu sebeple arıtma çamurları dahil tüm katı atık materyale,

sisteme geri dönüşümü sağlayacak başka ekonomik ve uygulanabilir alternatiflerin bulunması gereklidir.

1.3. Sürdürülebilir Atık Yönetimi

Büyüyen nüfus ve tüketim anlayışının değişmesiyle beraber üretilen atık miktarı ve enerji ihtiyacı Dünya çapında giderek artmakta, bu da ülkeleri yeni atık ve enerji yönetim modelleri oluşturmaya teşvik etmektedir. Sürdürülebilir atık yönetiminin temel hedefi atığın çeşitli yollarla değerlendirilerek mümkün olduğunca az atığın bertarafa gönderilmesidir. Sürdürülebilir atık yönetimi yaklaşımının döngüsel ekonomi, endüstriyel simbiyoz, sıfır atık yönetimi konseptlerine uyarlanması için öncelikle atıkların azaltılması/önlenmesi, atık olması önlenemeyen miktarının ise sistem içerisinde mümkün olduğunca uzun süre tutularak değerlendirilmesi gerekmektedir. Sistem içerisindeki bu döngüyü en iyi açıklayan örnek ise döngüsel ekonomi diyagramı olarak da bilinen kelebek diyagramıdır (Mısır ve Arıkan, 2022). Kelebek diyagramı döngüsel bir ekonomide malzemelerin sistemdeki sürekli akışını göstermektedir. Diyagramda iki ana döngü vardır: teknik döngü ve biyolojik döngü. Teknik döngüde, ürün ve malzemeler yeniden kullanım, onarım, yeniden üretim ve geri dönüşüm gibi süreçlerle döngüde tutulur. Biyolojik döngüde ise biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerden gelen besinler, doğayı yenilemek için Dünya'ya geri döndürülür (Şekil 1.1) (Mısır ve Arıkan, 2022). Diyagramdaki geri dönüşüm yaklaşımının özünde atıkların kullanılabilir bir ürüne dönüştürülmesi veya bir ürünün tekrar kullanılabilmesi için yenilenmesi anlayışı yatmaktadır. Atıkların geri dönüşümü, malzeme ve enerji kullanımının azaltılmasında, kaynakların daha verimli kullanılmasında ve sürdürülebilir bir çevre anlayışıyla atık yönetiminin yapılmasına katkıda bulursa da günümüzde geri dönüşüm yaklaşımının sistematik bir şekilde uygulandığı gelişmiş ülkelerde ileri dönüşüm (upgraded recycling veya upcycling) anlayışı benimsenmeye başlanmıştır (Fujii vd., 2019). Genel bir ifadeyle ileri dönüşüm kavramının geri dönüşümden farkı, atık malzemelerin daha yüksek değere veya kaliteye sahip materyallere dönüştürülmesidir. Bu doğrultuda da atık yönetimlerinin ileri dönüşüm anlayışıyla yapılmasının geri dönüşüme göre daha yaratıcı bir yaklaşım olduğu ve daha iyi kalitede ürün üretilmesini sağladığı vurgulanabilir. İleri dönüşüm anlayışının uygulanabileceği alanlardan birisi de kompozit malzeme sektörüdür.



Şekil 1.1. Kelebek diyagramı (Ellen MacArthur Foundation, 2019; Mısır ve Arıkan, 2022)

Dünyanın enerji piyasaları büyük ölçüde sonlu rezervlere sahip fosil kaynaklı yakıtlara dayanmaktadır (Mia vd., 2017). Örneğin, dünyadaki %85'lik enerji talebi, tükenbilir fosil yakıtların yanmasından karşılanmaktadır. Ayrıca, 2025 yılına kadar küresel enerji talebinde yaklaşık %50 büyümeye beklenmektedir. Bu nedenle acilen alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının üretilmesine ve düşük karbon tüketimli sürdürülebilir bir toplum eldesine ihtiyaç duyulmaktadır (Oladeji vd., 2015). Güneş, rüzgâr, okyanus gelgitleri temel yenilenebilir enerji kaynakları olarak ifade edilebilir; ancak bunların yanı sıra günümüzde biyokütle de önemli miktarlarda katı, sıvı ve gaz fosil yakıtları değiştirebilecek yenilenebilir enerji kaynakları arasında gösterilmeye başlanmaktadır (Oladeji vd., 2015; Mia vd., 2017). Özellikle fosil kaynakları az fakat biyokütlece zengin olan ülkeler için biyokütller giderek artan bir öneme sahip olmaktadır. Fosil kaynakların az tüketilmesi yoluyla düşük karbonlu materyallerin geliştirilmesi, biyokütlenin ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve ileri dönüşümün geliştirilmesi için günümüzde araştırmacılar yaygın olarak termokimyasal proseslerden (yakma, gazlaştırma, piroliz ve hidrotermal karbonizasyon) faydalanmaktadır. Enerji üretmek için kullanılmakta olan termokimyasal prosesler arasında bazı farklılıklar mevcuttur. En önemli farklılıklardan birisi de havanın içerisindeki oksijenin önemi olmasından dolayı ortamda havanın olup olmamasıdır. Yakma, organik bileşiklerin serbest oksijen varlığında karbondioksit, su ve ısıya dönüştürülmesi olarak tanımlanırken, gazlaştırma, karbon bileşiklerini kontrollü oksijen veya buharla yüksek sıcaklıkta hidrojen ve metan gibi gazlara dönüştürülmesi olarak

ifade edilebilir (TÜBİTAK, 2015). Bu iki prosesin aksine, pirolizde serbest oksijen kullanılmaz ve işlem sonucunda katı, sıvı ve gaz fazda ürünler oluşur (Mutlu, 2012).

1.4. Tezin Amacı ve Önemi

Endüstriyel aktivitelerde genelde yüksek miktarlarda ve farklı yapılarda üretilen katı atıklar çoğunlukla doğrudan depo sahalarına gönderilmekte, azınlıkta olan bir kısmı ise geri dönüşüm işlemine tabi tutulmaktadır. Çalışmalar bu geri dönüştürülen oranın artırılması yönündedir. Arıtma çamurları da dahil olmak üzere tüm katı atıkların materyale ve sisteme geri dönüşümünü sağlayan, hatta bu dönüşümün daha az yeni kaynak ve enerji tüketen, düşük karbon ayak izine sahip, ekonomik ve uygulanabilir alternatiflerinin bulunması geri dönüşüm proseslerinde oldukça önem taşımaktadır. Bütün bu özellikleri bir arada sağlayabilmek için de endüstriyel simbiyoz alternatiflerinin geliştirilmesi önemlidir.

Mermer çamuru yapısal özellikleri itibariyle farklı proseslerde yer alabilecek bir geri dönüşüm hammaddesidir. Türkiye’de yaygın başvurulmuş kolay ve ucuz yöntem sayılan depolama yerine, çamuru proseste değerlendirecek çözüm alternatiflerinin geliştirilmesi, bu çamuru baştan atılacak bir sorundan ekonomik bir değere dönüştürmeyi özellikle son zamanlarda popüler hale gelen ‘ileri dönüşüm’ yaklaşımı ile sağlayan çalışmalar özgünlük taşımaktadır. İleri dönüşümde amaç, geri dönüşüm proseslerindeki gibi atık malzemeyi sadece tekrar kullanılabilir bir malzemeye dönüştürmek değil, atıkları daha yüksek kalitede veya değerli bir ürün oluşturacak şekilde yeniden kullanmaktır (Fujii vd., 2019). Bu sebeple de özünde daha az atık üretmeyi, daha az doğal kaynak tüketmeyi ve atıkları sistemde daha fazla tutmayı hedefleyen, kapalı döngü sistemleri oluşturmak için ürün ve kaynak geri dönüşümüne odaklanan endüstriyel simbiyoz yaklaşımının, ileri dönüşüm yaklaşımına teşvik etmek için oldukça önemli olduğu vurgulanabilir. Piroliz prosesi ve kompozit malzemeler bu iki yaklaşımın beraber değerlendirilebileceği işlemlerdir. Piroliz işlemlerinde katalizör kullanımının süreyi kısaltma, reaksiyonu daha çabuk tamamlayabilme, piroliz ürünlerinin verim/kalitesini geliştirme ve böylece spesifik ürünler elde etmeyi sağlayabilme gibi çeşitli faydaları mevcuttur. OP pirolizinde çeşitli katalizörler prosesi iyileştirmek/geliştirmek için kullanılmış olsa da atık maddeye katalizörün içinde kısmen yer veren çalışma mevcuttur ve çok az sayıdadır. Buna karşılık tamamen atık

malzemenin kendisini katalizör olarak değerlendiren çalışma bulunmamaktadır. Bu sebeplerden dolayı bu çalışmanın amaçları:

- Mermer atıksuyunun fizikokimyasal arıtım çamurlarını karakterize ederek ileri dönüşüm potansiyelini belirlemek ve kullanılabilir bir hammaddeye dönüştürmek,
- OP pirolizinde mermer çamurunun katalizör olarak etkilerini ortaya koymak,
- OP ve mermer çamurunun birlikte pirolizi ile elde edilen piroliz ürünlerinin verimlerini ve karakteristik özelliklerini belirlemek,
- OP ve mermer çamurunun termoplastik matrisli kompozit malzeme üretiminde etkinliğini ortaya koymak,
- Üretilen kompozitleri karakterize ederek değişen kompozit üretim koşulların kompozit malzemenin karakteristik özellikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymaktır.

Bu çalışmada, mermer işleme tesisi atıksuyundan elde edilen çamurun OP pirolizinde katalizör olarak etkinliği değerlendirilmiş ve piroliz sonunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılarak, ürünlerden ileri dönüşüm yaklaşımıyla nelerin kazanılabileceğinin araştırılması için literatüre veri birikimi sağlanmıştır. Piroliz prosesinin yanısıra ana fazı (matris faz) geri kazanım uygulamasına yatkın termoplastikler (PP) olan kompozit malzemelerde OP ve mermer işleme tesisi atıksuyundan elde edilen çamurlar farklı karışım oranlarında kullanılarak, kompozitlerin termal, mekanik ve elektriksel özellikleri değerlendirilmiştir. Bu sayede hem endüstriyel hem de tarımsal atık katkı maddesi olarak kompozit üretiminde denenmiş olup, OP ve mermer çamuru atıklarının bertarafında sürdürülebilir ve çevreci bir yaklaşım ile kompozitte selülozik fiberin etkisi de ortaya konmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pirinanın Termokimyasal Dönüşümü: Piroliz

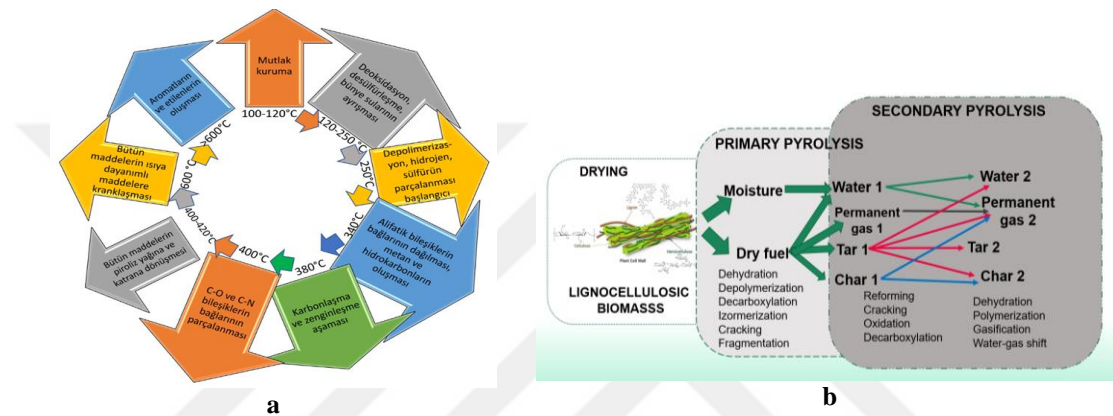
Termokimyasal dönüşüm proseslerinde yaygın olarak kullanılan biyokütlelerden birisi yüksek üretim miktarı ve karakteristik özelliklerinden dolayı zeytinyağı üretim atığı olan OP'dir (Dimitrios vd., 2014). Termokimyasal metotlar arasında pirinanın yakılması, eskiden beri uygulanan metottur. Akdeniz'in bazı bölgelerinde önceki uygulamalarda üretilen emisyonlara herhangi bir önlem almaksızın pirina yakılıyordu. Bu kontrolsüz yakma işlemleri ise çevre kirliliğine neden olmaktaydı. Bu nedenle, günümüzde pirinanın yakılması hakkındaki çalışmalar, çoğunlukla daha düşük gaz emisyonu ve daha yüksek ısıtma değeri elde etmek için ideal koşulları seçmekle ilgilidir. Fakat hem düşük emisyonun hem de yüksek ısıtma değerinin aynı anda sağlanması kolay bir konu değildir ve başarılabilir. Örneğin, yoğunlaştırma ve yüksek kaliteye sahip pelet üretimi ile pirinanın yakıt potansiyelinin artırılması için yapılan bir araştırmada, üretilen peletlerin termal proseste kabul edilebilir değerleri karşılıklı olarak, yüksek seviyede nitrojen ve kül oluşturmalarının hem yakma fırını üzerinde hem de çıkan emisyon gazlarının bertarafında negatif etkisi olabileceği belirtilmiştir (Miranda vd., 2012). Diğer termokimyasal dönüşüm proseslerine (gazlaştırma ve piroliz) gelince, pirinanın gazlaştırılması prosesinde çalışmalarda vurgulanan ortak nokta, üretilen gazın kalorifik değeridir. Bazı araştırmalara göre, gazlaştırma işleminin verimliliğini ve atık türü için uygunluğunu anlayabilmek için, alt ısıl değerine (LHV) bakılmalıdır. Bu araştırmalara göre, yüksek alt ısıl değer, gazlaştırma metodunda kullanılan atık türünün metot için uygun olduğunun göstergesidir (Vilarinho vd., 2017). Fakat, gazlaştırmada üretilen gazların kalorifik değeri sıcaklık, sisteme gönderilen oksijen miktarı, gazlaştırmada kullanılan cihazın türü vb. birçok faktörden dolayı değişiklik gösterebilir. Bu nedenle, koşullar ancak uygun bir şekilde düzenlenirse, gazlaştırma prosesinin pirinadan enerji üretmek için iyi bir seçenek olduğu söylenebilir. Fakat, pirinanın atık yönetimindeki tek amaç pirinadan termokimyasal metotlar kullanılarak elektrik üretmek değilse, piroliz diğer termokimyasal proseslere kıyasla daha iyi bir seçenektir. Piroliz prosesinin nihai ürünlerinin (piroliz koku, piroliz yağı ve piroliz gazı) standart yakma işlemindeki son ürünlere kıyasla farklı uygulama alanlarında farklı amaçlarla kullanılabilme potansiyelleri daha fazladır ve bu son ürünler hem enerji hem de malzeme geri kazanımında değerlendirilebilirler (Guizani vd., 2017).

Ayrıca, piroliz işleminin son ürünleri kolayca idare edilebilir, saklanabilir ve taşınabilir özelliktedir ki bu da bu yöntemin uygulanabilirliğini arttırmaktadır.

Piroliz koku, piroliz işleminin final ürünlerinden biridir ve piroliz yağı ve gazına kıyasla miktar olarak çok düşüktür. (Guizani vd., 2017; Çit vd., 2010). Kokun yapısını sabit karbon, uçucu maddeler, nem ve az miktarda kül oluşturmaktadır. Piroliz koku kompozit katkı maddesi, yanma ve gazlaştırma için yakıt, dolgu malzemesi, toprak iyileştirici ve adsorban üretimi gibi çeşitli çevre ve enerji uygulamalarında kullanılma potansiyeline sahiptir (Kumar vd., 2017). Pirinanın piroliz yağı çoğunlukla koyu kahverengi bir renge sahip, viskozitesi yüksek, kompleks karbonik bileşikler, fenoller, yağ asitleri ve polisiklik hidrokarbonları yapısında barındıran sıvılardır. Bu yağın içerisinde suda çözünmeyen ve molekül ağırlığı yüksek olan bileşiklerin oluşturduğu kısım genellikle tar/katran olarak adlandırılırken, suda çözünen, yağlı ve daha düşük molekül ağırlığına sahip organik bileşiklerin oluşturduğu kısım piroliz sıvısı olarak tanımlanır. Piroliz yağı, enerji ve/veya malzeme geri kazanımı için yaygın olarak çalışılmaktadır, çünkü malzeme geri kazanımı için kullanılacak en az 400 farklı bileşik içermektedir. Dahası yakıt olarak kullanılabilir veya petrol rafinerisi stoklarına eklenebilir (Lyu vd., 2015; Guizani vd., 2017; Ghouma vd., 2017). Piroliz kokunun ve piroliz yağının oluşumunda iki yönlü reaksiyon olan serbest radikal mekanizmasının önemli rol oynadığı birçok çalışmada rapor edilmiştir (Savage, 2000; Yanık ve Karayıldırım, 2006; Norena vd., 2012). Bu reaksiyonlar kimyasal bağların oluşmasını veya kopmasını sağlar ve sonuçta termal hidrokarbon kimyası hem büyük moleküllerin küçük moleküllere parçalanmasını, hem de moleküler büyüme ile daha ağır moleküllerin üretilmesini sağlar (Savage, 2000; Norena vd., 2012). Tar verimleri gaz verimlerinden yüksek olduğunda esas olarak poliolefinlerin tara (sıvı ürüne) dönüştüğünü gösterir (Çit vd., 2010). Pirinanın piroliz gazları ise, daha düşük karbon sayılarına sahip hafif hidrokarbonlardan (C1–C4 (metan, etan, propan ve bütan gibi)) ve hidrojen, karbon dioksit, karbonmonoksit gibi gazlardan oluşmaktadır ve genel olarak bu gazlar yakıt olarak kullanılarak enerji üretim potansiyeline sahiptir (Sınağ vd., 2006; Sakata vd., 1999; Ballice ve Reimert, 2002). Dahası, pirinanın yapısında kükürt olmadığı için, çoğunlukla SO_x gibi çevreye zarar veren piroliz son ürünleri oraya çıkmaz (Ayan, 2011).

2.2. Katalizörler ve Piroliz Üzerine Etkileri

Termal veya katalitik piroliz prosesleri atıkların yakıt veya hammadde değeri olan hidrokarbonlardan oluşan karışımlara dönüştürülmesinde yaygın uygulanan yöntemlerdir. Hem katalitik hem de katalitik olmayan pirolizde, farklı sıcaklık aralıklarında farklı reaksiyonlar gerçekleşir; katalitik olmayan piroliz sisteminde termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri ve piroliz prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

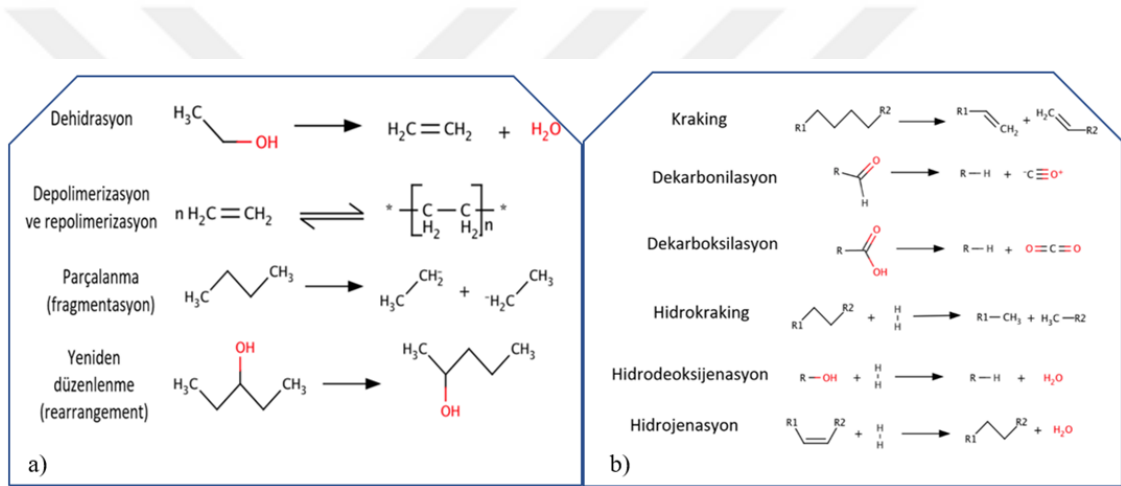


Şekil 2.1. a) Pirolizde termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri; b) Birincil ve ikincil piroliz reaksiyonları esnasında oluşan ürünler ve reaksiyonlar (Yılmaz, 2012; Safdari, 2018’den uyarlanarak hazırlanmıştır)

Katalizörler, piroliz işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonlar üzerinde değişikliklere sebep olduklarından dolayı, katalitik piroliz sisteminin katalitik olmayan piroliz sistemine göre, termal bozunma ürünlerinin verim ve kompozisyonları üzerinde önemli etkileri olduğu belirtilmiştir (Kim vd., 2000; Kumagai vd., 2015). Katalizörlerin fonksiyonları, avantaj/dezavantajları ve/veya ürünleri hem katalizörün yapısına hem de piroliz edilen maddeye göre değişiklik göstermektedir. Kaewpengkrow vd., (2012) kompleks yapıya sahip atıkların termokimyasal dönüşüm işleminin başarısında uygun katalizörün kullanımının önem taşıdığını belirtmişlerdir. Katalitik bozundurma reaksiyonları ya polimer zincirdeki karbon atomlarının Brönsted asit sitelerinden gelen protonlarla protonlanması, ya da polimer zincirden Lewis asit siteleri tarafından hidrid iyonunun çıkarılması şeklinde gerçekleşir (Norena vd., 2012). Sonuçtaki iyon β -scission, izomerizasyon veya hidrojen transfer reaksiyonları ile stabilize olur. Dahası, katalitik pirolizin katalitik olmayandan düşük enerji tüketimi, daha kısa reaksiyon

süresi, yüksek katma değerli ürünlere seçiciliği gibi avantajları bulunmaktadır (Serrano vd., 2003; Lopez vd., 2011; Ali ve Qureshi, 2013).

Pirolizde katalizörün temel olarak iki rolü vardır. İlk olarak, piroliz işlemindeki reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklık değerlerini düşürür ve kararsız hidrokarbonları artan miktarlarda yağ oluşturmak üzere birleşmesini sağlar. İkincisi, katalizörler, piroliz ürünlerini karbondioksit ve hidrojen üretimini hızlandırarak oksijensizleştiren bir "parçalama (cracking)" etkisi oluşturur. Bu şekilde, katalitik piroliz, düşük katran ve viskoz içerikli daha fazla hidrokarbon benzeri yağ üretilmesine katkı sağlar (Koutinas vd., 2011). Şematik olarak katalitik piroliz ve katalitik olmayan piroliz sistemlerinde gerçekleşen reaksiyonların örnekleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Dickerson ve Soria, 2013).



Şekil 2.2. a) Temsili katalitik olmayan piroliz reaksiyonları, b) Temsili katalitik 'upgrading' reaksiyonları

2.2.1. Katalitik piroliz işleminde yaygın olarak kullanılan katalizör çeşitleri

Çeşitli metalik veya non-metalik elementler ve bileşikler alümina, silika, aktif karbon, zeolitler, karbidler, olivin gibi çeşitli baz materyallerle sentezlenen katalizörlerde aktif faz olarak kullanılmışlardır. Literatürde çok çeşitli katalizörler katalitik piroliz işleminde test edilmiştir, bazıları Çizelge 2.1'de kaynakları ile birlikte listelenmiştir. Piroliz işleminde en yaygın kullanılan katalizörleri 6 ana grupta toplamak mümkündür: aktive edilmiş alümina katalizörleri, zeolit katalizörleri, mezofor katalizörleri, akışkan katalitik kraming (FCC) katalizörleri, geçiş metal katalizörleri ve karbonat türevli katalizörler. Çalışma kapsamında kullanılan mermer çamuru karbonat türevli katalizör özelliği göstermektedir.

Çizelge 2.1. Literatürde katalitik pirolizde çalışılmış katalizör materyaller

Aktive edilmiş alümina katalizörler	Kaynaklar
Alumina ve aluminosilikatlar MCM grubu	Aguado vd., 2002; Lin ve Yang, 2005; Marcilla vd., 2003; Lin vd., 2004;
Alümina üzerinde Co ve Mo oksitler	Pinto vd., 1999; Du vd., 2016
Zeolit katalizörler	
Zeolit 5A	Gonzalez vd., 2011
Zeolit HY, Faujasite zeolit	Muhammad vd., 2015; Bu vd.,2021
ZSM-5	Wei vd., 2010; Huang vd., 2010 Muhammad vd., 2015; Lopez vd., 2011b; Gong vd.,2021
Nikel, kobalt, demir ve galyum yerleştirilmiş ZSM-5	French ve Czernik, 2010
Mezofor katalizörler	
MCM-41 ve MCM-48	Güçbilmez, 2010
Akışkan katalitik kraking (FCC) katalizörler	
Rafineri atığı-faujasit zeolit içeren, akışkan katalitik bozundurma (FCC) katalizörleri (FAU)	Cardona ve Corma, 2000; Sanchez vd., 2003; Lin vd., 2004; Norena vd., 2012
Geçiş metal katalizörler	
Ni,La, Co, Fe,Zn,Ti, Kırmızı çamur- Fe ₂ O ₃	Lopez vd., 2011a; Kaewpengkrow vd., 2012; Duman ve Yanik, 2017
organik-modifiye montmorillonit varlığında Ni ₂ O ₃ , NiO, Ni(OH) ₂ ve NiCO ₃ -2Ni(OH) ₂	Bazargan ve McKay, 2012; Yuan vd.,2019
Karbonat türevli katalizörler	
CaCO ₃ ve fenol reçine kalsinasyonu ile elde edilen kalsiyum bazlı katalizörler (Ca-C)	Bhaskar vd., 2003;Yuan vd.,2019; Wang vd.,2021
CaMg(CO ₃) ₂ , (K ₂ CO ₃), Na ₂ CO ₃ , FeCO ₃ , CaCO ₃ , MgCO ₃ , CaO,Ca(OH) ₂ , MgO, Li ₂ CO ₃	Çağlar ve Demirbaş, 2002; Seçer vd., 2019; Irfan vd.,2019

Karbonat türevli katalizörler:

Pirolizde kullanılan katalizör gruplarından biri karbonatlardır. Bu mineraller kolayca buldukları ve düşük maliyetli olduklarından dolayı kullanımları yaygındır. Düşük maliyetli olduklarından bu katalizörler için pahalı yenilenme işlemlerine gerek duyulmaz.

Piroliz çalışmalarında yaygın olarak kullanılan karbonat türevli katalizörler dolomit (CaMg(CO₃)₂), potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), demir karbonat (FeCO₃), kalsiyum karbonat (CaCO₃), magnezyum karbonat (MgCO₃), kalsiyum oksit (CaO), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂), magnezyum oksit (MgO) ve lityum karbonattır (Li₂CO₃) (Çağlar ve Demirbaş, 2002; Seçer vd., 2019). CaCO₃ ve MgCO₃ dolomitin yapısında bulunur; dahası CaO ve MgO dolomitin yaklaşık 850-900°C'de ısıl bozunması (kalsinasyonu) sonucunda elde edilebilen katalizörler arasındadır (İlgen, 2016). Dolomit türevi katalizörler büyük termal ve mekanik

sağlamlık gösterir ve az performans düşüşü ile birkaç kez kullanılabilirler. Fakat, kalsine edilmiş dolomitin piroliz prosesindeki katalitik etkisinin doğal dolomite oranla daha yüksek olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Encinar vd., 2009). Pirinanın dolomitte katalitik pirolizinde, piroliz kokunun ısıl değeri, piroliz ürünlerinin miktarları ve piroliz kokunun sabit karbon ve kül oranları değerlendirilerek, dolomitin stabilitesi ve katalizör olarak aktifliği değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, dolomitin piroliz prosesinde oldukça kararlı olduğu ve katalitik etkinliğinin neredeyse sabit kaldığı gözlenmiştir (Encinar vd., 2009). Pirinanın pirolizinde, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 katalizörlerinin piroliz ürünleri üzerindeki etkisinin ise düzensiz olduğu gözlemlenmiştir, fakat K_2CO_3 'ün Na_2CO_3 katalizörüne göre daha iyi katalitik etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Dahası, bu iki alkali katalizörün, C-C bağlarını oksijen transfer mekanizmasıyla zayıflattığı ve katalizörlerin yapısındaki alkalilerin kararlı kimyasal yapı oluşumunu önlediği için kompleks piroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisini azalttığı vurgulanmıştır (Çağlar ve Demirbaş, 2002). $FeCO_3$ 'ün ise hem piroliz hem de gazlaşma reaksiyonlarında aktivasyon enerjisini düşürerek, gazlaşma verimini arttırdığı bulunmuştur (Seçer vd., 2019). $Ca(OH)_2$ ve CaO bileşiklerinin piroliz üzerindeki etkisi hem piroliz sıcaklığıyla hem de piroliz edilen materyale bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin, pirinanın $Ca(OH)_2$ ile pirolizinde yağ ürün verimi düşerken, kok verimi artmıştır (Dinç, 2018). Benzer şekilde, Aysu vd., (2016) tarafından bitki türlerinden biri olan *Anchusa azurea* ile ilgili yapılan çalışmada $ZnCl_2$ ve Na_2CO_3 gibi katalizörlerin piroliz yağ miktarını arttırdığı, $Ca(OH)_2$ 'in ise tersi bir şekilde yağ miktarını azalttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, $Ca(OH)_2$ ve CaO 'ün bozunmayı kolaylaştırdıkları ve iyi birer katalizör oldukları sonucuna varılsa da, CaO piroliz sisteminde kolaylıkla deaktive olabilmektedir. Bu sorunu Zhang vd., (2014) bu katalizöre Fe yüklemesi yaparak çözmüştür. Fe_2O_3 ve CaO karbonil bileşikleri indirgeyebilmekte ve bazik yapıları ve bağ kırma özellikleri dolayısıyla o bileşikleri çeşitli hidrokarbonlara dönüştürebilmektedir (Lu vd, 2010; Torri vd, 2010; Lappas vd, 2012; Zhang vd, 2014).

2.2.2. Katalitik piroliz prosesini etkileyen faktörler

Sıcaklık: Piroliz işlemi katalizör kullanıldığında genellikle daha düşük sıcaklıklarda sağlanabildiğinden katalitik piroliz konvansiyonel pirolize göre daha az enerji tüketmektedir ve daha az kimyasal çeşitlilikte, daha değerli (ekonomik kullanım

alanı bulunan) ürünler elde edilebilmektedir (Ali ve Siddiqui, 2005; Shah vd, 2005). Ancak verimler piroliz edilen numuneye, kullanılan katalize ve proses işletme koşullarına bağlıdır (Lopez vd., 2011b). Genellikle piroliz işleminde sıcaklık yükseldikçe yağ ürün verimi düşer, gaz ürün verimi yükselir (Lopez vd., 2011a; Hernández vd., 2007; Ciliza vd., 2004). Bu durum yüksek sıcaklıkta C-C bağlarının daha kolay kopmasıyla açıklanır, böylece daha kısa zincirli, daha hafif hidrokarbonlar üretilir. Katalizör kullanımıyla bazı durumlarda 400°C'de bile %100'e varan dönüşümler elde etmek mümkündür (Shah vd, 2005). Sonuç olarak tamamen aynı numune, katalizör ve reaktör koşullarında bile sadece sıcaklık değiştirilerek piroliz prosesinde farklı ürünler elde edilebileceği söylenebilir. Bu sebeple, piroliz uygulamalarında hedef ürüne yönelik proses optimizasyonu ve farklı konfigürasyonların önerilebilmesi mümkün görünmektedir.

Asit siteleri: Polimerlerdeki uzun zincirli hidrokarbonların parçalanmasında iki önemli faktör katalizörün asit siteleri ve gözenek büyüklükleridir. Hidrokarbon parçalama reaksiyonları Lewis asit sitelerince sağlanan hidrür çıkarma ile veya katalizörlerin yüksek parçalama aktivitesine sahip olmasını sağlayan Brönsted asit sitelerinde karbon protonlanması ile gerçekleşir (Norena vd, 2012). Kuvvetli Brönsted asit siteleri yağ ürüne kıyasla daha yüksek oranda gaz ürün ve kok (char) üretirler (Lopez vd., 2011a). Asidik katalizörler karbon zincir uzunluğunu C10-C28 aralığına daraltırlar ve ürün kompozisyonlarını değiştirirler, sonuçta katı katalizörün asiditesi bozundurma kinetiğini etkiler ve bu durum TGA (termogravimetrik analiz) ile ortaya konulmuştur (Obeid vd., 2014). Asit sitelerinin sayısı katalizör kristalinde yer alan alüminyum sayısı arttıkça artar (Ali ve Qureshi, 2013). Örneğin, yapılan bir çalışmada zeolitlerin yapısındaki Al içeriği arttıkça asit sitelerinin sayısındaki artışa bağlı olarak yüksek Brönsted asit merkezi sayısı elde edilmiş ve aromatiklerin ve dallı hidrokarbon yapıların oluşumu artmıştır (Kabakçı vd., 2014). Al içeriğindeki azalma ise Si/Al oranının düşmesine ve asit merkezlerinin birbirine yaklaşmasına neden olur. Bundan dolayı, aromatik hidrokarbonların kok bileşenlerine dönüşümü artar (Kabakçı vd., 2014). Y zeolitin düşük Si/Al oranı (5.4) bağlı Al yüzey konsantrasyonu Si/Al oranı 40 olan ZSM-5 zeolite göre fazladır ve buna bağlı olarak Y zeolit daha yüksek yüzey asiditesi ile daha yüksek katalitik aktivite sağlar (Muhammad vd., 2015).

Zeolit katalizörler yapılarındaki birçok asit sitesi sayesinde hidrojen transfer reaksiyonlarını desteklerler (Pinto vd., 1999). Marcilla vd., (2009) %63 kuvvetli asit sitelerine sahip olan ZSM-5 zeolitle aromatiklerin daha yüksek miktarda oluştuğunu

rapor etmişlerdir. CaO ve Fe(III)/CaO katalizörlerin varlığında asitler tamamen elimine edilmektedir (Zhang vd., 2014). Nötralizasyon ve katalitik parçalanma ile asitler, aldehit ve ketonlar doymuş hidrokarbonlara dönüştürülürler (Lu vd., 2010). Bu durumda hidrokarbon verimleri ve kompozisyonlarındaki artış ve iyileşme Fe(III)/CaO katalizörünün etkin dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonlarıyla oksijenli bileşikleri doymuş hidrokarbonlara dönüştürdüğünü göstermektedir (Zhang vd., 2014).

Gözenek büyüklüğü: IUPAC'a göre zeolitler 2 nm'den daha küçük gözenekleriyle mikrogözenekli olarak nitelendirilirken MCM-41 ve SBA-15 (mezofor katalizörler) gözenek büyüklükleri 2-50 nm aralığında olduğundan mezogözeneklidir. Bu maddelerin hepsi zayıf asidik özelliktedir ama çeşitli yollarla fonksiyonel hale getirilebilirler ve gözeneklere daha büyük moleküllerin girmesine izin verirler. Hibrit mikro/mezo gözenekli materyallerin de katalizör olarak kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır (Serrano vd., 2010). Gözenek büyüklüğü o katalizörün yapısına girip aktif sitelerle reaksiyon verebilecek moleküllerin büyüklüğünü sınırlandırır (Muhammad vd., 2015). Katalizörün reaktif sitelerine erişim gözenek boyutuyla sınırlı olduğundan gözenek içindeki reaksiyon son ürünleri de gözenek büyüklüğünden etkilenmektedir (Pinto vd., 1999). Katalizörle piroliz edilen madde temasının katı-katı interaksyonu olduğu bazı durumlarda termal piroliz reaksiyonda ilk kademedir, çünkü piroliz yağ verimi katalizörsüz durumda daha hızlıdır, böylece sıvılaştıran termal bozunma ürünleri katalizörün gözeneklerindeki asit sitelerine daha kolay erişir ve daha fazla gaz ürün verimine ulaşılır (Lopez vd., 2011a). Buna göre gerçekleşmiş olan bir proseste katalizörün etkisiyle elde edilen ilave parçalanma katalizörün tekstürel ve asidik özelliklerine bağlıdır, porozite ve asit dayanıklılığı arttıkça daha fazla gaz, daha az yağ ürün oluşacaktır.

Yüzey alanı: Gözeneklilikle birlikte katalizörün yüzey alanı da pirolizde önemli rol oynar. Piroliz edilen maddelerin yapılarındaki zincirlerin kırılması katalizörün ilk temas noktası olan dış yüzeyinde başlar, küçük boyutlu gaz molekülleri üretmek üzere ilave parçalanmaların gerçekleştiği gözenek içlerine daha küçük fraksiyonlar girerler (Norena vd, 2012). Mezogözenekli zeolitler yüksek yüzey alanları, 20-100°C arası uniform mezogözenekleri ve asit dayanımları sayesinde katalizör olarak başarıyla kullanılmışlardır (Ali ve Qureshi, 2013). Katı materyalin yüzey alanı aynı zamanda tane boyutu ile de bağlantılıdır, tane boyutu küçüldükçe yüzey alanları artar, homojenlik artar, böylelikle piroliz edilecek malzeme ile katalizör teması daha iyi sağlanarak katalizörün verimi arttırılır.

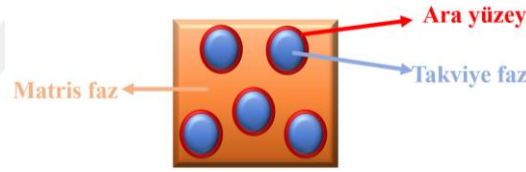
Katalizör türü ve karışım oranı: Katalitik piroliz bazı spesifik ürünlerin oluşumunu hızlandırır (Pinto vd., 1999). Çizelge 2.1’de listelenen çok sayıda katalizör biyokütlelerin pirolizinde başarıyla kullanılmışlardır. Zeolit çeşitleri en yaygın çalışılmış olan gruptur, ZSM-5, Y, beta, mordenit gibi türlerin yüksek asitlikleri ve tekstür özellikleriyle sağladığı verimler rapor edilmiştir (Christoforou vd., 2018). OP’nin MgO ile pirolizinde, piroliz yağında %60 karbon verimi sağlanmıştır farklı oranlarda MgO/Pirina çalışıldığında verimlerin değiştiği gözlenmiştir (Christoforou vd., 2018). Kullanılan katalizör türüne göre aynı polimerin pirolizinde bile farklı oranlarda farklı verimler ve farklı ürün karakteristikleri elde edilebilmektedir. Çünkü katalizör oranı aynı zamanda sistemdeki gözeneklilik, yüzey alanı, asit siteleri gibi yukarıda anılan birçok özelliği de beraberinde değiştirmektedir.

Ekonomik Önem: Katalizörün türü, miktarı ve maliyeti prosesin ekonomisinde en önemli faktörlerdendir (Lopez vd., 2011b). Çok iyi performansla sahip bir katalizör bile pratikte kullanılabilirlik açısından uygun bulunmayabilir. Katalizörün üretim maliyeti fazla olabilir ve prosesin katalizör maliyetine hassasiyeti fazla olabilir. Endüstriyel uygulama açısından bakılırsa, yüksek miktarda katalizör tüketilmesi ve katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin düşük olması durumunda fazlaca katalizör gerekecektir, pahalı katalizörler proses ekonomisini belirleyici unsura dönüşecektir (Lopez vd., 2011a). Aktif karbon Pt, Fe, Mo, Zn gibi bazı metallerle destek zemin olarak kullanılmıştır ve bu durumda katalizör hazırlaması maliyetli olmuştur (Buekens ve Huang, 1998). Ekonomik açıdan doğal zeolitler yapay reçinelere kıyasla ucuz bir seçenek olarak görülmüştür (Norena vd, 2012). Rafineri atıklarından olan içeriğinde faujasit zeolit (FAU) barındıran FCC de ucuz bir opsiyon olarak çeşitli çalışmalarda önerilmiştir (Norena vd, 2012; Lin vd, 2010; Sanchez vd, 2003).

2.3. Kompozitler

Kompozitler geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında sahip oldukları avantajlar ve farklı özelliklerden dolayı ileri malzeme grubunun önemli bir üyesi olarak kabul edilen malzemelerdir. Kompozit malzeme, genel anlamda fiziksel ve kimyasal özellikleri tamamen farklı iki ya da daha fazla malzemenin makroskopik boyutta birleşerek, birleşen malzemelerin tekil özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip son ürün olarak adlandırılan üçüncü bir malzemeyle sonuçlanan bir malzeme kombinasyonudur (Kushwaha ve Bagha 2020). Kompozit malzemelerin

oluşturulmasında matris ana fazı ve bu ana fazın içine dağılmış takviye elemanlardan yararlanır (Sönmez, 2009) (Şekil 2.3). Kompozit malzemelerde cam, seramik, metaller ve plastikler genelde takviye ve ana malzeme olarak kullanılmaktadır. Kompozit malzemelerde matris faz ara yüzey bağı sayesinde kuvveti takviye faza iletirken, takviye faz iletilen yükleri paylaşarak karşı koyar. Ara yüzey fazı kuvveti kırılmaya uğramadan takviye faza iletmediği için, kompozitin dayanımında en önemli etken ara yüzey bağıdır (Kaya, 2016). Kompozit malzemeler bilinen geleneksel malzemelere oranla daha avantajlı sayılmaktadır. Bunun nedenlerini, elde edilen son ürün olan malzemenin yapısal tasarım bakımından çok yönlü olması ile kendine has yüksek özgül mukavemet, sertlik ve yorulma gibi özelliklerini sıralayabiliriz. Öte yandan, kompozit maddeler, tamamen zayıf matris malzemesi içindeyken, güçlü mekanik özelliklere sahip takviye malzemesi ile güçlenen malzemeler olarak da bilinir. Takviye malzemelerinin kullanım amacı, yapısal yükü desteklenmeye yardımcı olup daha çok güçlü ve sağlam yapılar oluşturmaktır (Koodalingam vd., 2020).



Şekil 2.3. Kompozit malzeme fazları

Kompozit malzemelerin sınıflandırılmasında literatürde birden fazla yaklaşım mevcuttur. Fakat en yaygın kullanılanı matris ve takviye malzemeyi baz alarak yapılan sınıflandırmadır (Şekil 2.4) (Sönmez, 2009). Matris malzemeye göre kompozitler metal, seramik ve polimer matrisli kompozitler olarak üçe ayrılmaktadır. Metal matrisli kompozitlerde en yaygın kullanılan metaller alüminyum, demir, titanyum, magnezyum ve nikelidir. Bu matrislerin en önemli avantajı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirleridir (Demirhan, 2017). Metal matrisli kompozitlere benzer şekilde seramik matrisli kompozitler de yüksek sıcaklıklara dayanımlarından ötürü çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Fakat, seramiğin yapısının gevrek olmasından dolayı bu malzemelerden kompozit eldesinde bu özelliğine dikkat edilmesi gerekmektedir (Demirhan, 2017). Matris malzemeye göre kompozitlerde en yaygın kullanılan grup ise polimerlerdir (Sönmez, 2009). Polimerler ısıtıldıklarında farklı özellikler gösterirler ve işleme özelliklerine göre de temelde 2 başlık altında incelenmektedirler: “Termoset ve

Termoplastik". Termoplastik polimerlerde zincir şeklinde moleküller mevcuttur ve bu zincirler zayıf bağlarla birbirlerine bağlıdır. Oda sıcaklıklarında katı haldedirler, fakat yapılarındaki zayıf bağlardan dolayı bu malzemeler ısıtıldıklarında zincirlerde kayma meydana gelebilir ve belli bir sıcaklıktan sonra malzeme sıvı hale geçebilir. Fakat bu faz değişimi tersinirdir (Sönmez, 2009; Amin, 2011). Termoplastiklerin mekanik yapıları kendisini oluşturan monomerlerin karakteristiğine ve molekül ağırlığına göre değişiklik göstermektedir. Yarı kristalin yapıdaki termoplastiklerde moleküller, yüksek bir düzen ve dizilime sahipken, amorf yapıdaki termoplastiklerde moleküller yoğunluğu yüksek, karmaşık bir yapıya sahiptir (Yalçın ve Gürü, 2002). Termoplastik polimerlerin, günümüzde gelişen çevre bilinci ve kaynakların en etkili şekilde kullanılması konuları ile birlikte değerlendirildiğinde, geri dönüştürülebilir özelliğe sahip olmalarıyla, termosetlere kıyasla daha fazla ilgi çeken ve kullanılan malzemeler olduğu vurgulanabilir.



Şekil 2.4. Kompozitlerin sınıflandırılması

Son zamanlarda kompozit çalışmaları, kompozit üretiminin hem çevre sorunlarına bir çözüm sunması hem de daha düşük bir maliyetle üretiminin yapılabilmesi konularına odaklanmıştır. Bu doğrultuda da çalışmaların birçoğunda geri kazanım uygulamasına yatkın plastikler (PP, PET, PVC vb.) kompozit üretiminde matris olarak, atık ve doğa dostu malzemeler ise takviye ve dolgu malzemeleri olarak sıkça kullanılmaktadır (Gürü vd., 2007; Funabashi vd., 2010; Hongzhen vd., 2017; Jawaid vd., 2017). Benzer bir yaklaşımla bu çalışmada da kompozit üretiminde matris olarak plastik türlerinden biri olan PP kullanılmıştır. PP hafif, yarı kristal bir polimerdir

ve 100°C üzerinde yumuşamaya başlar. Elektrik iletkenliği çok düşüktür. Mekanik özellikleri oda sıcaklığında iyi olmasına rağmen UV dayanımı düşüktür. Petrokimya ve boru malzemelerinin üretiminde, beyaz eşyalarda, bazı otomotiv ürünlerinin yapımında PP kullanılmaktadır (Sönmez, 2009). PP plastik türünün kompozit üretiminde dikkat edilmesi gereken en önemli özelliklerinden birisi bazı koşullarda kırılğan bir yapıya sahip olabilmesidir. Bu özelliğinden dolayı da bazen kompozit malzeme üretimlerinde PP'nin kırılğanlığını azaltacak katkı malzemelerini tercih etmek faydalı olabilmektedir. Yarı kristal polimerlerin kırılğanlığını değiştirmek için kullanılan en yaygın metotlardan birisi inorganik dolgu maddesi (inorganic filler) kullanımınıdır (Eiras vd., 2009). Yapılan birkaç çalışmada polimer matrisli kompozitlerin üretiminde inorganik dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonatın (CaCO_3) çeşitli faydalarından dolayı (toksik olmaması, düşük maliyete sahip olması, miktarca fazla olması, plastiklerin mekanik özelliklerini olumlu etkileyebilmesi, maddenin yanmasının gecikmesine katkı sağlaması gibi) araştırmacılar tarafından tercih edilebileceği vurgulanmıştır (Hongzhen vd., 2017). Dahası, suda ihmal edilebilir çözünürlüğü nedeniyle CaCO_3 içeren kompozitlerin düşük su absorpsiyona ve olumlu mekanik özelliklere sahip olabileceği de belirtilmiştir (Hongzhen vd., 2017). Fakat literatürde takviye olarak CaCO_3 içeren polimer kompozitler üzerine çok az sayıda çalışma vardır (Eiras vd., 2009; Borsellino vd., 2009; Adeosun vd., 2013; Hongzhen vd., 2017). Bu sebeple bu çalışmada, PP matrisli kompozitlerin üretiminde inorganik dolgu maddesi olarak içerisinde Al, Fe, CaCO_3 içeren mermer çamuru ve OP+K1 karışımlarından elde edilen piroliz kokları kullanılmıştır. Bunların yanı sıra çalışmada kullanılan bir diğer katkı maddesi ise lignoselülozik tarımsal bir atık olan öğütülmüş/öğütülmemiş OP'dir. Organik ve biyokütle artıklarını polimer kompozitlerinde katkı veya takviye olarak kullanma alternatifi, özellikle 2000'li yıllardan bu yana büyük ilgi çekmiştir. Biyokütlelerin kompozit üretiminde kullanılması, atık yönetimine olan katkısının yanı sıra kullanılan organik atığın türüne ve yapısına bağlı olarak geleneksel termoplastik kompozit malzemelere göre işlem sıcaklığı, proses süresi ve yoğunluğunun azalmasını kompozit malzemelerin çeşitli karakteristik özelliklerinin değişmesine katkıda bulunarak sağlayabilmektedir (Jawaid vd., 2017). Acar (2014), mobilya fabrikalarından çıkan MDF atıkları ve pirinç saplarını lignoselülozik malzeme olarak HDPE, PP ve PVC matrisli kompozitlerde katkı malzemesi olarak kullanarak, lignoselülozik malzeme eklenmesinin kompozitlerin çekme elastik modülü ve darbe dayanımının arttığını belirtmiştir. Bir başka çalışmada mısır sapı polietilen matrisli biyokompozit

hazırlamada kullanılarak, üretilen kompozit malzemenin ısı iletkenliği ve ses yutum performansı değerlendirilmiştir (Kuru, 2017). Bitki liflerinde bulunan lignin, pektin ve balmumu çıkarılması için sodyum hidrokisit (NaOH) ve lakkaz ile yüzey işlemi uygulanması sonucunda iyi bir ısı geçirgenliği ve ses yutma özelliğine sahip kompozitler elde edilmiştir. Narlıoğlu (2018) tarafından yapılan çalışmada HDPE ve PP matrislerine kimyasal olarak modifiye edilmiş lignoselüloz (karaçam ağacı tozu, MDF levha tozu ve jt lifi) ilave edilerek üretilmiş ve bu kompozit malzemeler karakterize edilmiştir. Mekanik test sonuçlarına göre, asetik anhidrit ile modifiye jt lifli kompozit malzemede tüm modifiye lignoselüloz katkılı kompozit malzeme örneklerinin en iyi çekme, eğilme ve darbe dayanımı özellikleri belirlenmiştir. Ananas yaprağı ve muz lifleri ise epoksi reçinede katkı malzemesi olarak denenmiştir ve sonuç olarak kompozitlerin çekme dayanımının arttığı vurgulanmıştır (Shih vd., 2012). Bu çalışmaların yanı sıra, literatürde hindistan cevizi lifi, küspe lifi (Arrakhiz vd., 2013), şeker kamışı (Sajith vd., 2017), keten, arpa, yulaf, avdar ve pirinç samanı (Cooper vd., 1999) takviyeli termoplastik matrisli kompozit malzeme üretimi mevcuttur. Tüm bu sebeplerden dolayı çalışma kapsamında “mermer amuru-PP” kompozitlerinin yanı sıra “OP-PP” ve “OP-mermer amuru-PP” karışımlarının da kompozit çalışmalarında denemeleri yapılmıştır. Bu sayede, üretilen kompozitlerde hem endüstriyel hem de tarımsal atık katkı maddesi olarak denenmiş olup, kompozitte selülozik fiberin etkisi araştırılmıştır.

2.4. Düşük Karbonlu İleri Dönüşüm

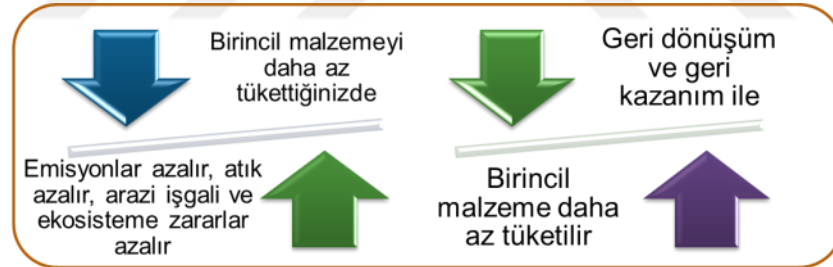
Sanayi ve ekonominin evre koruma ile birlikte ilerlemesi için ülkeler bir yandan enerji tasarrufuna yönelirken gelişmiş ülkeler endüstri devriminden sonra ilerleme aşamasında yüksek miktarlarda enerji tktmişlerdir. Bunun fark edilmesinden sonra çalışmalar enerjinin hem doğrudan hem dolaylı yollardan verimli kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bir taraftan da enerji ve kaynak tktiminin sera gazı salınımı şemsiyesi altında ekonomik büyümeyi de tehdit eder duruma geldiği ve bunun global ölçekte çözülmesi gereken probleme dönüştüğü tüm dünyanın mutabık olduğu bir konudur (şekil 2.5).



Şekil 2.5. Sanayi ve ekonominin çevre koruma ile birlikte ilerlemesi-Yeşil Mutabakat

Endüstriyel Ekoloji (IE) hammaddeden bitmiş malzemeye, bileşene, ürüne, eski ürüne ve nihai bertarafa kadar toplam malzeme döngüsünü optimize etmeye çalışan bir sistemdir (Manahan, 1999). Optimize edilecek faktörler: kaynaklar, enerji ve sermayedir (Wautelet, 2018). Şekil 2.6'daki dengeyi kurabilmek için IE endüstriyel bir sistematik sağlar. IE araçları şöyle sıralanabilir (Den Hond, 2000):

- A. Yaşam Döngüsü Analizi (LCA)
- B. Çevresel tasarım (DfE)
- C. Eko-verimlilik, Demateryalizasyon ve Düşük karbonlu malzeme
- D. Endüstriyel Metabolizma (IM)
- E. Endüstriyel Simbiyoz (ES/IS-Industrial Symbiosis)



Şekil 2.6. Düşük karbonlu malzeme ve sağlayacağı dengeler

ES'da amaç, biyolojik gıda zincirlerine benzer şekilde işleyen endüstriyel üretim sistemlerinin oluşumunu geliştirmek veya teşvik etmektir (Lombardi ve Laybourn, 2007). Simbiyoz, iki veya daha fazla organizmanın, kaynakların girdi ve çıktı akışları arasında yüksek derecede sinerji olacak şekilde sağlanır. İki farklı durumu vardır: taraflardan birinin yararına (parazitik simbiyoz) veya her ikisi veya tümü için (karşılıklı ortak yaşam) yakın bir ilişki oluşturmasıdır. ES, geleneksel olarak ayrı endüstrileri, malzeme, enerji, su ve/veya yan ürünlerin fiziksel değişimini içeren, rekabet avantajına yönelik kolektif bir yaklaşımla birleştirir (Sauve vd., 2016; Mirata ve Emtariah, 2005). ES anahtarları, işbirliği ve coğrafi yakınlığın sunduğu sinerjik olanaklardır. Bir şirketin

atıklarını diğerinin değerli girdisine dönüştürerek, üretim ve tüketim sürecinin kaynak verimliliğini ve eko-verimliliğini artırmaya odaklanır (Behera vd., 2012).

Aritma çamurları dahil tüm atık materyalin sistemde uzun süre kalmasını sağlayan, daha az yeni kaynak tüketen, düşük karbon izine sahip, ekonomik ve uygulanabilir yaklaşımlara ihtiyaç bulunmaktadır. Bunun için ES alternatiflerinin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Başarı için farkındalık ve su, enerji ve atıklar gibi tüm kaynakların paylaşımı gerekli görülmektedir (Wautelet, 2018).

Son dönemlerde, küresel sorun olarak gündemde en çok ele alınan konular arasında küresel ısınma, çevre ve iklim değişikliği kavramları yer almaktadır. Bunların temelinde yatan gerekçe, atmosferde sera gazı etkisine neden olan gazların oranındaki çok hızlı yükseliştir. Sera etkisi oluşturan gazların başında fosil yakıtların (petrol, kömür) kullanılmasıyla, atmosfere yayılan karbondioksit (CO₂) gazı gelmektedir (Birkan, 2013). Dolayısıyla günlük yaşamdaki faaliyetler göz önünde bulundurulursa sera gazı etkisi oluşumu sağlayacak birçok vasıta ön plana çıkmaktadır. Günümüzde kentleşme ve sanayileşme, kentsel nüfusta hızı artış, arz-talebe bağlı ekonomik faaliyetler, barınma ihtiyacı, ulaşım sektörü vb. gibi etmenler; çevre ve doğal kaynaklar üzerindeki baskıyı artırmaktadır (Civelekoğlu ve Bıyık, 2018). Toplumlar, doğanın "biyokütlesine" benzer bir şekilde "teknokütle" yaratmak için Dünya'nın kabuğundaki malzemeyi seferber ederken biyosferdeki ekosistemler, kaynakları ve atıkları tekrar tekrar döndürerek döngüyü kapatmaya uğraşırlar (European Commission, 2014). İnsan baskısının ekosistem gücünün üzerine çıktığı yerlerde döngü kapatılmamaya ve kaynaklar, yararlanılabilirliğini yitirmeye başlar.

ES sistemleri, araştırma literatüründe genellikle eko-endüstriyel parklar, eko-endüstriyel gelişme, bölgesel kaynak sinerjileri ve döngüsel ekonomi kavramları ve uygulamaları ile bütünleşik olarak ifade edilmiştir. Eko-endüstriyel park girişimleri, "enerji ve hammadde kullanımını en aza indirmek, atıkları azaltmak ve sürdürülebilir ekonomik, ekolojik ve sosyal ilişkiler kurmak için" su, enerji, bilgi ve / veya malzeme değişimi yapılan alanlardır (Wautelet, 2018). Eko-endüstriyel ağlar veya endüstriyel simbiyoz ağları da eko-endüstriyel parklarla aynı fikirle gelişmiştir, ancak bir bölge, il veya ülke içinde daha geniş bir coğrafi alanı kapsar. bazen endüstriyel simbiyoz, eko-endüstriyel ağ ve eko-endüstri parkı terimleri eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu terimler arasında bir ayrım yapmak gerekir, çünkü hedeflerin, ilgili aktörlerin ve uygulamanın ölçeği ve kapsamı ve her bir girişim için olabilecek potansiyel sinerjiler farklıdır (Wautelet, 2018, Bain vd, 2010). Kritik nokta, mekansal

ilişkinin, yani endüstriler arasındaki mesafenin, varlıklar arasındaki enerji ve malzeme akışlarını etkilemesidir.

ES ideal uygulamalarında sürdürülebilirliğin sağlanması durumunda ekonomik, sosyal ve çevresel kazanımların hepsinin birlikte sağlanabileceği bilinmektedir ve literatürden ziyade dünya üzerindeki gerçek ölçekli uygulamaların uzun yıllardır başarıyla sürdürülmesi bunun kanıtıdır. Dünyadan bazı örnekler: Danimarka-Kalundborg, Güney Kore-Ulsan, Japonya-EcoTown, İsveç-Ostergotland, Hollanda-Rotterdam Limanı, İtalya-Emilia-Romagna, Avustralya-Kwinana, Çin, Tayland, İngiltere, ABD, Hindistan ve daha birçok sayıda ülke, şehir, bölgede başarılı uygulamalar mevcuttur.

Sürdürülebilirliğin üç boyutu aslında çevresel kalite, ekonomik refah ve sosyal eşitlik yaklaşımlarının birlikte benimsenmesidir ve bu üç boyuttan yalnızca birini veya ikisini içeren bir döngüsel ekonomi (DE) anlayışı, sürdürülebilir olmayan bir DE uygulamasıyla sonuçlanabilir (Korhonen vd., 2018; Park ve Behera, 2015; Pan vd., 2015). DE konseptinin ilkeleri 3R'lerden (azalt, yeniden kullan, geri dönüştür) 6R'lere (yeniden kullan, geri dönüştür, yeniden tasarla, yeniden üret, azalt, iyileştir) dönüşmüştür (Jawahir ve Bradley, 2016). Günümüzde bu alanda araştırmaların da bu ilkeler doğrultusunda yapılması esastır. Bu bağlamda tez çalışmaları bu 6R ilkesi üzerine yedinci R olarak araştırma (research) yapmayı misyon edinmiş olan ve adını da buradan alan Konya Teknik Üniversitesi-7R laboratuvarında tamamlanmıştır.

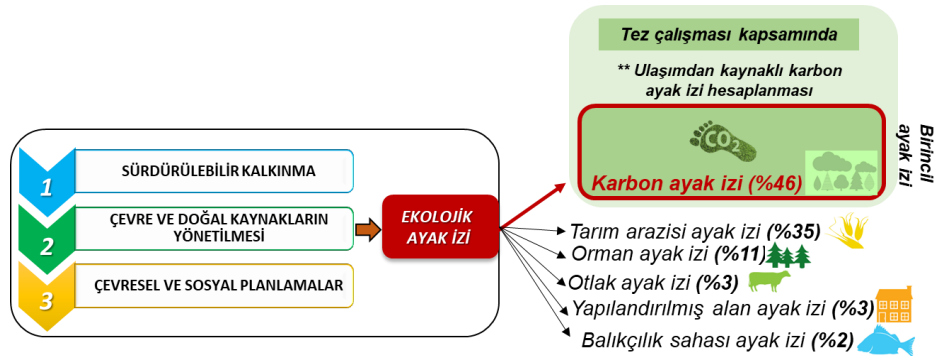
Sürdürülebilirlik kavramı, ilk kez 1972 yılında Stockholm'de düzenlenen Birleşmiş Milletler Çevre Konferansı'nda ekonomik büyüme ve kalkınma ile ilişkilendirilmiştir (Eryılmaz, 2011). Daha sonrasında sosyal, ekonomik, çevresel ve fiziksel boyutta da kavram genişletilmiş ve bütünleşik şekilde ele alınmaya başlamıştır (Şekil 2.7). Toplum, ekonomi, ekoloji ve yaşam alanları birbirleri ile ilişki içerisinde olduğundan, sürdürülebilirlik (gelecek nesillerin günümüz olanaklarından aynı şekilde yararlanacağı bir düzen) ancak ekonomik gelişmenin yanında sosyal ve çevresel etkiler göz önünde bulundurulduğu zaman mümkün olmaktadır (Özsoy ve Dinç, 2016).



Şekil 2.7. Sürdürülebilirlik kavramının ilişkilendirilmesi

On Birinci Kalkınma Planında çevre ve doğal kaynakların sürdürülebilir yönetilmesi, çevre planlama stratejileri ve sürdürülebilir kalkınma için farklı ölçütler tanımlanmıştır. Bu ölçütlerden birisi de “ekolojik ayak izi” kavramıdır. Daha çok büyüme, daha çok ticaret ve daha çok enerji tüketimi, ekonomik kalkınma için olumlu ve gerekli olmakla birlikte diğer taraftan bütün bunların çevreye ve gelecek nesillere bir maliyeti vardır ve bazı yaklaşımlarda bu maliyet ekolojik ayak izi üzerinden değerlendirilmektedir (Mızık ve Avdan, 2020; Gülmez vd., 2021). Bu yöntem, doğaya verilen zararı azaltacak çözümlerin üretilmesi ve üretken olan doğal alanların kapasitelerinin ölçülebilmesi için kullanılmaktadır. Hayatın sürdürülebilmesi ve sonraki nesillere daha yeşil/korunmuş çevre bırakabilmek adına ekolojik ayak izi, tüketilen doğal kaynakları yeniden üretebilme ve ortaya çıkan atığı etkisiz hale getirme açısından biyolojik kapasiteyi ölçmekte kullanılmaktadır (Özsoy, 2015). Bir bölgenin biyolojik kapasitesini belirleyen iki faktör; ekosistemde yaşamın sürdürüldüğü alan/yüzölçümü (kırsal ve kırsal olmayan arazi, orman, kıyı kesim vb.) ve bu alanda kullanılan varlıkların (toprak, su, madde vb.) ne kadar üretken olduğudur. Ekolojik ayak izi ve biyolojik kapasite arasındaki bu ilişki sürdürülebilirlik konusunda önemli bir farkındalık oluşturmaktadır (WWF, 2012). Ekolojik ayak izi, 6 bileşene ayrılmıştır; “*Karbon ayak izi, Tarım arazisi ayak izi, Orman ayak izi, Yapılandırılmış alan ayak izi, Balıkçılık sahası ayak izi ve Otlak ayak izi*” (Şekil 2.8). Bu bileşenler arasında karbon ayak izi, hem diğer tüm bileşenlerin toplamından fazla hem de en hızlı büyüyen faktördür. Karbon ayak izi, küresel ekolojik ayak izinin yaklaşık %60’ını oluşturur. Türkiye’de bu oran %46 civarlarındadır. Bu nedenle dünyadaki ve Türkiye’deki bilim insanları, akademisyenler ve özel sektör çalışanları, ekolojik ayak izini düşürmek için öncelikli olarak karbon ayak izine dikkat çekmektedir (Özsoy, 2015). Karbon ayak izi, Kyoto Protokolü tarafından belirlenmiş ulaşım, işleme ve hizmet gibi insan faaliyetleri sonucu oluşan sera gazları etkilerinin karbondioksit (CO₂) cinsinden eşdeğerlerinin hesaplanması işlemidir. Üretilen sera gazı miktarı açısından insan faaliyetlerinin

çevreye verdiği zararın birim karbondioksit cinsinden ölçüsü olarak da ifade edilmektedir (Mancini vd., 2016).



Şekil 2.8. Tez çalışmaları kapsamında esas alınan ulaşımdan kaynaklı karbon ayak izinin çevresel sürdürülebilirlikteki yeri

Karbon ayak izi, birincil ayak izi ve ikincil ayak izi olmak üzere iki ana kısımdan oluşur. Birincil ayak izi, evsel enerji tüketimi ve ulaşımda fosil yakıtlarının yanmasından ortaya çıkan doğrudan CO₂ emisyonları ölçüsüdür. İkincil ayak izi ise, kullandığımız ürünlerin tüm yaşam döngüsünde bu ürünlerin imalatından ve en sonunda bozundurulmalarıyla ilgili olan dolaylı CO₂ emisyonlarının ölçüsüdür. Çalışma hedefleri doğrultusunda birincil ayak izi içinde önemli bir pay sahibi olan ulaşım faaliyetleri üzerinde durulmuştur (Şekil 2.8). Döngüsel ve yeşil ekonominin gerçekleştirilmesi, zararlı gaz emisyon oranlarının düşürülmesi, küresel ısınma ve iklim değişikliklerinin önüne geçilmesi açısından ulaşımdan kaynaklanan karbon ayak izinin azaltılması ciddi önem arz etmektedir (Civelekoğlu ve Bıyık, 2018).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

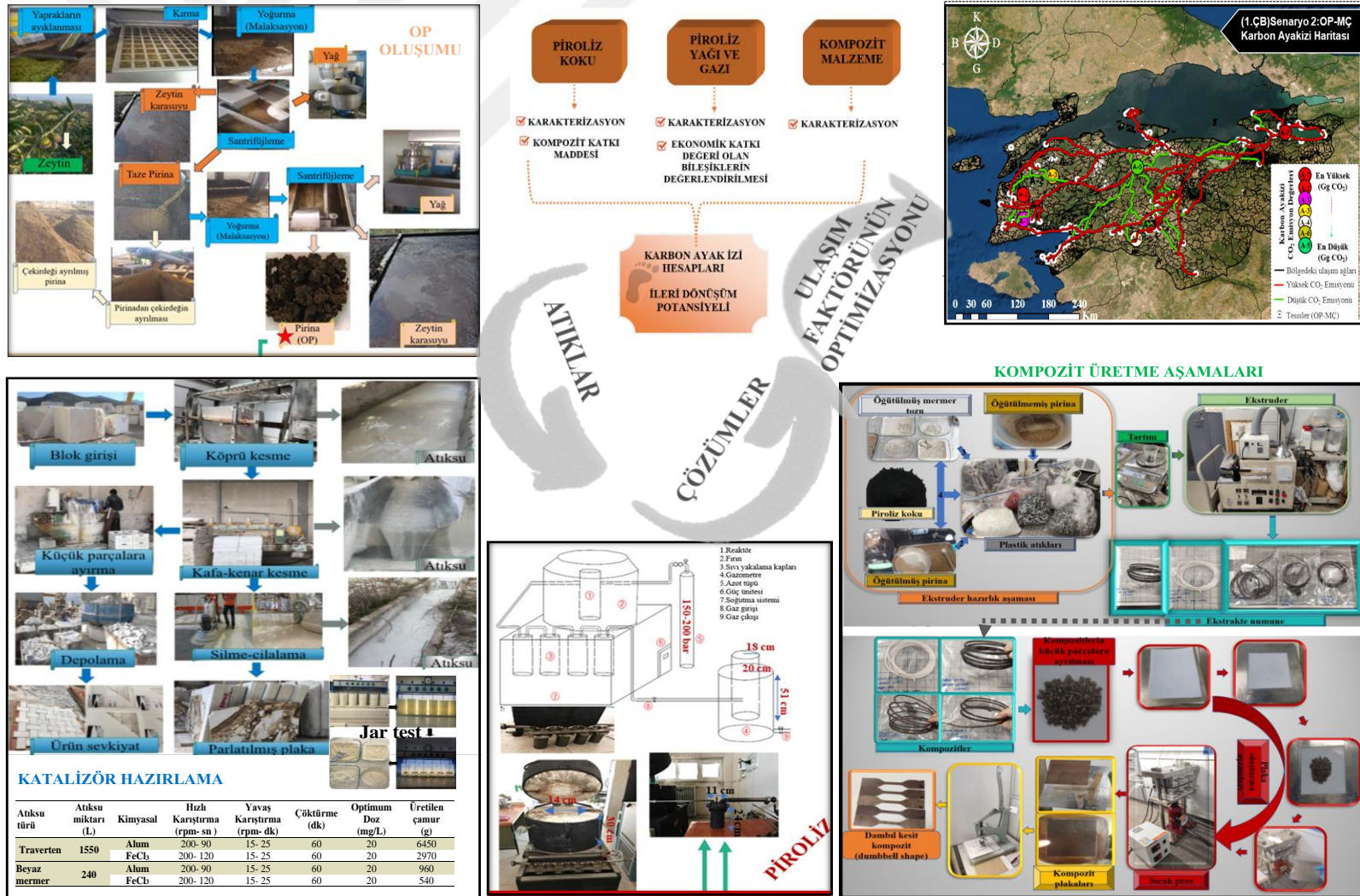
3.1. Zeytin Pirinası (OP) Numuneleri

Çalışılan zeytin pirinası (OP) numuneleri Mersin/Erdemli'de faaliyet gösteren Ernar San.Tic.Ltd.Şti zeytinyağı üretim tesisinden temin edilmiştir. Türkiye'de zeytin üretiminin en fazla olduğu illerden birisi Mersin'dir ve çoğu ilçesinde zeytin üretimi oldukça fazladır. Mersin'in ilçelerinde bir sezondaki toplam zeytin üretimleri ve tesis sayıları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bu ilçelerden Tarsus'taki zeytin üretimi çok daha eski yıllara dayanırken, Erdemli ve Silifke'de son 15-20 yıldır zeytin üretimi yapılmaktadır. 1 ton zeytinden yaklaşık 200 litre zeytinyağı üretilmektedir. Bir diğer ifadeyle, her 5 kg zeytinden yaklaşık 1 kg yağ elde edilebilmektedir. Zeytin ağacı başına düşen zeytin miktarı ise yılda 30-70 kg arasında değişiklik göstermektedir.

Çizelge 3.1. Mersin ilçelerindeki toplam zeytin üretim miktarı ve ilçelerdeki toplam tesis sayıları

İlçeler	Zeytin üretimi (Ton/sezon)	Tesis sayısı
Mut	100000	11
Silifke	30000	3
Erdemli	20000	4
Merkez	30000	4
Tarsus	50000	8

OP numunelerinin temin edildiği Ernar San.Tic.Ltd.Şti (Mersin-Erdemli) zeytinyağı üretim fabrikasında zeytin işleme ve zeytinyağı sıkımı her yıl 15 Eylül-15 Ocak arasında yapılmakta olup, bu aylarda tesiste çalışan personel sayısı 11-15 kişidir. Tesiste zeytinyağı sıkımı aşamasında 39 tane makine eş zamanlı olarak çalışmaktadır. Tesisten alınan fotoğraflarla tesisin işleyişi ve atıkların oluşum aşamaları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Tesiste öncelikle zeytinlerin birincil sıkımıyla beraber taze pirina (Şekil 3.1), daha sonra elde edilen taze pirinaların tekrar sıkılarak ikincil yağın ekstrakte edilmesi sonrasında atık olarak nitelendirilen pirina (OP) elde edilmektedir (Şekil 3.1). Her iki proses sonunda da zeytin karasuyu ve yağ üretilmektedir. Zeytinlerin birincil sıkım işleminden önce yaprakların ayıklanması ve kirlerin giderilmesi için yıkama yapılmaktadır ve bu işlemde de günlük yaklaşık 10 ton temiz su kullanılmaktadır. Zeytinlerin yıkamasında kullanılan bu temiz su kirlendikten sonra sistemden karasuya dahil edilerek çıkmaktadır.



Şekil 3.1. Tez çalışmasının şematik gösterimi

Tesiste zeytin sıkımları 2-fazlı olarak gerçekleştirilmektedir, bu nedenle de tesiste üretilen pirina miktarı zeytin karasuyuna kıyasla daha fazladır. Tesiste bir sezonda yaklaşık 3000 ton zeytin sıkılmakta ve yaklaşık 2100-2500 ton/sezon pirina elde edilmektedir. Bunlara ilaveten, tesiste taze pirinadan çekirdek ayırımı ekipmanları da mevcut olup, taze pirina çekirdekleri gerekli görüldüğü durumlarda ayrılıp depolanabilmektedir (Şekil 3.1). Tez kapsamında, tesiste oluşan en son atık ‐pirina (OP)‐ olduğu için deneyler bu pirina kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).

Tez çalışmalarında kullanılan OP örnekleri 2019-2020 ve 2020-2021 sezonu başında ve sonunda taze sıkım sırasında temin edilmiştir. Laboratuvarında buzdolabında saklanmıştır. Piroliz denemelerinde orijinal tane boyutunda, kompozit denemelerinde ise kurutulup öğütüldükten sonra kullanılmıştır.

3.2. Mermer Çamurları Hazırlama ve Karakterizasyon

Mermer işleme endüstrisi atıksu numuneleri REMAR Ltd.Şti.’ne ait mermer fabrikasından (Konya) tesis atıksularını toplayan ve atıksu havuzu girişine gönderen kanaldan temin edilmiştir (Şekil 3.1). Atıksudaki mermer partikülleri ve atıksu karakteristiği kesilen mermer cinsine göre değişkenlik gösterdiğinden bu çalışmada iki farklı tip mermer kesimi (ve işlenmesi) sırasında oluşan atıksu kullanılmıştır. Bunlardan biri ‘Traverten’ (TR) türü mermer işleme atıksuyu, ikincisi ‘Beyaz mermer’ (BM) türü mermer işleme atıksuyudur. Aynı fabrikanın bu mermer türlerini çalıştığı dönemlerde gidilerek numuneler alınmıştır.

Temin edilen mermer işleme endüstrisi atıksu numunelerine Jar testi düzeneğinde (VELP- FC6S model) koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işlemleri alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) ve demir(III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) koagülant maddeleri yardımıyla ve önceki çalışmalarda belirlenen koşullarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1) (Yılmaztürk, 2011; Önen vd., 2018). Her bir koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işleminden sonra numunelerin süpernatant kısmı alınarak geriye kalan çöktürme çamurları (Şekil 3.1) 40-50°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuruyan çamurlar 300 mikron elekten geçirilerek uniform hale getirilmiş ve böylelikle bu çalışmada katalizör ve kompozit katkısı olarak etkinliği denenecek olan toz materyaller hazırlanmıştır. Ayrıca tesisin kendi atıksu arıtma tesisinde polielektrolit (PEL) ile çöktürme uygulanmaktadır. Bu arıtma çamurundan da örnekler alınmış ve bu çalışmada elde edilen çamurlarla kıyaslama yapılmıştır. Bu işlemler sonunda Çizelge 3.2.’de kodları verilen toplam 6

adet mermer çamuru tozu elde edilmiştir. Her ne kadar katalizör etkisi beklense de bu materyallerin katalizör olup olmadıkları çalışmanın ilgili aşamalarında tartışılacaktır. Ayrıca kompozit üretiminde bunlar katkı malzemesi olarak rol almıştır. Bu sebeplerle çalışmada mermer işleme tesisi atıksularından üretilen bu toz malzemelerin genel adı olarak MÇ ifadesi kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Kullanılan MÇ adları için kısaltmalar

Atıksuyu kullanılan mermer türü	Kullanılan çöktürme kimyasalı	Hazırlanan MÇ Kodu
Traverten	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	K1
Traverten	$FeCl_3$	K2
Traverten	PEL*	K3
Beyaz mermer	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	K4
Beyaz mermer	$FeCl_3$	K5
Beyaz mermer	PEL*	K6

* Fabrikanın kendi arıtma tesisinin çamuru

Arıtma çamurlarının karakterizasyonu için TGA, FTIR, XRD, SEM, BET, asidite analizlerinin yanı sıra Japon ekibin laboratuvarında DLS ile tane boyut analizi yapılmıştır. Ayrıca nem ve kül içeriği, ısı değer analizleri yapılmıştır. Bu özellikler hem malzeme yapısını yorumlamada hem de kompozit üretmede veya katalitik pirolizde kullanımdan sonra elde edilen ürünün özellikleriyle kıyaslamada kullanılmıştır.

3.3. Katalitik Piroliz

Çalışma kapsamında mermer işleme atıksularından elde edilen farklı türlerdeki katalizörlerin etkileri araştırılmıştır, bu sebeple OP'ye hem konvansiyonel piroliz hem de katalitik piroliz uygulanmıştır. İki işlemin sonucunda elde edilen ürün (kok, yağ, gaz) verimleri ve ürün kompozisyonları belirlenmiştir. Piroliz deneyleri laboratuvar ölçekli sabit yataklı kesikli piroliz sisteminde yürütülmüştür. Piroliz sisteminin teknik detayları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Piroliz işleminin gerçekleştirildiği reaktörde 900°C'ye kadarki sıcaklıklarda çalışmak mümkündür. Reaktörü istenilen sıcaklığa getirmek ve bu sıcaklıkta sabit tutmak için, reaktör yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik fırın içerisine dikey olarak yerleştirilmiştir. Piroliz fırınının iç kısmında 1,5 kW gücüne sahip A-1 kantel tel mevcuttur. Fırın PID kontrol edici ile kontrol edilmektedir. Reaktörün iç sıcaklığı ise NiCr-Ni ısı çifti ile kontrol edilmektedir.

Çalışmada üretilen MÇ'lerin karakterizasyonundan sonra ilk aşamada OP atıklar altı MÇ'nin her biriyle %40 karışım oranında karıştırılıp 500°C sıcaklık, 5°C/dk ısıtma hızında piroliz edilmiş ve elde edilen fraksiyonlar karakterize edilmiştir. Bulguların genel değerlendirmesinin ardından seçilen MÇ olarak K1 ile detaylı çalışmalara geçilmiştir. K1 ile 300–700°C arasında beş farklı sıcaklıkta (300, 400, 500, 600 ve 700°C) ve %5-50 arasında altı farklı K1 dozu (%5, 10, 20, 30, 40, 50) ile beklemesiz pirolizler toplam kütle 100 g olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hedef piroliz sıcaklığı ve K1 dozu aralığında, bekleme süresinin etkilerinin belirlenmesi için seçilen koşullarda hedef piroliz sıcaklığına ulaştıktan sonra reaktör bekleme süresi olarak çalışılan 0, 10 veya 30 dk piroliz sisteminin kapağı açılmadan bekletilmiştir. Bekleme sürelerinin sonunda reaktör piroliz sisteminin içerisinden çıkarılarak soğumaya bırakılmıştır. Değişkenler dışındaki piroliz işlemi koşulları tamamen birbiriyle aynı tutulmuştur.

Konvansiyonel ve katalitik piroliz sonunda, piroliz koku ve yağı ayrı ayrı toplanarak hassas terazide tartılmıştır. Gazometrede birikmiş olan oda sıcaklığındaki piroliz gazı ise cam yünleri arasına 0,5 gram toz aktif karbon yerleştirilmiş olan karbon tüplerinden pompa yardımı ile (KNF Neuberger- D-79112 Freiburg model) geçirilip, aktif karbonla (Merck:1.02183) tutulmuştur. Piroliz koklarında MÇ'lerin karakterizasyonu için yapılan analizlerin aynıları yapılarak (TGA, FTIR, XRD, SEM, BET, asidite, elementel analiz, nem-kül ve ısıl değer) kok yapısı ve değişimleri belirlenmiştir. Piroliz yağları ve gazlarının kompozisyonları kalitatif olarak GC-MS/FID ile analiz edilmiştir. Ayrıca piroliz yağlarında TGA, FTIR ve ısıl değer ölçümleri yapılmıştır. Akışkan faz kalitatif analizlerinin bulgularından bileşenler seçilmiş ve bunların kantitatif analizleri farklı piroliz koşullarının akışkan ürünleri için yapılarak kıyaslanmıştır.

3.4. Kompozit Hazırlama ve Ürün Karakterizasyonu

Kompozit üretim çalışmalarının tamamına yakını yazarın bursiyer olarak görev aldığı Uluslararası İkili İşbirliği projesi kapsamında, Japonya'da yapılmıştır. Bu çalışmada kompozit üretiminde matris faz olarak plastik türlerinden biri olan PP kullanılmıştır. PP matrisli kompozitlerin üretiminde inorganik dolgu maddesi olarak MÇ numuneleri ve lignoselülozik tarımsal bir atık olan öğütülmüş/öğütülmemiş OP çalışılmıştır (Şekil 3.1).

Kompozitler çift vidalı ekstruder'de Şekil 3.1'de gösterilen yöntemle hazırlanmıştır. Kompozit üretim çalışmalarına öncelikle sadece PP plastiği kullanılarak kontrol kompozit numuneleri üretilerek başlanmıştır. Böylece saf PP kompozitine kıyasla mermer çamurlarının veya OP'nin eklendiği kompozitlerin kalitesi yorumlanırken olası iyileşme veya bozulmaların PP dışındaki faktörlerle ilişkilendirilebilmesi sağlanmaktadır. Kontrol kompozitlerini elde etmek için önce ekstruderda kullanılacak olan sıcaklık değerine karar vermek gerekmektedir. Bu aşamada, PP plastiğinin 600°C'ye kadar termal bozunma eğiliminin yanı sıra, düşük sıcaklıklardaki (100-200°C) termal eğilimi de incelenmiştir. Kompozit hazırlama sıcaklığı matris fazın tamamen eridiği fakat bozunmadığı sıcaklık değerinde seçilmelidir. PP'nin 162,6°C dereceden sonra erimeye ve 170-180°C derece aralıklarında az da olsa bozunmaya başladığı gözlenmiştir. Bu sebeple, kompozit çalışmalarında PP'nin eridiği fakat termal bozunmanın gerçekleşmediği sıcaklık olan 165-167°C kullanılmıştır.

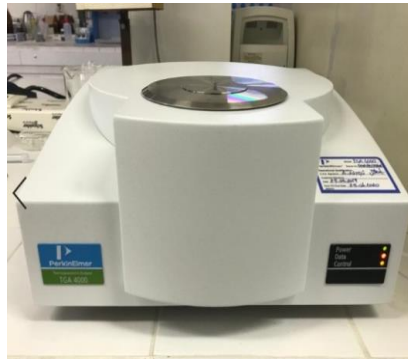
PP kontrol kompozitine karşılık diğer üretilen kompozitlerin kaliteleri her adımda bir faktörün değiştirilmesi esasına dayanılarak takip edilmiştir. Buna göre PP-MÇ ve PP-OP kompozit çalışmaları yapılırken sıcaklık, süre, doz ayarlaması prensibiyle adım adım denemeler yapılmıştır. İkili karışımlarda elde edilen bulgulardan yararlanılarak PP-MÇ-OP üçlü karışımının kompozitleri hazırlanmıştır. Bunlarda da farklı koşullarda üçlü kompozit denemeleri tekrarlanmış ve böylece atık PP'nin kullanılabilirliği de değerlendirilmiştir. Bu sayede, üretilen kompozitlerde hem endüstriyel hem de tarımsal atık katkı maddesi olarak denenmiş olup, kompozitte selülozik fiberin etkisi araştırılmıştır. Kompozit örneklerinin termal davranışları, iletkenlikleri, mekanik özellikleri belirlenmiş ve üretilen kompozitler farklı açılardan özellikleriyle değerlendirilmiştir.

3.5. Analitik Yöntemler

Termogravimetrik Analiz – TGA

Bir malzemenin fiziksel özelliklerini sıcaklığın, zamanın veya akışkan gazın bir fonksiyonu olarak belirlemek için kullanılan termal analiz yöntemlerinden biri olan TGA'da maddenin kütlesi kontrollü bir atmosferde yapılan kontrollü sıcaklık programı ile zamana/sıcaklığa/gaz akışına bağlı olarak takip edilir. TGA bu çalışmada en fazla sayıda çalışılan analizdir. Konya Teknik Üniversitesinde yapılan TGA analizlerinde

Perkin Elmer Marka TGA4000 Model cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.2). Cihaz 1000°C'ye kadar sıcaklıkta çalışabilmekte olup, hassas sonuçlar için sıcaklık kontrolünü sağlayan kompakt bir seramik fırın ile tasarlanmıştır. Bu çalışma kapsamında üretilen MÇ örnekleri (K1-K6) ve piroliz sonucu ortaya çıkan, kok ürün, yağ ürün ve üretilen kompozitler için termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz esnasında ortamda oksijenin süpürülmesi için 20 mL/dk hızda azot gazı sürekli olarak cihaza verilmiştir. Katalizörler ve piroliz ürünleri için hedeflenen TGA sıcaklığı 900°C olarak belirlenmiştir. Kok ürünler ve katalizörler için ısıtma hızı 20°C/dk, yağ ürünler için ısıtma hızı 5°C/dk olarak uygulanmıştır. Bu ısıtma hızı değerleri Türk ekibin laboratuvarında ön denemeler ile belirlenmiş, Japon ortak ile yapılan çalışmalarda teyit edilerek iki ülke laboratuvarında da aynı değerler uygulanmıştır. Analize başlamadan önce azot gazı hızı ayarlanmış ve sisteme verilmiştir. Sonrasında cihaz çalıştırılarak TGA 4000 yazılım programı (Pyris Termal Analyses System) açılmıştır. Boş kapsülün darası alınmak üzere seramik fırın içerisindeki yerine yerleştirilmiştir. Darası alınan kapsül içerisine, genellikle 9-15 mg ağırlığında iyice öğütülmüş olan numune tartımları alınmıştır ve fırın içerisinde sıcaklığın korunması için soğutma sistemi analiz boyunca çalıştırılmıştır. Japonya'da yapılan laboratuvar çalışmalarında EXSTAR marka SII model TG/DTA kullanılmıştır (Şekil 3.2b).



(a)



(b)

Şekil 3.2. (a) Perkin Elmer Marka TGA4000 Model TGA cihazı (b) Japonya'daki EXSTAR marka SII model TG/DTA cihazı

Fourier Transform Infrared – FTIR Analizi

Piroliz koku, MÇ, piroliz yağı, PP ve OP'nin yapılarında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler edinebilmek FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Kızılötesi (infrared) ışık dizisinde $3600-1200 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığına, 'fonksiyonel gruplar bölgesi' denir. İkinci bölge parmak izi bölgesi olarak tanımlanan $1200-700 \text{ cm}^{-1}$

bölgesidir. Bu bölge, özellikle moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişikliklerini incelemekte kullanılır (Skoog vd., 1998). Molekülün yapısında ve bileşiminde meydana gelen küçük değişiklikler, bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin büyük ölçüde yer değiştirmesine neden olur.

Kok numunelerinin FTIR analizleri Japonya’da Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spektrometresinde yapılmıştır (Şekil 3.3). Piroлиз yağ ürünlerinin FTIR analizleri Türkiye’de hizmet alımı şeklinde yaptırılmıştır. FTIR analizlerinde numunelerin yapılarına ve fiziksel özelliklerine göre hem potasyum bromür (KBr) metodu hem de ATR metodu kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. KBr metodu için uygulanan numune hazırlama aşamaları Şekil 3.3’de gösterilmiştir.

Potasyum bromür (KBr) metodu piroliz koklarına, katalizörlere, PET, PP ve OP atıklarına uygulanmış olup, piroliz yağları için ATR yöntemi uygulanmıştır. ATR metodu için FTIR cihazının monolitik elmas kristal ID 7 modülü kullanılmıştır. ATR analizinde, ID 7 modülünün uç kısmı numuneye tamamen temas edecek şekilde ayarlandıktan sonra bilgisayar programında okuma gerçekleştirilmiştir

X-Işını Kırınım – XRD Analizi

XRD analiz yöntemi, optik mikroskopi yöntemleri ile belirlenmesi mümkün olmayan, kristal fazın, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması ile kristal yapı özelliklerin tanımlanması amacı ile kullanılmaktadır. Bu çalışmada Rigaku Marka SmartLab Model XRD cihazı (Şekil 3.4) kullanılarak, numunelerin fazları, fazların miktarları ve kristal boyutları hakkında bilgiler veren XRD paternleri alınmıştır. XRD karakterizasyonları hizmet alımı şeklinde Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde yaptırılmıştır. MÇ’ler ve kok numuneleri için ölçüm koşulları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. XRD cihazı çalışma koşulları

Özellik	Değeri
X-Işını	40 kV, 30 mA
Filtre	Cu_K-beta
Dedektör	D/teX Ultra 250
Tarama modu	Sürekli
Tarama hızı	3,0352 deg./dk
Basamak genişliği	0,0200 deg.
Tarama aralığı	10,0000-60,0000 deg.
Gelen aralık	0,500 mm
1 numaralı aralık alma	20,000 mm
2 numaralı aralık alma	20,000 mm

	<p>Kullanılan malzemeler: Potasyum bromür (KBr), havan, pelet oluşturmak için metal disk ve analizi yapılacak olan katı numune</p>
	<p>Potasyum bromür içerisindeki numune konsantrasyonu %0.2-%1 aralığında olmalıdır. Numune bu oranda eklenerek, KBr ile tam homojen bir karışım elde edecek şekilde karıştırılır.</p>
	<p>Metal disk 3 parçadan oluşmaktadır. En alt kısma daha uzun çıkıntıya sahip olan parça yerleştirilir. Onun üzerine ortası delikli olan parça yerleştirilir. Daha sonra iyice karıştırılan KBr-numune karışımından çok az miktarda ortadaki boşluğu dolduracak kadar eklenir ve spatül ile yanlarına taşan numuneler sıyrılır. En son aşama olarak ortasında daha kısa çıkıntıya sahip olan parça yerleştirilir ve 360 derece döndürülerek numunenin homojen bir şekilde iyice yayılması sağlanır.</p>
	<p>Elde edilen metal disk kollu pres cihazına yerleştirilir ve kol kısmı yukarı-aşağı hareket ettirilerek, metal disk içindeki numunenin iyice sıkıştırılıp, pelet haline gelmesi sağlanır.</p>
	<p>Pelet elde edildikten ve bilgisayarda program açıldıktan sonra, disk tutucu doğru bir şekilde FT-IR cihazına (ID 1 Transmission Modüle) yerleştirilir.</p> <p>Cihaza yerleştirildikten sonra bilgisayar programında okuması gerçekleştirilir.</p>
	<p>Tez kapsamında kullanılan Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR cihazı</p>

Şekil 3.3. Potasyum bromür (KBr) yöntemiyle numune hazırlama aşamaları



Şekil 3.4. Rigaku Marka SmartLab Model XRD cihazı

BET ile Yüzey alanı ölçümü

77°K’de azot gazının katı yüzeyin üzerine fiziksel adsorpsiyon-desorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek boyutunun belirlenmesine dayanan BET izotermi kullanılmıştır. Üretilen MÇlerin ve kok ürünlerin çok noktalı BET analizleri, Quantachrome marka, Autosorb iQ Station 2 model cihaz (Şekil 3.5) ile Çizelge 3.4’de verilen ölçüm koşullarında yapılmıştır. BET karakterizasyonları hizmet alımı şeklinde Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde yaptırılmıştır.



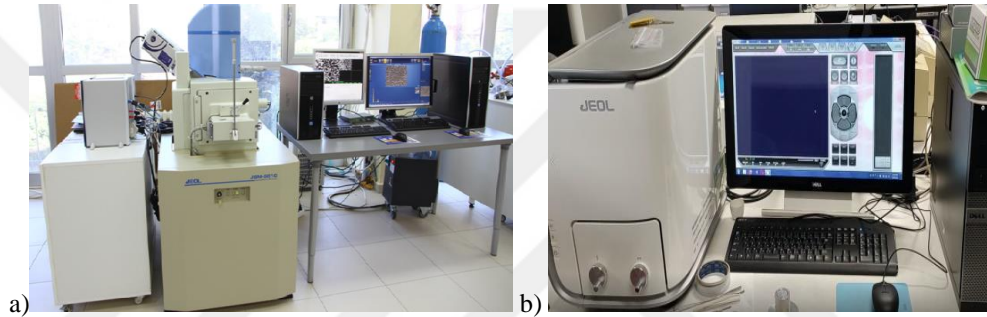
Şekil 3.5. Quantachrome marka, Autosorb iQ Station 2 model BET cihazı

Çizelge 3.4. BET analizi çalışma koşulları

Çıkış gaz süresi	8 sa
Çıkış gaz sıcaklığı	350°C
Yıkama Sıcaklığı	77,35°K
Analiz gazı	Azot
Analiz yöntemi	Standart
Soğuk bölge, V	1,3815 cc
Sıcak bölge, V	9,31631 cc
Hücre tipi	6 mm w/o rod

Taramalı Elektron Mikroskobu – SEM Görüntüleme

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunelerin topografi, morfoloji, şekil, boyut ve kristallografik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Analiz esnasında, ikincil elektron görüntü (SEI) ve geri yansıyan elektron görüntü dedektörleri sayesinde yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmesi sağlanmaktadır. Bu çalışmada SEM görüntüleme işlemlerinin Türkiye’de yapılan kısmı Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde JEOL marka, JSM-6610 model cihazda yapılmıştır (Şekil 3.6). SEM analizi, 15 kV ivme voltajında, SEI sinyalde, standart filament akım ve prob akım koşullarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. (a)Türkiye’de ve (b) Japonya’da görüntüleme yapılan Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları

Ayrıca bazı MÇ, kok ve kompozitlerin SEM-EDS analizleri Japonya’da yapılmıştır. Bu cihaz JEOL marka, JCM-6000 model taramalı elektron mikroskobudur (Şekil 3.6b). Bu cihazda da 15 kV ivme voltajında ve SEI sinyalde çalışılmıştır. EDS çekimi yapılırken filament akımı ve prob akımı standart değerden yüksek (high) değere çıkarılmıştır.

Katı Madde, Kül ve Nem Tayini

OP’nin içerisindeki toplam katı madde (TKM) ve uçucu katıların (UKM) tayini sırasıyla SM 2540 B ve SM 2540 E metoduna göre yapılmıştır (APHA, 2012). TKM analizi için öncelikle sabit tartıma getirilmiş kroze içerisine belli bir miktar OP eklenerek tartım alınmıştır. Tartımı alınan numune daha sonra etüvde 103-105°C sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra etüvden çıkarılarak desikatörde soğuması için bekletilmiştir. Soğuduktan sonra tekrar tartımı alınarak gravimetrik olarak hesaplanmıştır. UKM analizinde ise TKM analizinde 103-105°C sıcaklıkta

bekletildikten sonra elde edilen kalıntı 550°C sıcaklıktaki kül fırınında sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma gelen numuneler soğuması için desikatörde bekletildikten sonra tartımı alınarak ağırlık kaybı hesaplanmıştır. Kül fırınında nem ve kül içeriği bulunabilirken nem içeriği aynı zamanda TGA ile de belirlenmiştir (D3173-85 ve D3174-82 ASTM standartları).

Üretilen MÇ'lerin ve piroliz sonucu ortaya çıkan kok ürününün nem içeriğini öğrenmek amacı ile nem tayini Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında uygulanmıştır. Darası alınmış kapsül üzerine numune konularak, hassas terazide tartım işlemi yapılmıştır. Önceden 105°C'ye ayarlanmış etüv içerisine tartımları alınan numuneler konulmuştur ve 2 saat bekleme sonunda, yarım saat desikatörde soğuması için bekletilmiştir. Desikatörden alınan numuneler hassas terazide tekrar tartılmıştır. Bu işlem sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanmıştır.

Aynı numunelerin kül içeriğini öğrenmek amacı ile kül analizi Heraeus marka piroMET model kül fırınında Konya Teknik Üniversitesinde uygulanmıştır. Boş krozeler, 2 saat boyunca 750°C'de ısıtılmış fırında tutulmuştur ve yarım saat desikatörde soğumaları için bekletilmiştir. Desikatörden çıkarılan krozelerin, hassas terazide darası alınmış, içerisine numunelerden yaklaşık 1 gram konulmuştur. 750°C'de 2 saat boyunca yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kül fırınından alınan krozeler soğumaları için yarım saat desikatörde bekletilmiştir. Desikatörden çıkarılan krozeler hassas terazide tartılmıştır. Krozelerin darası son tartımlardan çıkarıldığında kalan değer ile başlangıçtaki numune tartımı arasındaki farkın başlangıç değerine bölünmesiyle nem/kül yüzdeleri hesaplanmıştır.

Isıl Değer Analizi

Piroliz kok ve yağ fraksiyonları ile MÇ'lerin ısıl değerlerini ölçmek için Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Leco marka AC-350 model kalorimetre cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7). Bu yöntem yaklaşık 1 gram numunenin bir kalorimetre bombası içinde, basınç altında, oksijen ile sabit hacimde yakılması ve oluşan ısının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Kalorimetre kabı içerisinde, paslanmaz çelik bir kap daha bulunmaktadır ve bu kabın içerisinde belirli miktarda su bulunmaktadır. İçerisinde bombanın bulunduğu bu kap bir karıştırıcıya sahiptir ve suyun sıcaklık değişimi çok hassas bir termometre ile kontrol edilmektedir. Numune kuvars kroze içerisinde kalorimetre bombası içerisinde içine elektrik akımının verildiği bir sisteme yerleştirilmiştir. Kalorimetre bombası içerisindeki hava boşaltılıp,

15-20 atm basınçta O₂ gazı basılmıştır. Uygulamaya hazır hale gelmiş olan bomba kaptaki su seviyesinin tamamen altında kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Karıştırıcı aktifleştirilerek sıcaklığın sabitlendiği ana kadar beklenip elektrik verilmesiyle sistem ateşlenmiş, böylece termometrede yükselen sıcaklık sabitlenene kadar beklenerek tüm sistemdeki ölçüm değeri belirlenmiştir.



Şekil 3.7. Leco Marka AC-350 Model Kalorimetre Cihazı

İnorganik madde içeriği

OP içerisindeki inorganik maddeler mikrodalga ön işleminden sonra Thermo Fisher Scientific 6000 serisi ICP-OES cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Mikrodalgada ön işlemi için EPA 3051 A yöntemi kullanılmıştır. Bu yönteme göre ilk olarak OP numuneleri mikrodalga işleminden önce nemin uzaklaştırılması için kurutma fırınında 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra OP örnekleri mermer havanda ezilerek tanecik boyutları küçültülmüştür. 0,5 gram OP mikrodalga tüplerine alınarak üzerine 9 mL HNO₃ ve 3 mL HCl eklenmiştir. Mikrodalga yakma sisteminin sıcaklığı ve süresi sırasıyla 180°C ve 30 dakika olarak ayarlanmıştır (EPA, 2007). Mikrodalga ön işleminden sonra tüplerin kapakları dikkatlice açılarak, karışım hacmi distile su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Son olarak mikrodalga tüplerdeki karışım 0,45 µm membran filtre ile süzülerek, elde edilen süzüntü suyu ICP-OES cihazı ile analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan ICP-OES cihazında ölçüm süresi 1 dakika iken dalga boyu aralığı 160-900 nm arasındadır. Ayrıca argon dakikada 0,5 L debi ile taşıyıcı gaz olarak kullanılmakta ve basınç 6 bar olarak düzenlenmektedir (EPA, 1994).

Elementel Analiz

Örneklerin elementel analizi için LECO/TruSpec Micro cihazı kullanılmıştır. C, H, N ve S fraksiyonları, numunelerin saf oksijen ortamında 950-1300°C sıcaklıkta yanmasıyla belirlenmiştir. Yanma sonucunda karbon, CO₂, H₂O, N₂ ve kükürt SO₂ gazlarına dönüştürülerek, bu gazlara göre numunedeki C, H, N, S yüzdesi belirlenmiştir.

Asidite Analizi

Asit değeri, numune içindeki serbest asidi nötralize etmek için gerekli olan potasyum hidroksit miktarıdır. Üretilen MÇ malzemelerin ve piroliz katı ürünlerinin asit değeri ölçümü için numune üzerine çözücü olarak hacimce 1:1 oranında hazırlanan izopropil alkol-toluen karışımı ve İzopropil alkol ile hazırlanan %1'lik fenolftalein çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra örnek %0,1 N KOH çözeltisi ile pembe renk elde edilinceye kadar titre edilmiştir. Asit değeri formül (3.1) ile hesaplanmıştır (Boz ve Kara, 2009; Kaşıkçı, 2009).

$$\text{Asit Değeri (mmol/g)} = (A-B)N/W \quad (3.1)$$

A: Titrasyonda kullanılan standart alkalinin hacmi (mL)

B: Şahitin titrasyonunda kullanılan standart alkalinin hacmi (mL)

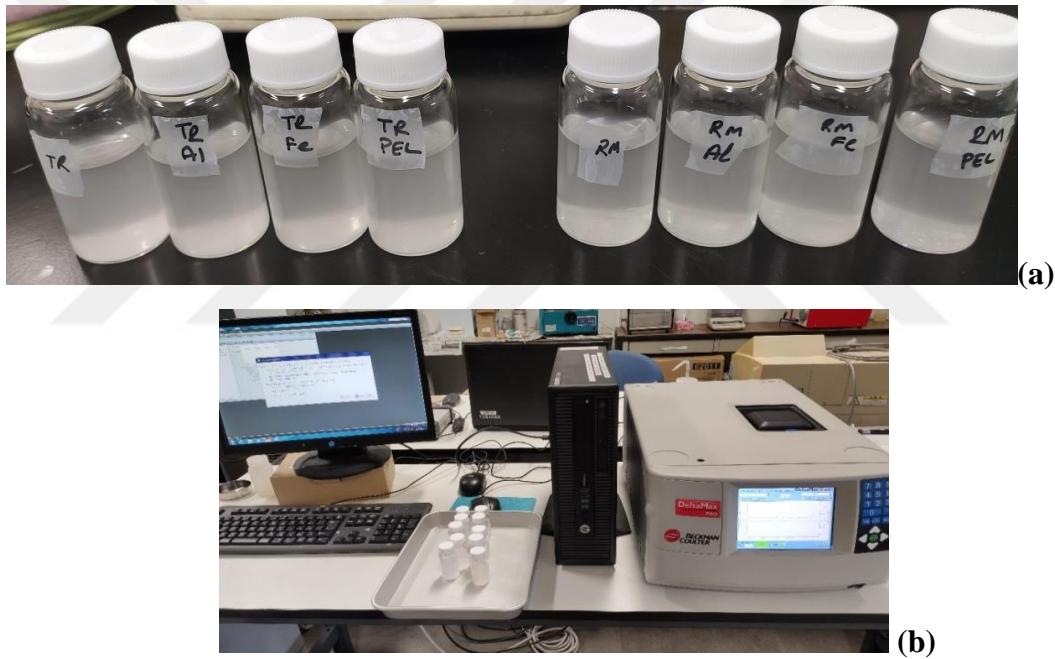
N: Standart alkalinin normalitesi

W: Örneğin miktarı (g)

Parçacık Boyutu Analizi – DLS

Kompozit hazırlarken kompoziti oluşturan malzemelerin tanecik boyutu önemli olduğu için, Türk ekip tarafından mermer işleme atıksuyundan elde edilen MÇ'lere (K1-K6) Japonya'da parçacık boyut analizi (DLS) yapılmıştır. Parçacık boyutu analizinden önce 10 mg MÇ tozu üzerine 20 mL distile su eklenerek, konsantrasyonu 0,5 mg/mL olan süspansiyonlar elde edilmiştir. DLS ölçümlerinin ilk denemelerinde, Japon ekibin önceki deneyimlerinden yola çıkarak öncelikle elde edilen su-MÇ karışımlarına 50 Watt gücündeki homojenizatörde 30 saniye ön işlem uygulanıp, daha sonra parçacık boyutu analizi yapılmıştır. Fakat, bu ön işlem sonrasında uygulanan DLS testleri sonucunda, tüm numunelerin parçacık boyutları birbirine oldukça yakın değerlerde okunmuştur. Bu durumun MÇlerin koagülasyon-flokülasyon prosesi ile elde edildikleri için daha zayıf bağlara sahip olmalarının yanı sıra öğütülmüş olmalarından dolayı homojenizatör işleminin daha kolay bir şekilde parçacıkları aynı boyuta

getirmesinden kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Bu ön işlem sonrasında elde edilen DLS analizlerinin sonuçları yorumlanabilir bir bulgu vermediği için, parçacık boyutu analizinden önce numuneler sadece 0,5 mg/mL konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanıp (Şekil 3.8a), elle iyice çalkalandıktan sonra DLS analizi gerçekleştirilmiştir. Analizde parçacıkların tane boyutlarının ölçümü Mie Teorisine dayanır. Bu teori tane boyutu etrafındaki ışığın hem kırılmasını hem de geçirgenliğini dikkate alır. Tez kapsamında, parçacık boyutu analizi Japonya’da Türk ekip tarafından Beckman Coulter marka Delsa Max Pro model DLS cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.8b). Cihazın parçacık boyutu ölçüm aralığı 0,4-10000 nm’dir. Ölçüm için gerekli olan minimum numune hacmi 45 µL, sıcaklık aralığı 4°C-70°C’dir. Deney süresi çok uzun olmamakla birlikte en kısa ölçüm süresi 1 saniyedir.



Şekil 3.8. (a). DLS analizi için hazırlanan 0,5 mg/mL MÇ numuneleri (b) Delsa Max Pro model parçacık boyutu ölçüm cihazı

GC-MS/FID kalitatif ve GC-MS kantitatif analizleri

Piroliz gazlarının ve yağlarının içerisindeki organik bileşenleri öncelikle kalitatif olarak analiz etmek için SHIMADZU marka GC-MS/FID kullanılmıştır. Analizler Konya Gıda ve Tarım Üniversitesi-SARGEM laboratuvarlarında yapılmıştır.

Organik yapılar n-hekzan (Merck:1.04391 n-hexane for chromatography) kullanılarak ekstrakte edildikten sonra cihaza enjekte edilmiştir. Piroliz gazlarının ekstraksiyon işlemi Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için, piroliz gazları

her bir deney süresince gazometrede toplanmış, deney bitiminde gazometrenin piroliz düzeneği ile bağlantısı kesildikten sonra bir vakum pompası yardımıyla içerisinde 0,5 gram toz aktif karbon (Merck:1.02183) bulunan aktif karbon tüplerinden geçirilip, aktif karbonla tutulmuştur (Abiko, 2015). Bu aktif karbon tüpleri daha sonra 10 mL n-hekzan ile yıkanıp, elde edilen ekstraktlar SHIMADZU GC-MS/FID ile analiz edilmiştir. Piroliz yağları GC-MS/FID kolonuna verilmeden önce n-hekzanla ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi için hacmi ölçülmüş yağlar ayırma hunilerine konulup, üzerlerine 10 mL n-hekzan eklenerek iyice çalkalanmış ve sonra ekstraktlar ayırma hunisinin alt kısmından toplanarak GC-MS/FID ile analiz edilmiştir. İlaveten, piroliz akışkan fazlarında benzen-toluen-etilbenzen-ksilen (BTEX) grubunun kantitatif analizi yapılmıştır. ODTÜ-PAL laboratuvarlarından hizmet alımı şeklinde yaptırılan bu analizlerde SHIMADZU marka GC-MS QP2020 cihazı kullanılmıştır. Her iki GC analizinde uygulanan metot ve program detayları Çizelge 3.5'te sunulmuştur.



Şekil 3.9. Piroliz gazları ekstraksiyon işlemi

Kalitatif analizlerde GC-MS/FID cihazında Restek marka Rxi-5 Sil MS (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) kolonu kullanılmıştır. Numune girişi split oranı 10 olarak ayarlanmıştır ve sistemde taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Kolondaki akış basıncı kontrol edilmiş olup (90 kPa), kolondaki toplam akış 8,3 mL/dk, kolon akışı ise 0,48 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kolondaki lineer hız 13,7 cm/sn'dir. Ekstraktların analizinde ilk önce GC kolonuna 1 μ L numune 250°C sıcaklığında enjekte edilmiştir. GC kolonun ısıtma programı şu şekilde ayarlanmıştır: Başlangıç sıcaklığı 40°C, bu sıcaklıkta bekletme süresi 2 dakika, sıcaklığın 40°C'den 240°C'ye çıkarılması için ısıtma hızı 4°C/dk, 240°C'de bekletilme süresi 5 dakikadır. GC kolonundan sonra numune paralel sinyal çıkışlı FID ve MS dedektörleri vasıtasıyla analiz edilmiştir.

Kantitatif analizler de aynı yaklaşımla ve GC-MS QP2020 ile Çizelge 3.5'teki metotla yapılmıştır.

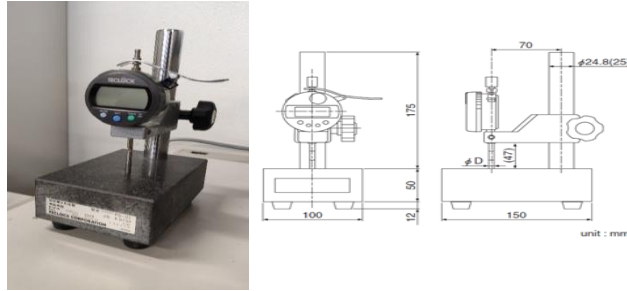
Çizelge 3.5. Akışkan fazların kalitatif ve kantitatif analizlerinde uygulanan GC-MS metotları

GC-MS/FID Kalitatif analiz metodu			GC-MS Kantitatif analiz metodu			
Cihaz	SHIMADZU GC-MS/FID		Shimadzu GC-MS-QP2020			
Kolon (uzunluk x iç çap x kalınlık)	Restek Rxi-5 Sil MS (30m x 0,25mm x 0,25 µm)		RTX-624 (60m x 0,25 mm x 1,40 µm)			
Kolon akış	0,48 mL/dk		1,71 mL/dk			
Taşıyıcı gaz	Helium		Helium			
Enjeksiyon modu	split 10/1		split 100:1			
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C		200 °C			
Kolon ısıtma programı	Hız (°C/dk)	T (°C)	Bekletme (dk)	Hız (°C/dk)	T (°C)	Bekletme (dk)
	-	40	2	-	45	3
	4	240	5	8	90	4
				6	220	5
Kolon çıkışı	paralel sinyal çıkışlı FID ve MS dedektörleri					
İyon kaynak sıcaklık			200 °C			
interfaz sıcaklık			220 °C			
Kromatogram				Bileşik	İyon m/z	Pik(dk)
				Benzene	78	10,8
				Toluene	91	15,4
				Ethylbenzene	91	19,5
				o,p-Xylene	91	19,8
			m Xylene	91	20,9	

Kompozit Kalınlık Ölçümü

Hazırlanan kompozit numunelerinin kalınlıkları çekme analizinde kullanılacağı için Teclock PG-01 cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.10). Bu cihaz JIS K 6250'de standartlaştırılmış kalınlığı ölçmek için tasarlanmış kalınlık ölçüm cihazıdır. Cihazın ölçüm mekanizması oldukça basittir. Öncelikle numune cihazın üzerine konularak kalınlık ölçümünün sıfırlanması gerçekleştirilir. Kalınlık ayarının sıfırlandığından emin olduktan sonra, cihazın üzerinde bulunan hareketli kol yukarı hareket ettirilir, probun yukarı kalkması sağlanır ve kalınlık ölçümü yapılacak numune probun altına yerleştirilir. Daha sonra prop numunenin üzerine degecek şekilde tekrar hareket ettirilir ve cihazın ekranında yazan ölçü kaydedilir. Numuneyle temas eden probun çapı 5 mm'dir (Şekil 3.10). Tez kapsamında, hazırlanan kompozit numunelerinin kalınlık

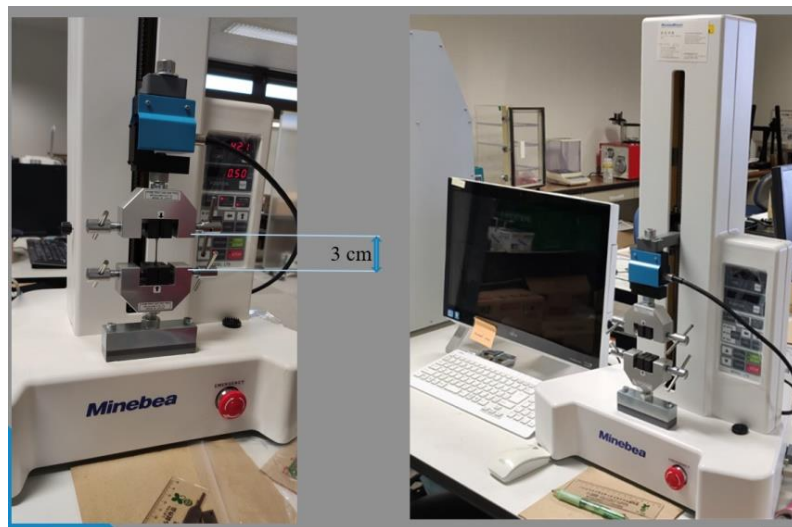
ölçümleri 3 farklı noktadan yapılmış, bu değerlerin ortalamaları çekme testinde kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Teclock PG-01 numune kalınlık ölçüm cihazı

Çekme Dayanımı Testi

Çekme testi belirlenen standartlara göre hazırlanan numunelerin koparılanaya kadar çeneler yardımıyla çekilerek dayanımlarının ölçülmesi esasına dayanır. Çekme cihazlarında temel olarak ölçümü yapılacak numunenin bağlandığı ve aşağı-yukarı hareket edebilen iki çene ve bu çenelerin hareketini sağlayan üniteler mevcuttur. Tez kapsamında, üretilen ‘dumble’ şekilli 0,5 mm kalınlıktaki kompozit numunelerin çekme dayanımı (MPa), elastisite modülü (GPa), kopma gerilmesi ve birim uzama değerleri Minebea Mitsumi (Load test standard: 1kNB-S100) marka çekme-basma test cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.11). Kullanılan cihazın özellikleri Çizelge 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.11. Minebea Mitsumi çekme-basma test cihazı

Çizelge 3.6. Minebea Mitsumi çekme-basma test cihazı özellikleri

Cihaz özellikleri	Değer
Maksimum test kuvveti	1 kN
Hareketli çeneler arası dikey yönde mesafe	2 -31 cm
Standart test hızı	10,20,30,50,75,100 mm/dk
Geri dönüş hızı	Test hızında veya hızlı dönüş ayarında
Güç tüketimi	300 W
Hız doğruluğu	Hız ayarı $\pm\%3$

Üretilen kompozit numunelerin çekme testi için öncelikle test cihazının çeneleri arasındaki boşluk kompozit numunelerin uzunluğuna göre ayarlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin uzunluğu 7 cm, çekme cihazındaki çenelerin her birinin uzunluğu 2 cm olduğu için çeneler arasındaki mesafe de 3 cm olarak ayarlanmıştır. Daha sonra, kompozit numuneler çekme cihazına dikey bir şekilde yerleştirilmiş (Şekil 3.11) ve test kuvveti 1 kN, çekme hızı 10 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Cihazın numuneyi çekme yönü de “aşağı-yukarı” olarak ayarlandıktan sonra deney başlatılarak, üstteki çenenin belirlenen hızda numunede kırılma meydana gelene kadar yukarı doğru hareket etmesi ve numunenin kırılması beklenmiştir.

Test sırasında kompozitlerdeki uzama ekstansometre kullanılarak ölçülmüştür. Test sırasında malzemenin boyunda meydana gelen en yüksek yüzde plastik uzama oranı olarak tanımlanır. Malzemenin boyunda meydana gelen uzamanın hesaplanması için çekme deneyine tabi tutulan numunenin kopan kısımları bir araya getirilerek son boyu ölçülür ve boyda meydana gelen uzama Eşitlik (3.2) ile hesaplanır:

$$\Delta L = L_k - L_0; \quad L_k: \text{Numunenin kırılma anındaki uzunluğu (cm)}, \quad (3.2)$$

$$L_0: \text{Numunenin ilk ölçü uzunluğunu (cm).}$$

Malzemenin süneklilik oranını öğrenebilmek için ise kopma uzaması Eşitlik (3.3) ile hesaplanır:

$$KU(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Çekme dayanımı kırılma anına kadar malzemeye uygulanmış olan en büyük kuvvete denir. Çekme gerilmesi ise bir malzemenin kopuncaya veya kırılıncaya kadar

dayanabileceği en yüksek gerilme olarak ifade edilir. Çekme gerilmesi, çekme diyagramındaki en yüksek gerilme değeridir ve Eşitlik (3.4) ile hesaplanır:

$$\sigma_{\zeta} = \frac{P_{\max}}{A_0} ; \quad \sigma_{\zeta}: \text{Çekme dayanımı (MPa)}, \quad (3.4)$$

P_{\max} : Uygulanan maksimum kuvvet (N),
 A_0 : Numunenin kesit alanı (mm²).

Kompozitlerin dayanımının göstergesi olan bir diğer ölçü ise elastisite modülüdür (Young modülü). Bu ölçü bir malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Elastisite modülü birim gerilme ile birim şekil değiştirmenin birbirine bölümü ile hesaplanır (Eşitlik 3.5):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} ; \quad E: \text{Elastisite modülü (N/mm}^2 \text{ veya MPa)} \quad (3.5)$$

σ : Normal gerilme (N/mm),
 ε : Birim uzama (mm).

Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Kompozitlerin iletkenlik ölçümleri 1-10 V aralığında 4 nokta prob tekniği ile çalışan FPP-470 marka elektrometre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.12). Bütün ölçümler oda sıcaklığında yapılmış ve her bir örnek için dört ölçümün ortalaması alınmıştır. Elektriksel iletkenlik analizi için kür işlemi tamamlanmış ve kesit kalınlığı bilinen kompozit numunesi, önce metanol daha sonra da hekzan ile temizlenerek, elektriksel iletkenlik ölçüm cihazına yerleştirilmiş ve kompozitin farklı noktalarından S/cm biriminde iletkenlik ölçümü yapılarak ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır.



Şekil 3.12. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı

3.6. Karbon Ayak izi Hesaplamaları

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaların çıktılarından düşük karbonlu materyal geri dönüşümü (az kaynak tüketen, az enerji ve fosil yakıt tüketen, karbon salınımı az olan üretim) ve sürdürülebilirliği son bölümde tartışılmıştır.

Karbon ayak izi hesaplamaları atıkların taşınması ve atıkların piroliz edilmesi aşamalarından meydana gelen karbon emisyonları üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda Hükûmetler arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) kılavuzlarından faydalanılmıştır.

- Ulaştırmadan kaynaklanan karbon ayak izi hesaplamalarında IPCC kılavuzunda önerilen Tier-1 yaklaşımı kullanılmıştır (IPCC, 2006).

Hesaplamalar şu şekildedir:

$$\text{Enerji Tüketimi (TJ)} = \text{Toplam Yakıt Tüketimi (t)} \times \text{Dönüşüm Faktörü (TJ/kt)} \times 10^{-3}$$

$$\text{Karbon İçeriği (tC)} = \text{Karbon Emisyon Faktörü (tC/TJ)} \times \text{Enerji Tüketimi (TJ)}$$

$$\text{Karbon İçeriği (GgC)} = \text{Karbon İçeriği (tC)} \times 10^{-3}$$

$$\text{CO}_2 \text{ Emisyonu (Gg CO}_2) = \text{Karbon İçeriği (GgC)} \times 44/12$$

- Piroliz işlemindeki elektrik tüketiminden kaynaklanan karbon ayak izi hesaplamalarında da Tier-1 yaklaşımı kullanılmıştır (IPCC, 2006).

Elektrik tüketiminden kaynaklanan karbon ayak izi:

$$\text{Karbon Emisyonu (tCO}_2) = 1 \text{ kWh Elektrik Üretimi Sonucu Oluşan CO}_2 \text{ (ton/kwh)} \times \text{Elektrik Tüketimi}$$

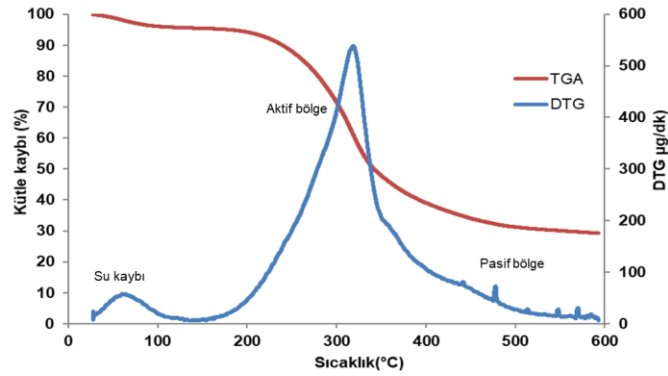
Atıkların piroliz aşamasında meydana gelen karbon ayak izi hesaplamaları bu tezin piroliz çalışmalarının gerçekleştirildiği laboratuvar ölçekli piroliz sistemi ve tezin endüstriyel ölçekli olarak gerçekleştirilmesi durumu için seçilen bir endüstriyel ölçekli piroliz sistemi (Huayın Group-HY2200x5500 model 5 ton kapasiteli piroliz sistemi) üzerinden gerçekleştirilmiştir. Her iki durum da karbon ayak izi açısından karşılaştırılmıştır.

Tier-1 diğer yaklaşımlara kıyasla daha genel bir yaklaşımdır ve ayrıntılı karbon ayak izi hesaplarından ziyade ana hat hesaplaması için daha çok tercih edilmektedir. Bu çalışmanın hedef bulgularını ortaya koymada bu yaklaşım ile aynı koşullarda farklı alternatiflerin genel karbon ayak izinin belirlenmesi kıyaslama için yeterli olduğundan bu metot tercih edilmiştir.

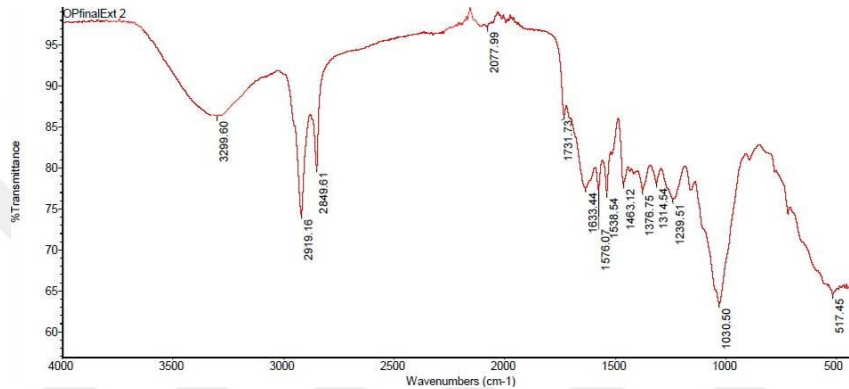
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. OP Lignoselülozik Biyokütlenin Karakterizasyonu

Katalitik piroliz denemelerinde ve kompozitlerde kullanılacak OP örneğinin 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen termogramı Şekil 4.1’de, FTIR spektrumu Şekil 4.2’de görülmektedir. Pirinanın kütle kaybı başlangıçta düşük sıcaklıklarda düşük iken, yüksek sıcaklıklarda artış göstererek 600°C sıcaklıkta yaklaşık %70 kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kaybı bulgusu literatürdeki diğer çalışmalarla da benzerlik göstermiştir (Ghouma vd., 2017, Bennini vd., 2019). Sıcaklıkla artan kütle kayıpları uçucu maddeler ve katran açığa çıkmasına neden olan kimyasal reaksiyonlarla ilişkilendirilebilir. Pirinanın DTG grafiği su kaybı, aktif ve pasif olmak üzere 3 farklı bölgede değerlendirilebilir. Kütle kaybının gerçekleştiği birinci bölge pirinanın kuruma aşamasıdır ve pirinanın içerisindeki suyun kaybı oda sıcaklığından başlayıp yaklaşık 177°C’ye kadar devam etmiştir (Şekil 4.1). Pirina termogramındaki aktif bölge 177°C-380°C sıcaklık arasında yer almaktadır. Bu bölge piroliz işleminin en önemli kısımlarından biridir ve pirina yapısına bağlı bozunmadan kaynaklı uçucu maddelerin çoğunluğu bu bölgede oluşmaktadır. Aktif bölgedeki bu bozunum pirinadaki hemiselüloz ve selülozdan kaynaklanmaktadır. Hemiselüloz daha düşük sıcaklıklarda (157-357°C) hafif molekül ağırlığına sahip uçucu maddelerin salınımıyla bozunmaya başlarken, selüloz 240-390°C aralığında bozunmaktadır (Al bkoor Alrawashdeh vd., 2017, Ghouma vd., 2017). Hemiselüloz ve selüloz için parçalanma sıcaklık aralıklarına bakıldığında, Şekil 4.1’deki aktif bölgedeki parçalanmanın pirinanın yapısındaki hemiselüloz ve selülozdan kaynaklandığı belirtilebilir. Pirinada en fazla bozunmanın görüldüğü sıcaklık aralığı (250-350°C) hem hemiselüloz ve hem de selülozun parçalanma sıcaklık aralığını kapsadığından dolayı, DTG piklerinde üst üste bir çakışma gözlemlenmiştir ve pikler ayrı ayrı tanımlanamamıştır. Pirinanın yapısındaki ligninin bozunması çok daha geniş bir sıcaklık aralığını (300-600°C) kapsamaktadır. (Al bkoor Alrawashdeh vd., 2017). Bu sebeple, lignin parçalanması pirina termogramında çoğunlukla pasif bölgede gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Kurutulup öğütülmüş OP örneği TG/DTG verisi



Şekil 4.2. Kurutulup öğütülmüş OP örneği FTIR spektrumu

OP FTIR spektrumu incelendiğinde, piklerin genel olarak 1731-517 ve 2849-3299 cm^{-1} dalga sayıları arasında yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 4.2). Pirinanın FTIR spektrumunda alkana ait C-H gerilmesi 2919 ve 2849 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. 3299 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen O-H gerilme titreşimleri, pirina yapısındaki selüloz ve hemiselüloz hidroksil gruplarının yanı sıra ligninin fenolik ve alifatik hidroksil gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. 1633 cm^{-1} 'de doymamış keton grubu, aromatik C=C veya alken, 1576 cm^{-1} 'de C=C bağına, 1538 cm^{-1} 'de N-O, bant 1463 ve alkana, 1390-1310 cm^{-1} aralığındaki 1376 cm^{-1} 'de fenol O-H bağına ait bantlar tespit edilmiştir. Calero vd. (2013) tarafından lignin yapısında bulunan esterler ise 1520-1540 cm^{-1} dalga sayıları arasında rapor edilmiştir. 1731 cm^{-1} ve 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki 1239 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} gibi pikler esterlerden, (Şekil 4.2), pirinanın 1160-1000 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki pikler ise polisakkaritlerdeki C-O-C ve O-H titreşimlerinden veya C-N bağından kaynaklanabilir (Rizzi vd., 2017).

Çalışma kapsamında kullanılan OP'nin karakteristik özellikleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur. OP zeytinin sıkımı sonucunda elde edilen posa olduğu için yağın yanısıra

içerisinde su da bulundurmaktadır. Fakat OP'nin nem miktarı sıkım metoduna göre değişiklik göstermektedir. Çalışma kapsamında OP'nin temin edildiği Ernar San.Tic.Ltd.Şti (Mersin-Erdemli) zeytinyağı üretim fabrikasında 2 fazlı zeytin sıkımı olduğu için OP'nin nem miktarı literatür aralığı ile kıyaslandığında yüksektir (Çizelge 4.1). Fakat Türkiye'de 2 fazlı zeytin sıkımı yapılan tesislerde açığa çıkan OP'lerin nem yüzleri %60-75 aralığındadır (TÜBİTAK, 2015). OP içerisindeki bu nemin katalitik pirolizde ısının daha homojen dağılması, katalizör-OP karışımının daha iyi olması gibi çeşitli avantajları vardır. OP'nin pH değeri yapısında bulunan bileşenlerden kaynaklı (fenoller, yağ asitleri gibi) orta asidik pH değerindedir (Gianico vd, 2013).

Çizelge 4.1. OP karakteristik özellikleri

Parametreler	Çalışma kapsamında kullanılan OP	OP literatür (Morillo vd., 2009; TÜBİTAK, 2015 Al-Addous vd.,2017)
Nem (%)	65,0	9,6-71,4
Kül (%)	4,2	-
pH	5,1	4,9-6,8
TKM (%)	54,0	57,0-90,0
UKM (%)	89,0*TKM	55,0-88,0
K (mg kg ⁻¹)	17137,5	6300,0-29000,0
Ca (mg kg ⁻¹)	7250,0	2300,0-12000,0
P (mg kg ⁻¹)	1561,0	300,0-1500,0
Mg (mg kg ⁻¹)	1656,5	500,0-1700,0
Fe (mg kg ⁻¹)	469,9	526,0-2600,0
Na (mg kg ⁻¹)	580,0	200,0-1000,0
Al (mg kg ⁻¹)	311,1	18,9-273,5
Sn (mg kg ⁻¹)	155,3	-
Cu (mg kg ⁻¹)	31,2	-
Zn (mg kg ⁻¹)	22,1	10,0-27,0
Mn (mg kg ⁻¹)	20,5	13,0-67,0
Ti (mg kg ⁻¹)	15,8	-
Se (mg kg ⁻¹)	13,8	-
Ba (mg kg ⁻¹)	5,4	0,28-5,7
Ce (mg kg ⁻¹)	2,6	-
Cr (mg kg ⁻¹)	2,1	-
Ni (mg kg ⁻¹)	2,7	-
B (mg kg ⁻¹)	1,7	-
Mo (mg kg ⁻¹)	0,8	-
Pb (mg kg ⁻¹)	0,6	-
Ag (mg kg ⁻¹)	0,6	-
Li (mg kg ⁻¹)	0,5	-
Hg (mg kg ⁻¹)	0,3	-
Co (mg kg ⁻¹)	0,2	-
Cd (mg kg ⁻¹)	<0,1	-
Sb (mg kg ⁻¹)	<0,1	-
Σİnorganik (mg kg⁻¹)	29242,3	-

OP'nin katı madde oranı oldukça yüksektir (Çizelge 4.1). OP içerisinde toplam katı madde (TKM) yüzdesi 54 iken, uçucu katı madde (UKM) TKM'nin %89'dur. Literatürde OP'nin katı madde içeriği için geniş bir aralık mevcuttur. Bu durum OP içerisindeki katı madde yüzdelerinin zeytinyağı üretimi yapılan ülkelerin ve/veya bölgelerin yağmur miktarına ve ortalama sıcaklıklarına bağlı olarak değişkenlik göstermesi ile açıklanabilir (Al-Addous vd., 2017). Çalışmada kullanılan OP biyokütlesinde UKM değeri yüksektir fakat bu değer literatürdeki diğer lignoselülozik tarımsal atıkların UKM değeriyle (%70-%80TKM aralığında) (Bennini vd., 2019) ve OP'nin literatürdeki UKM değerleriyle kıyaslandığında uygun bir değerdir. OP'nin kül değeri ise TKM ve UKM ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. OP yapısında C ve O oranları oldukça yüksektir ve elementel olarak OP yapısının yaklaşık %90'ını bu iki element oluşturmaktadır (Bennini vd., 2019). Bu durum OP'nin düşük oranda kül yüzdesine sahip olmasını açıklar niteliktedir.

OP inorganik elementler açısından çok zengin bir lignoselülozik biyokütledir. Zeytin meyvesinin yüksek besinsel değeri ve yüksek inorganik madde içeriğinden dolayı OP'nin yapısında da çok çeşitli inorganik elementler farklı miktarlarda bulunmaktadır (Çizelge 4.1). OP'nin inorganik element içeriği mikrodalga önışleminin ardından ICP-OES cihazı ile analiz edilmesi sonucunda belirlenmiştir. OP içerisinde bulunan makro inorganik elementler sırasıyla K, Ca, Mg, P, Na, Fe, Al, Sn'dir. Mikro inorganik elementler ise Cu, Zn, Mn, Ti, Se, Ba, Ce, Cr, Ni, B, Mo, Pb, Ag, Li, Hg, Co, Cd ve Sb'dir (Çizelge 4.1). Çalışmada kullanılan OP'nin içerisinde bulunan makro ve mikro inorganikler literatürdeki aralık değerlerini destekleyici şekildedir. OP'nin içeriğinde makro inorganikler kadar fazla miktarda olmasa da Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb gibi ağır metaller de mevcuttur. Karataslı'nın (2018) yapmış olduğu çalışmada, Türkiye'de Akdeniz bölgesinde yetiştirilen zeytin türlerinde bu ağır metaller saptanmıştır, fakat çalışmada zeytinlerde gözlenen bu ağır metallerin insan sağlığını etkileyecek ölçüde olmadığı belirtilmiştir. Çalışma kapsamında OP numuneleri Mersin ilinden temin edildiği için OP içerisinde de bu ağır metallere çok düşük oranlarda da olsa rastlanmıştır.

Zeytin meyvesinin sağlıklı bir şekilde yetişmesi için toprakta bulunması gereken inorganik elementlerin başında K, P, Ca ve Mg gelmektedir. Bu inorganik elementlerin noksanlığında zeytin bitkisinin yapraklarında dökülme, sararma, meyve boyutlarında küçülme, filizlerdeki büyümenin durması gibi durumlar gözlenmektedir (Azimi vd., 2015). Dolayısı ile zeytin ağaçlarının yetiştiği bölgelerin topraklarında bu inorganik

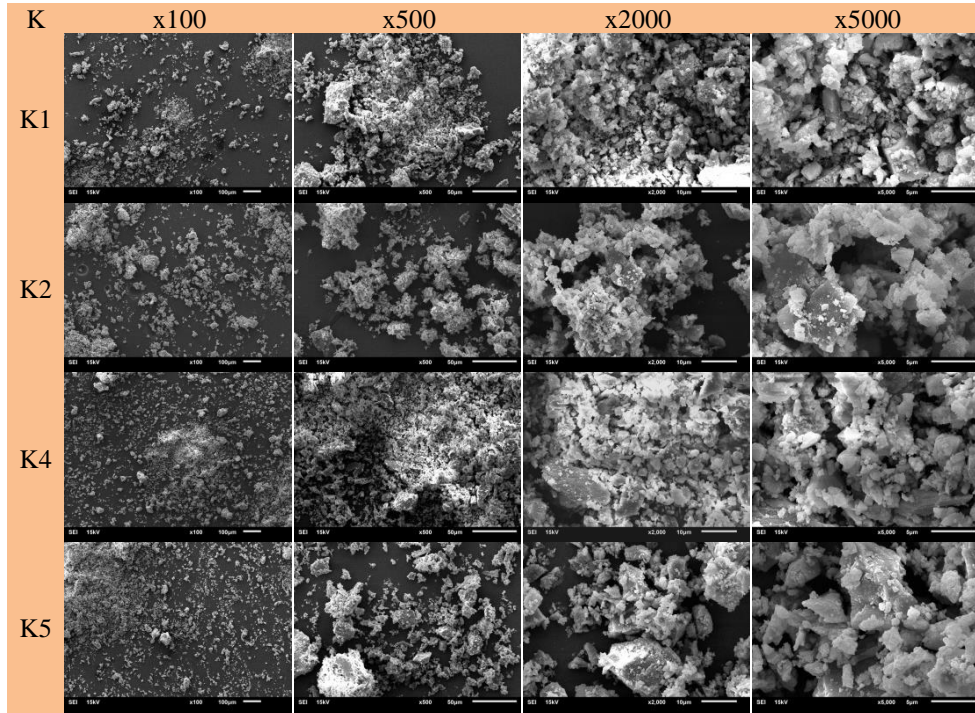
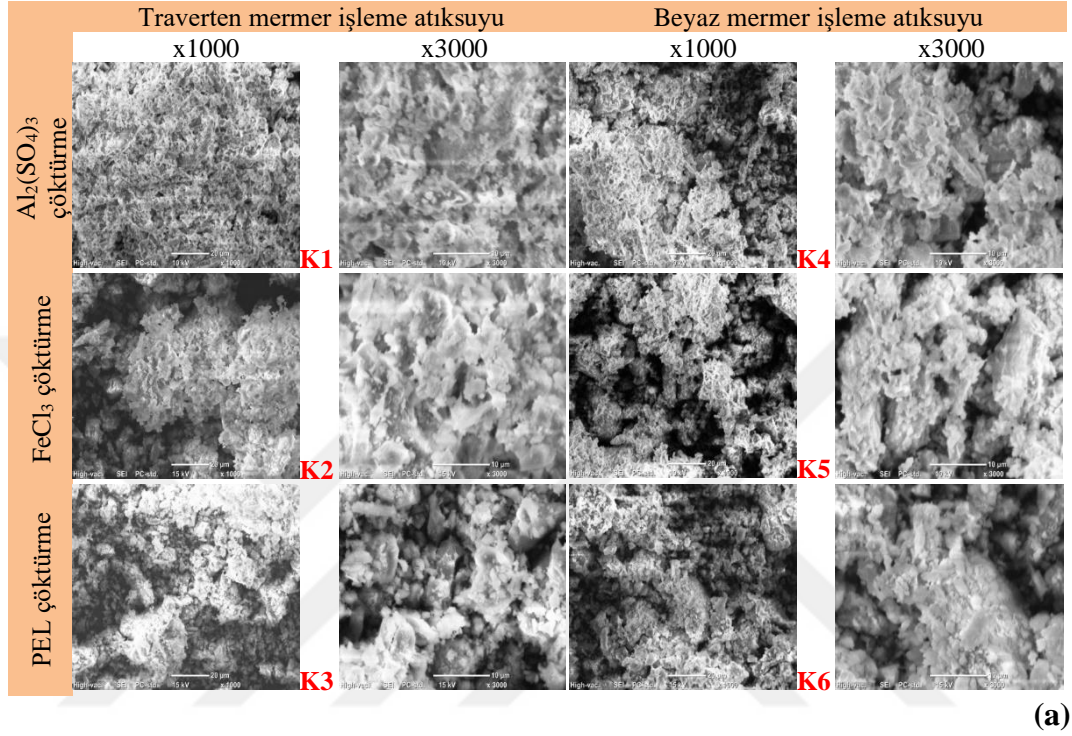
elementler yeterli miktardadır ve zeytin meyvesi de bu inorganik elementler açısından zengin bir meyvedir. Zeytinin sıkımı sonucu elde edilen OP biyokütlesinde de bu sebeple K, P, Ca ve Mg makro inorganik elementler arasındadır.

4.2. Mermer Çamuru Örneklerinin Karakterizasyonu

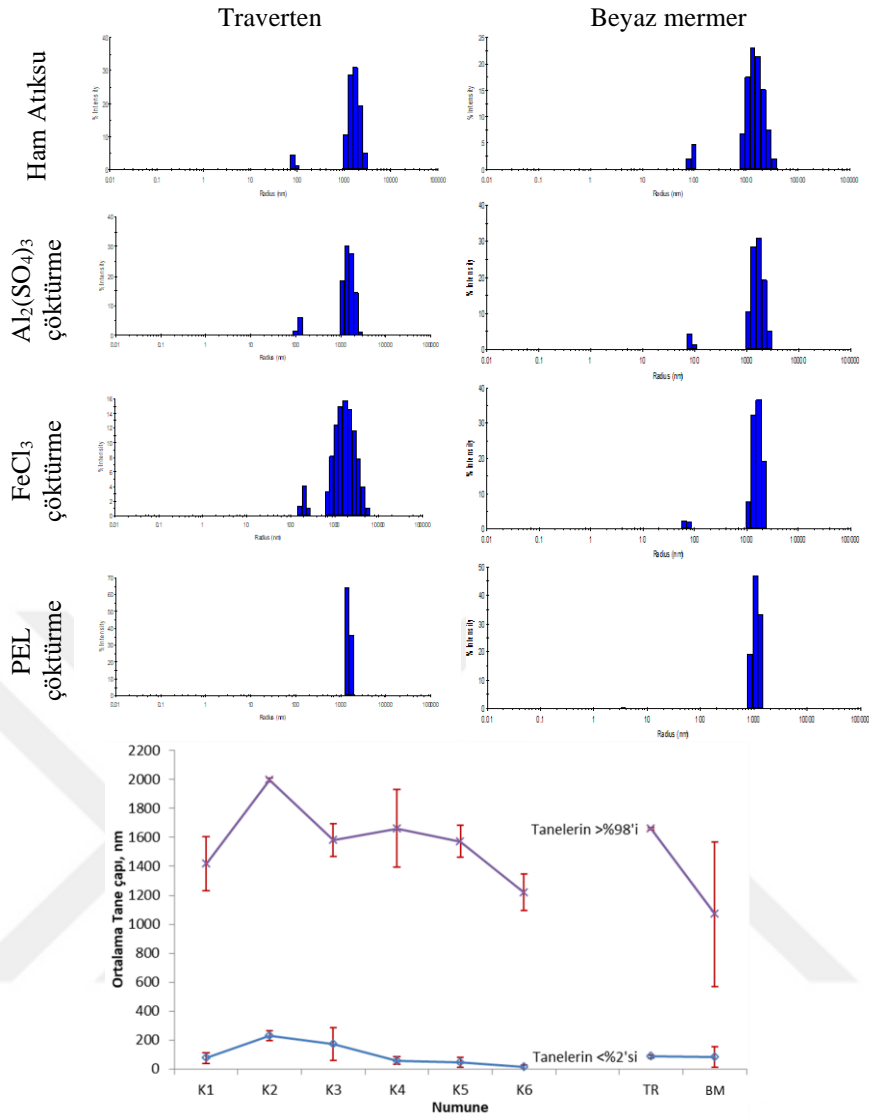
Hem piroliz işleminde katalizör olarak hem de kompozit üretiminde bileşen olarak denenecek atıklardan olan mermer işleme tesisi atıksuyu koagülasyon-flokülasyon çamurlarının yüzey görüntüleri iki ayrı SEM görüntüleme ile elde edilmiştir. Çamurun kurutulup, elle öğütülüp 300 mikron elekten geçirilmiş halinde elde edilen SEM görüntülerinde, beyaz renkli mermer işleme atıksuları fizikokimyasal arıtma çamuru tanelerinin homojen yapıda ancak nispeten geniş boyut dağılımına sahip düzgün olmayan, şekilsiz parçacıklar olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Malzemelerin tümü büyük oranda CaCO_3 'dan oluştuğundan beyaz renktedir. Partiküllerin gevşek bir şekilde bir araya toplanıp daha çok amorf yapıda kümelenmeler oluşturduğu, özellikle de K2 ve K5 malzemelerinde partiküllerin birbirine kaynaşmış düzensiz yapıli kristaller oluşturduğu görülmektedir. K1 ve K4'de bunlar daha küçük boyuttadırlar. Bu durumun, mermer işleme atıksuyunun arıtımında kullanılan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 tuzları ile koagülasyon sırasında oluşan aglomeratlardan ve arıtım çamurları yapısındaki $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleklerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Kurutulduktan sonra 300 mikron elek altı şeklinde elde edildiği için tane boyutu aralığı geniş olduğu düşünülen toz haldeki çamurlara DLS cihazında tane boyut analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'te cihazdan elde edilen tane boyutu yığılma bölgeleri görülmektedir. Elde edilen veriler bu yığılmaların ağırlıklı ortalaması ile cihaz tarafından hesaplanarak rapor edilmektedir. Her bir örnek için yapılan 3 analizin ortalama değerleri Şekil 4.4'te kıyaslanmıştır. Ölçüm bulgularına göre hesaplanan standart sapmalar grafik üzerinde hata çubukları olarak gösterilmiştir. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 ile fizikokimyasal çöktürme uygulanan numunelerde ve ham atıksuda daha geniş tane boyut dağılımı gözlenmiştir. Hepsinde, birer tanesi %98'in üzeri oranda olmak üzere ikişer ayrı tane boyutunda pik gözlenmiştir (Şekil 4.4). PEL ile çöktürmede, daha çok çözülmüş haldeki PEL'in sağladığı köprüleme mekanizması etkindir ve PEL kimyasalının kendisi diğerlerinin reaksiyonlarındaki OH çökelekleri gibi çökelekler oluşturmamaktadır (Peavy vd, 1985). Kurutulmuş çamurlarda metal tuzları ile çöktürülenlerin tane boyutları daha büyüktür. Ancak genel boyut aralığına bakıldığında

elde edilen tüm çamur numunelerinde tane boyutu ağırlıklı olarak 1000-2000 nm aralığındadır. Traverten çamurunun tane boyutları Beyaz mermer çamuruna kıyasla biraz daha yüksektir (Şekil 4.4). SEM görüntülerinde az da olsa böyle bir farkın bulunduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.3b).



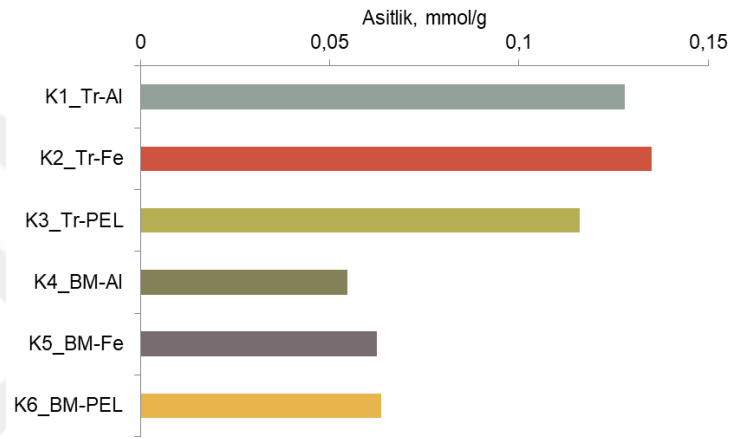
Şekil 4.3. Farklı mermer işleme atıksularından elde edilen mermer çamurlarının morfolojisi ve yüzey kompozisyonları (a) Japonya’da, (b) Türkiye’de çekilen görüntüler



Şekil 4.4. Çalışılan ham atıksuların ve üretilen kuru, öğütülmüş mermer çamuru malzemelerin tane boyut dağılımı.

Hazırlanan dört farklı mermer çamuru ile mermer işleme tesisinin kendi arıtma sisteminden alınan PEL ile çöktürülmüş iki numunenin yüzey asidite değerleri kullanılan arıtma kimyasalına göre belirgin bir farklılık göstermemekle birlikte mermer türüne göre farklılık göstermiştir. Traverten işleme atıksuyu ile hazırlanan ham mermer çamurlarının yüzey asidite değerleri 0,12 mmol/g, beyaz mermer işleme atıksuyu ile hazırlanan ham mermer çamuru yüzey asidite değerleri ise 0,06 mmol/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.5). Mermerlerin oluşum özellikleri bir diğer deyişle jeolojik kökenleri; minerolojik bileşim, jeolojik yapı, çimentolanma derecesi, homojenlik, sertlik, doku, kristallenme derecesi ve boyutu, dayanım özellikleri, özgül ağırlık, porozite, tane boyutu gibi temel özelliklerde farklılıklar oluşturmaktadır. Mermerlerin oluşum özelliklerinin hem kesilebilirlik hem de atıksuyun arıtılabilirlik aşamasında

farklılıklar meydana getirdiği bilinmektedir. Traverten oluşumundan kaynaklı fosilli ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Çalışılan diğer mermer olan beyaz mermer ise, başkalaşım (metamorfizma) süreci geçiren ve başkalaşımın izlerini taşıyan kalker, dolomit gibi karbonat bileşimli kayaç türüdür. Yüksek oranda kalsiyum karbonat (CaCO_3) içeren ve az miktarda da magnezyum karbonat (MgCO_3) ve diğer metal oksitler içeren kayalar hakiki mermerler olarak adlandırılırlar. Buna göre traverten işleme atıksuyundan elde edilen arıtma çamuru partiküllerinin daha yüksek yüzey asitliğine sahip olması olağandır.

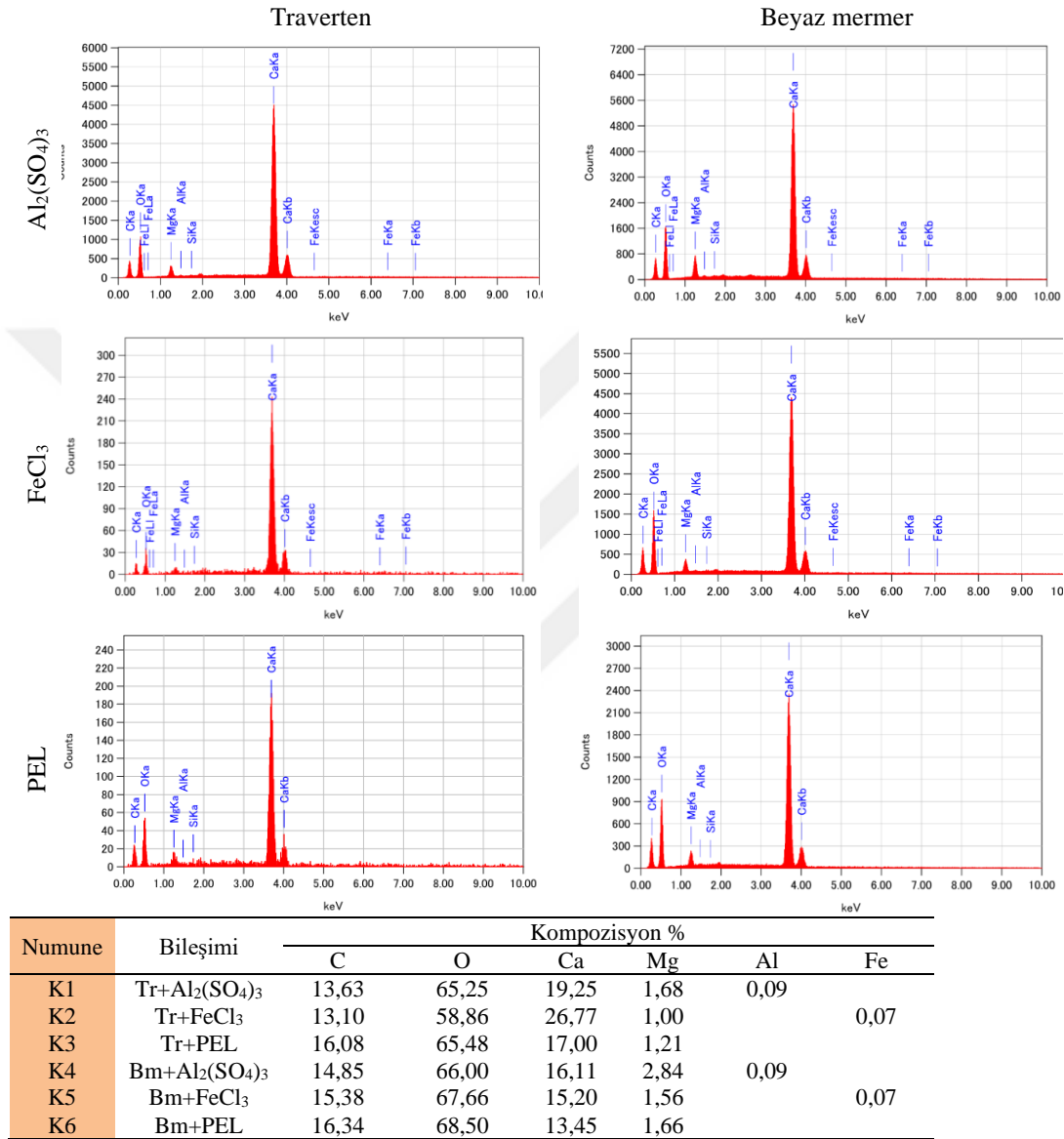


Şekil 4.5. Üretilen mermer çamuru malzemelerin (K1–K6) asiditesi

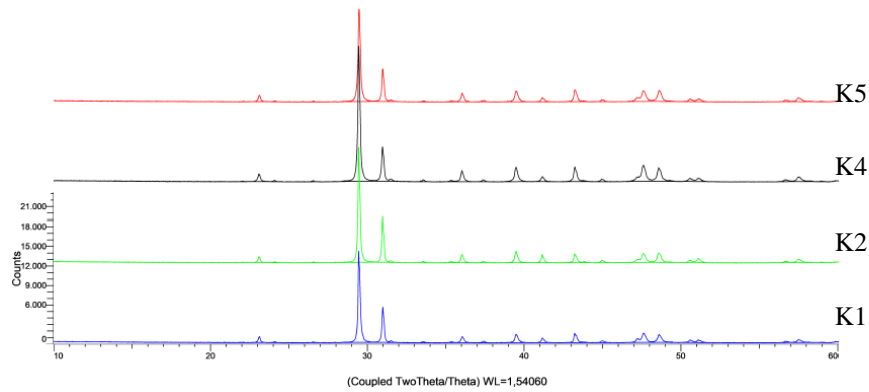
Mermer işleme atıksuyundan elde edilen çamurun katalizör olarak etkinliğinin çalışılması hedeflenirken hem mermer tozlarının ana bileşimi olan kalsiyum karbonat (CaCO_3), hem mermer yapısından kaynaklanan diğer bileşenler, hem de eklenen kimyasaldan gelecek olan metal iyonlarının olası katalitik etkileri öngörülmüştür. Her ne kadar, atıksuyun arıtımında eklenen alum ve demir klorür dozları düşük de olsa, hidroksit çökeleklerinin yapısında Al ve Fe olacağı aşikardır. Dahası dozun düşük olmasının, avantaj sağlaması bile olası görülmektedir. Bu olası etkiler ilgili analiz bulgularında yorumlanmıştır. Şekil 4.3'teki SEM görüntüleri Japonya'da alınmıştır ve bu görüntülerden x1000 büyütme olanlar için alınan EDS değerleri Şekil 4.6'da sunulmaktadır. Görüldüğü gibi ana bileşenler olarak Ca, C, O bulunmakta, bunların yanında mermerin diğer bileşenlerinden olan Mg gözlenmekte, Al ve Fe, dozlarıyla da bağlantılı olarak oldukça düşük seviyede bulunmaktadır.

Mermer işleme atıksuyundan elde edilen ve hem katalizör hem de kompozit bileşeni olarak kullanılacak olan mermer çamurlarının XRD paternleri de benzer bulgular göstermektedir (Şekil 4.7). Katalizörlerin yapısında temel olarak kalsit ve

dolomit yapılarına rastlanmıştır. Dahası, beyaz mermer türü mermer işleme atıksuyundan elde edilen katalizörün Mg içeriğinin biraz daha fazla olduğu belirlenmiştir ki bu bulgu EDS taramalarının sonuçlarıyla da desteklenmektedir (Şekil 4.6).

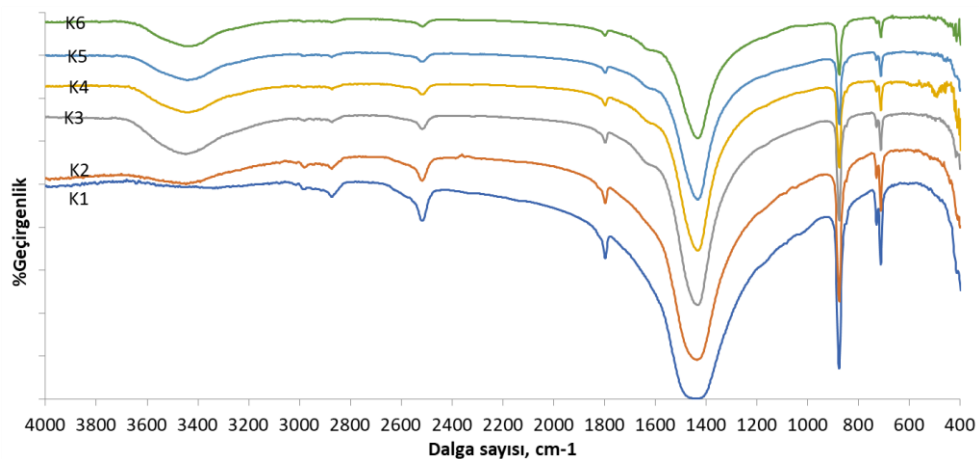


Şekil 4.6. Malzemeler için EDS bulguları; Tr: traverten; Bm: Beyaz Mermer



Şekil 4.7. Üretilen mermer çamuru malzemelerden K1, K2, K4 ve K5 için XRD paternleri

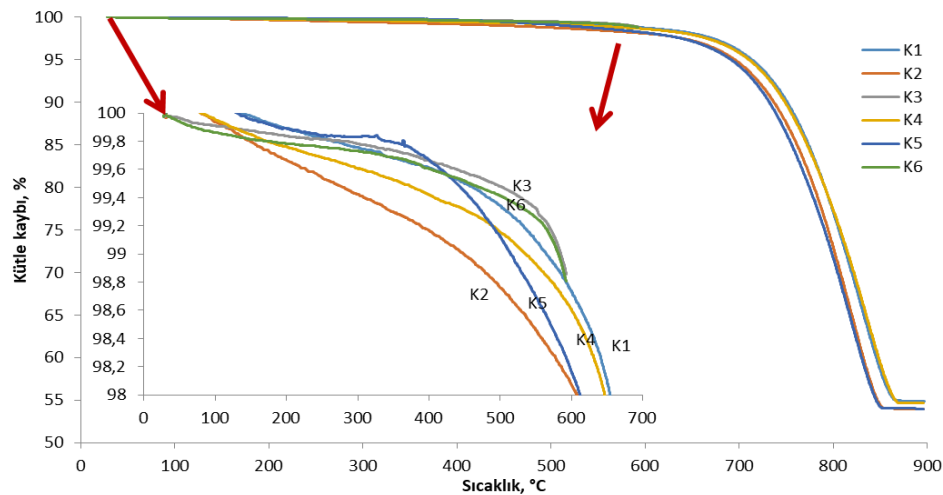
Mermer çamuru olarak hazırlanan malzemelerin yapısal özelliklerini doğrulamak ve detaylandırmak üzere FTIR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). 712 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , $1423\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$, 1796 cm^{-1} ve 2516 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar katalizörlerdeki karbonata ait bantlarken, $3434\text{-}3447\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde O-H gerilmesi kızılötesi su bantları gözlenmiştir (Ross, 1974). Su bantlarının numunelerin içerisinde kalan kristalize sudan kaynaklandığı belirtilebilir. Hazırlanan tüm katalizörlerde koagülasyon-flokülasyon esnasında kullanılmış olan kimyasallara ait bantlar tespit edilmiştir, bu bantlar sırasıyla: K1: 1101 ve 728 cm^{-1} 'de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$; K2: 2958 , 728 cm^{-1} 'de FeCl_3 ; K4: 618 , 491 , 464 cm^{-1} 'de (SO_4) ve 474 ve 421 cm^{-1} 'de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$; K5: 2958 , 1620 , 722 , 476 cm^{-1} 'de FeCl_3 (Frost vd., 2015).



Şekil 4.8. Üretilen mermer çamuru malzemelerin (K1–K6) FTIR spektrumları

Hazırlanan mermer çamuru örneklerinin TGA grafikleri birbirine benzer olmakla birlikte katalizörlerin yapısındaki CaCO_3 'ten ötürü 600°C 'ye kadar kütle kaybı yok denecek kadar az miktardadır (Şekil 4.9). Sıcaklık 700°C 'ye ulaştığında bozunma

başlamakta ve yaklaşık 850°C’de baştaki kütlenin %50-55’i kalmaktadır. TGA analizindeki bu bulgular tez kapsamında çalışılan 600°C’ye kadar olan piroliz sıcaklıklarında katalizörlerin termal bozunmasının beklenmediği ve/veya çok düşük olduğu sıcaklıklardır ve bu sıcaklığa kadarki kütle kaybı %1-2’yi geçmemektedir (Şekil 4.9). TGA termogramlarındaki diğer önemli bir nokta ise fizikokimyasal arıtımda kullanılan koagülan maddenin termal eğilimi etkilemesidir ve aynı koagülan maddenin kullanılarak hazırlandığı katalizörler aynı noktadan itibaren bozunma eğilimi göstermektedirler (K1 ile K4; K2 ile K5; K3 ile K6). İki mermer türüne ait yukarıda verilen yüzey asidite değerleri kullanılan arıtma kimyasalına göre değil, mermer türüne göre farklılık göstermişti (Şekil 4.5). Katalizör termal dayanımlarında ise bu bulgunun aksine mermer türünden ziyade kullanılan kimyasala göre bir paralel davranış göze çarpmaktadır. Bu bulgular bu malzemelerin kullanıldığı termal proseslerde mermer orijininin çok arıtımda (mermer çamurunun eldesinde) kullanılan kimyasala göre farklılık beklentisini ön plana çıkarmıştır. TGA analizinin yanı sıra katalizörlerin termal dayanımlarının belirlenebilmesi için ısıl ve kül analizi de gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.2). Katalizörlerin ısıl değerleri birbirine yakın ve düşük değerlerdir (5,80-7,08 cal/g aralığında). Kül içerikleri ise tüm katalizörler için %50’nin üzerindedir ve bu durumda katalizörlerin termal dayanımlarının yüksek olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.9. Üretilen mermer çamuru malzemelerin TGA termogramları

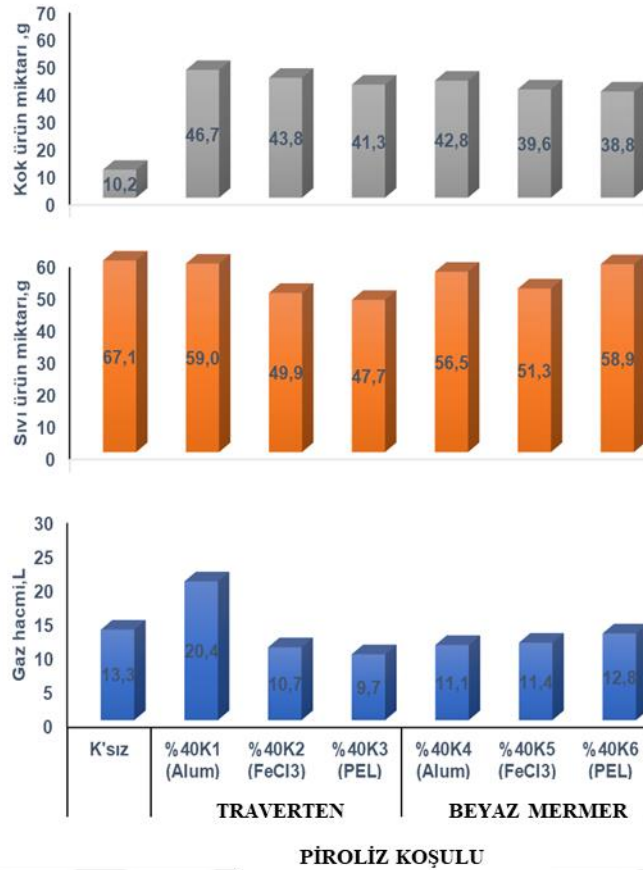
Çizelge 4.2. Üretilen malzemelerin Isıl değeri ve Kül içerikleri

Malzeme	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Isıl değeri (cal/g)	7,08	8,60	6,00	5,80	6,90	6,50
Kül İçeriği (%)	63,90	56,36	58,67	55,38	56,15	87,06

4.3. Farklı mermer çamurlarının OP Pirolizinde Katalitik Etkinliğinin Karşılaştırılması

4.3.1. Farklı katalizörlerle beklemez piroliz ürün fraksiyonları

OP lignoselülozik biyokütlesi farklı mermer türlerinin işleme tesisi atıksularının fizikokimyasal arıtımı sonucunda elde edilen 6 farklı mermer çamuru türü (K1-K6) ile seçilen tek sıcaklık ve katalizör (mermer çamuru) dozunda piroliz edilmiştir. Bu sayede farklı katalizörlerin OP'nin piroliz ürünleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Katalizörlerin termal dayanım grafiklerinde 600°C üzerinde katalizörlerde bozunma gözlenmeye başladığı için farklı mermer çamurlarının piroliz çalışmasında bu sıcaklığın altında bir sıcaklık çalışılmıştır. OP'nin yapısındaki hemiselüloz ve selülozun parçalanması 300 ve 400°C piroliz sıcaklıklarında tam bitmediği için de farklı katalizörlerin piroliz denemeleri 500°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Katalizör dozu için ise katalitik etkiyi gözlemleyebilmek için düşük dozlar yerine %40 seçilmiştir. OP'nin farklı katalizörler ile 500°C sıcaklıkta, %40 katalizör dozunda elde edilen pirolitik ürün miktarları Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Piroliz ürün verimleri incelendiğinde genel olarak traverten mermer çamurlarının (K1, K2, K3) beyaz mermerden elde edilen mermer çamurlarına (K4, K5, K6) kıyasla daha fazla piroliz kok ürün miktarına sahip olduğu belirtilebilir. Alum kimyasalı kullanılarak elde edilen katalizörler (K1 ve K4) hem traverten hem de beyaz mermer için FeCl₃ (K2 ve K5) ve PEL (K3 ve K6) ile elde edilmiş katalizörlere göre daha fazla kok miktarına sahiptirler. En fazla OP kok miktarı K1 katalizörüne aittir. Piroliz yağ miktarları koklardaki gibi birbirine çok yakın değerlere sahiptir. Katalizörler arasında en belirgin farkın gözlemlendiği piroliz ürünü gazlardır. K1 katalizörünün gaz hacmi diğer katalizörlere göre daha fazladır. Mermer çamurlarının hepsinin içeriğinde en fazla oranda Ca, C, O bulunmakta, bunların yanı sıra da mermerin diğer bileşenlerinden olan Mg gözlenmektedir. Yine Al ve Fe inorganikleri de fizikokimyasal arıtım işleminde kullanıldığı için katalizör yapısında az miktarda bulunmaktadır (Şekil 4.6). Katalizör yapılarında bulunan her bir inorganik katalitik etkileri birbirinden farklı olduğu için bu durum piroliz ürün miktarlarını da etkilemiştir. Genel olarak tüm piroliz ürünleri değerlendirildiğinde, OP piroliz koku, yağı ve gazında en yüksek ürün verimi K1 katalizöründe elde edildiği için çalışmadaki diğer piroliz sıcaklıklarının ve katalizör dozlarının piroliz denemelerine K1 katalizörü ile devam edilmiştir.

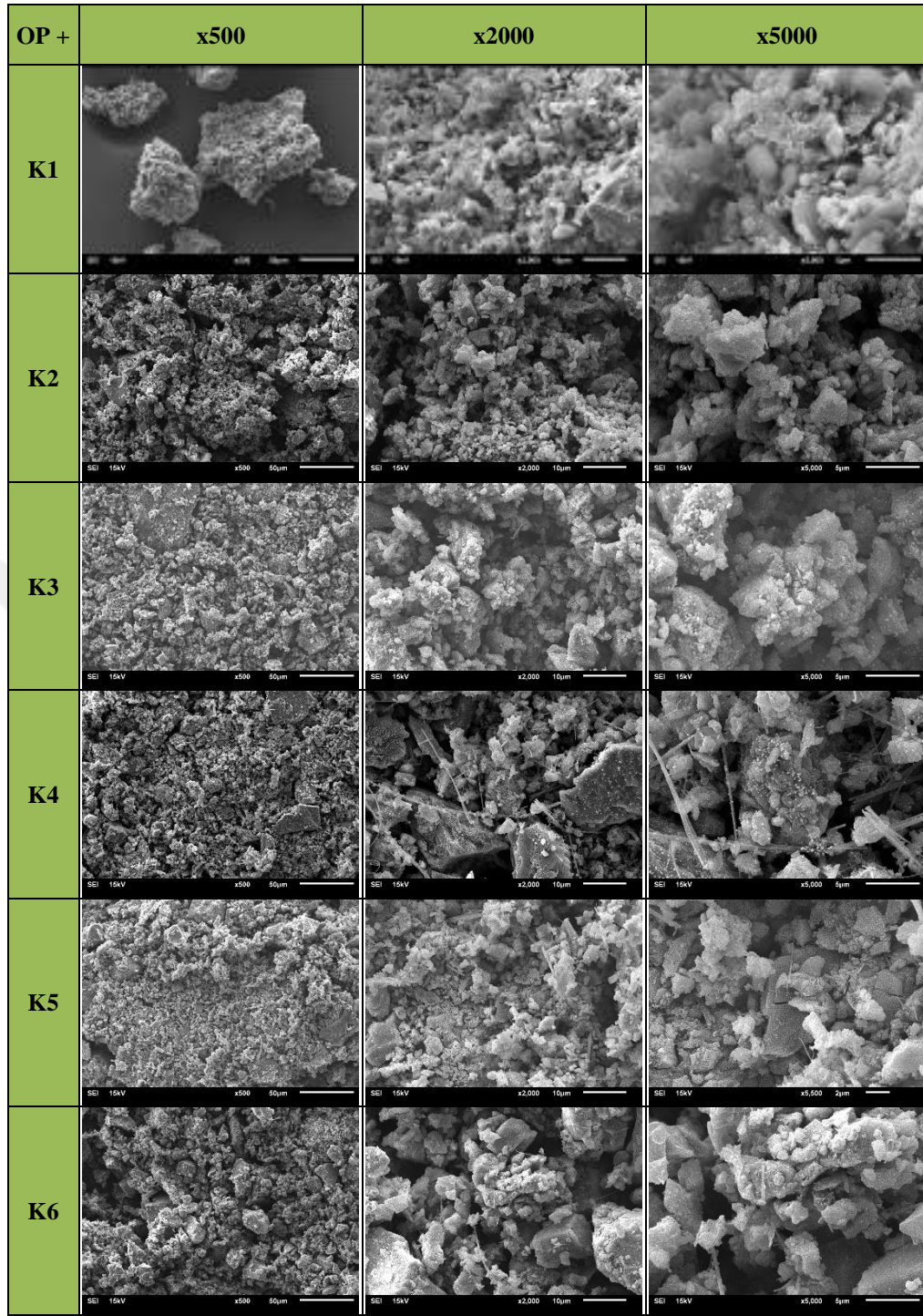


Şekil 4.10. OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz ürün fraksiyonları (ürün miktarları 100g OP (Şekil 3.1) bazında hesaplanmıştır)

4.3.2. Farklı katalizörlerle beklemezsiz piroliz koklarının karakteristik özellikleri

Kok yüzey morfolojisi

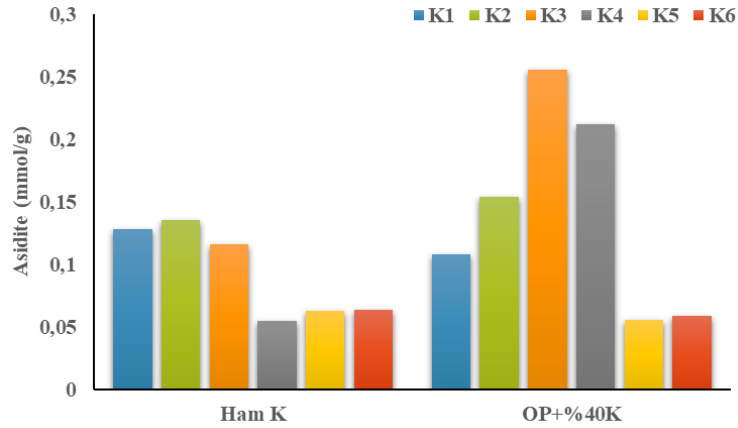
Katalizörlü OP pirolizinden meydana gelen kokların SEM görüntüleri genellikle pürüzlü ve amorf bir yapı sergilemektedir (Şekil 4.11). Selülozun bozunması nedeniyle piroliz sırasında bazı amorf karbon yapılarının oluştuğu ve bu yapıların mikro gözenekler oluşturabileceği bildirilmiştir (Zhao vd., 2017; Vamvuka ve Sfakiotakis, 2011). K6 katalizörünün kullanıldığı OP pirolizinden elde edilen kokun daha tanecikli bir dağılım gösterdiği ve lignoselülozik yapıların bu katalizörün etkisi ile daha fazla parçalandığı söylenebilir. Diğer katalizörlerle elde edilen kokların SEM görüntülerinde de benzer durum söz konusudur.



Şekil 4.11. OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz koklarının SEM görüntüleri

OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz koklarının yüzey asidite değerleri Şekil 4.12'de sunulmuştur. Grafiğe göre travertenden üretilen ham katalizörlerin asitliği, beyaz mermerin ham katalizörlerinden daha yüksektir. Ancak bu durum piroliz kokları için geçerli değildir. Piroliz koklarında en yüksek yüzey asitliği, OP'nin K3 ve K4 katalizörleri ile pirolizi ile elde edilen

koklarda gözlenmiştir. Bu nedenle mermer atıksularının fizikokimyasal arıtımı sırasında koagülant olarak kullanılan kimyasalların piroliz koku yüzey asitliği üzerinde etkili olduğu vurgulanabilir.



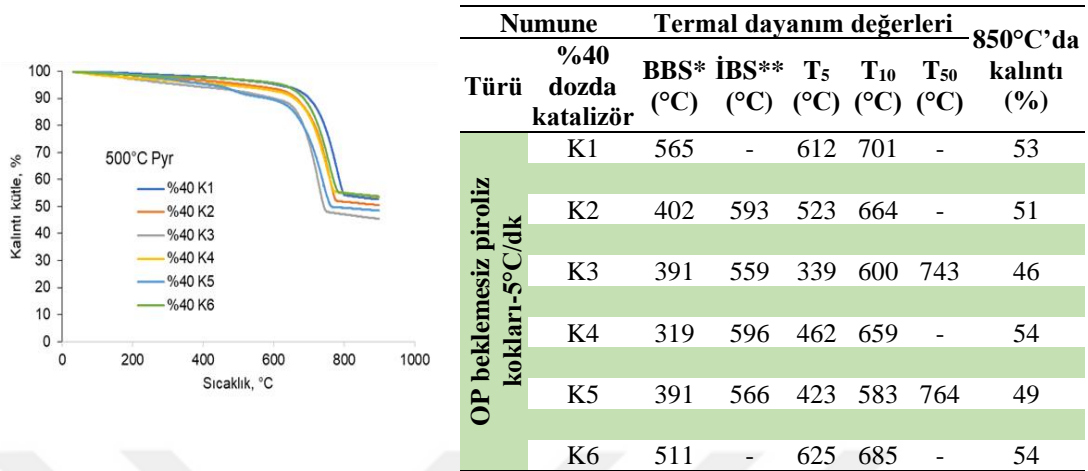
Şekil 4.12. OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz koklarının yüzey asidite değerleri

Piroliz koklarının termal özellikleri

OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz koklarının TGA grafiği ve termal dayanım değerleri Şekil 4.13'te sunulmuştur. Yaklaşık 420°C'a kadar termal dayanımların birbirine yakın olduğu ve K1, K4 ve K6 ile pirolizden elde edilen kokların kalıntı kütlelerinin birbirinden çok az farklı olduğu belirtilebilir. Kalıntı yüzdeleri %46,0 ile 54,5 aralığında değişmiştir. OP+K1 piroliz kokunun BBS (565°C) ve T₁₀ (701°C) değerleri, diğer katalizörlerle elde edilen koklardan daha yüksek olmuştur.

Ham katalizörlerin, ham OP+K karışımlarının ve %40 doz, 500°C sıcaklıkta elde edilen piroliz koklarının ısı değer ve kül yüzdeleri Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Ham katalizörlerin ısı değerleri birbirine yakın olup 5,80-7,08 cal/g aralığında değişmektedir. OP atığın nem içeriğinin yüksek olmasından dolayı Ham OP+K karışımlarının ısı değerleri oldukça düşük ve birbirine yakındır. OP+K pirolizinde en yüksek kalorifik değere sahip piroliz kok numunesi K4 katalizörü ile elde edilirken (1193 cal/g), K1 ve K6 katalizörleri ile elde edilen piroliz kokları da benzer bir kalorifik değere sahiptir. Ancak tüm piroliz koklarının kalorifik değerleri konvansiyonel yakıtlara göre daha düşüktür. Bu durum piroliz koklarında bulunan yüksek katalizör oranına ile açıklanabilir. Bu nedenle üretilen piroliz koklarının yakıt olarak değerlendirilmesi

yerine yüksek katalizör oranı sayesinde başka bir piroliz döngüsü için katalizör olarak kullanılması tavsiye edilebilir.



*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı
T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

Şekil 4.13. OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz koklarının TGA grafiği ve termal dayanım değerleri

Ham katalizörlerin kül içerikleri %55,38 ile %87,06 arasında değişiklik göstermektedir ve en yüksek kül içeriği K6 katalizörüne aittir. Ham katalizörlerin kül içeriklerinin karışımların kül içeriklerine doğrudan yansımaları görülmemiştir. OP numunelerinde tüm katalizörler için çalışılan tüm koşullarda kül içerikleri açısından belirgin bir fark gözlenmemiş ve yakın değerler elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Piroliz kokları ham karışımlara göre daha yüksek kül içermektedir. Bunun sebebinin kok içeriğinde katalizörün varlığının yanı sıra inorganik bileşenlerin ve organik madde yanma kalıntılarının artan konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

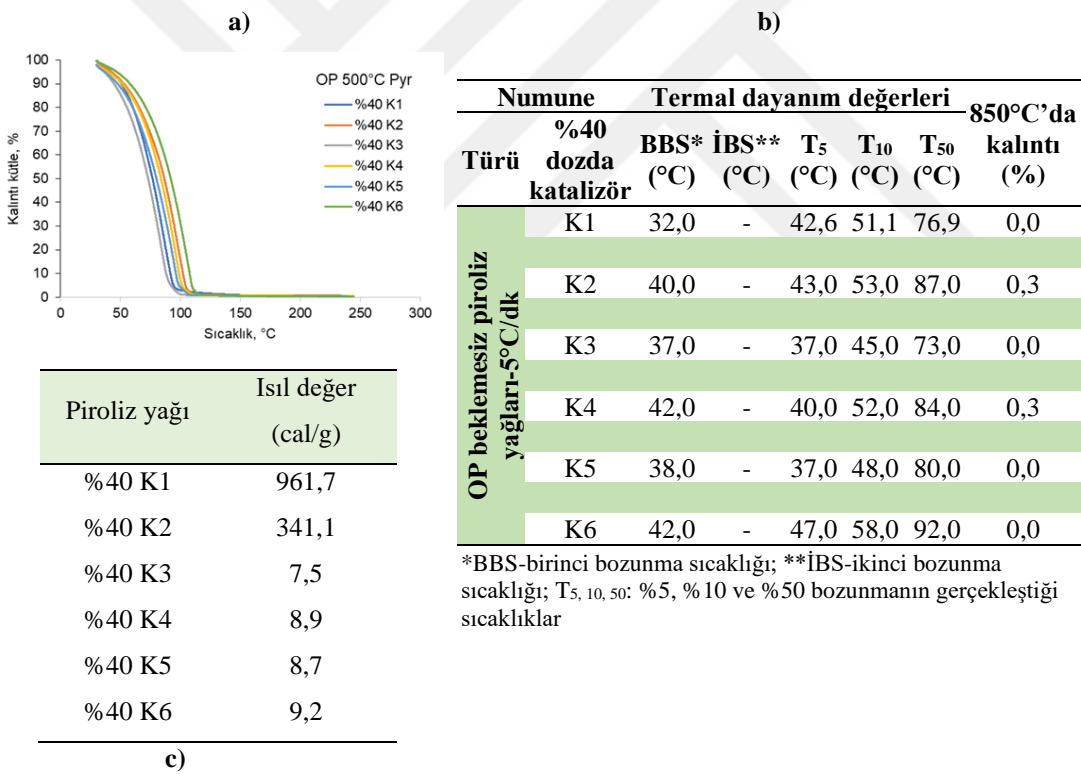
Çizelge 4.3. Ham katalizörlerin, ham OP+K karışımlarının ve piroliz koklarının ısı değer ve kül yüzdeleri

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Ham Katalizör ısı değerleri (cal/g)	7,08	8,60	60	5,80	6,90	6,50
Ham Katalizör Kül İçerikleri (%)	63,90	56,36	58,67	55,38	56,15	87,06
OP+%40K Isıl Değer (cal/g)						
Ham karışım	7,30	19,20	8,60	11,40	13,40	9,50
500°C Piroliz Koku	1041,10	800,20	781,10	1193,40	967,60	1087,60
OP+%40K Kül İçeriği (%)						
Ham karışım	24,17	25,00	23,15	24,28	21,66	19,04
500°C Piroliz Koku	51,09	49,43	50,94	49,55	51,48	50,49

4.3.3. Farklı katalizörlerle beklemez piroliz yağlarının karakterizasyonu

Piroliz yağlarının termal özellikleri

OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz yağlarının TGA grafiği, termal dayanım değerleri ve ısıl değerleri Şekil 4.14'te sunulmuştur. OP'nin K1 ve K2 katalizörü ile elde edilen piroliz yağlarında sıvı-katran faz olarak iki ayrı faz gözlenirken, K3-K6 katalizörü ile elde edilen piroliz yağlarında ayırık bir katran faz gözlenmemiştir ve katran faz sıvı içerisinde çözülmüştür. OP yapısındaki yüksek nem bu çözünmede önemli rol oynamaktadır. Mermer çamurlarındaki karbonat yapıların da su varlığında reaksiyonu kuşkusuz etkilenecektir. Traverten işleme atıksuyunun koagülantlar ile arıtılması sonucu oluşan mineral yapının katran oluşumunda etkisi diğerlerinden farklılaşmaktadır.



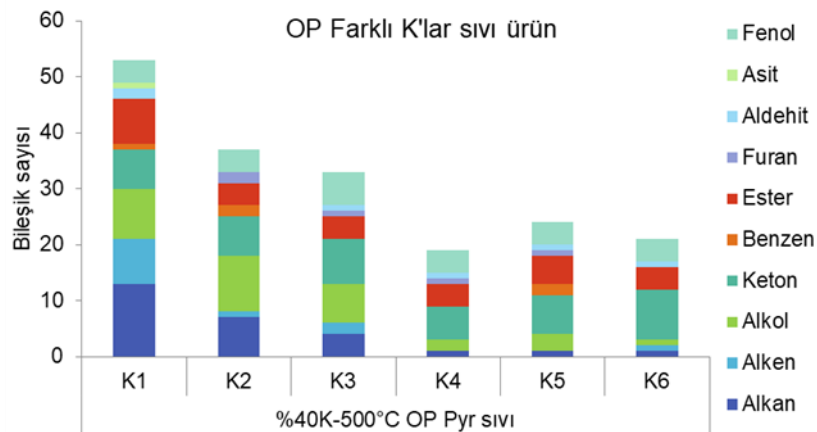
Şekil 4.14. OP'nin farklı katalizörler ile %40 doz ve 500°C sıcaklıkta pirolizi sonucu elde edilen piroliz yağlarının a) TGA grafiği, b) termal dayanım değerleri, c) ısıl değerleri

Piroliz yağlarının TGA grafiklerine göre hızlı, düzenli ve tek aşamada azalan bir eğilimle yaklaşık 100-150°C aralığında tüm yağlar neredeyse tamamen tükenmiştir. Termal dayanımı en fazla olan piroliz yağından en az olana doğru sırasıyla K6, K2, K4,

K5, K1, K3 katalizörleriyle elde edilen piroliz yağları şeklinde bir sıralama yapılabilir (Şekil 4.14). Yağ ürün TGA'larında termal dayanımın düşük olması o yağın ısı ile kolay bozunabilen bileşenlerden oluştuğuna işaret edeceğinden bu nitelikteki yağın OP pirolizinde K3 ve K1 ile elde edilebileceği çıkarımı yapılabilir. OP pirolizinde en yüksek ısıl değere sahip yağ ürün K1 ile elde edilirken (961 cal/g), K2 için yüzeyde katran bulunmadığı için numune şişesinin tabanına çöken katran alınarak analiz yapılabilmiş diğer katalizörlerde ise katran sıvı içerisinde çözündüğü için sıvı ısıl değerleri düşük çıkmıştır.

Piroliz yağlarında bulunan organik yapılar

OP-Katalizör karışımlarının 500°C piroliz sıcaklığında ve %40 katalizör dozunda elde edilen piroliz yağlarının GC-MS bulguları Ek 1'de karşılaştırılmıştır. Piroliz yağlarında alkan, alken, keton, ester, alkol, benzen, asit, furan ve aldehit gibi organik bileşikler gözlenmiştir. OP+farklı K'ların piroliz yağlarında (Şekil 4.15) alkan, alken, keton, ester, alkol, benzen, asit, furan ve aldehit gibi organik bileşikler gözlenmiştir. Piroliz deneylerinde kullanılan katalizör türü değiştiğinde elde edilen piroliz yağlarının organik bileşik dağılımları değişiklik göstermiştir. K1 katalizörünün kullanıldığı piroliz yağlarında alifatik bileşiklerin çeşitliliği çok daha fazla iken diğer katalizörlerde alkan ve alken bileşikleri oldukça az sayıdadır.



Şekil 4.15. Farklı katalizörler kullanılarak OP katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin organik bileşimlerinin dağılımı

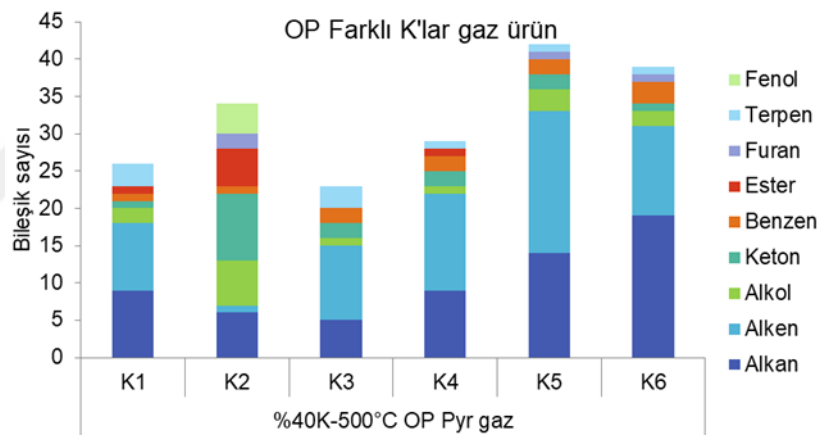
Traverten işleme atık suyunun fizikokimyasal arıtımı ile elde edilen katalizörlerle (K1, K2, K3) elde edilen piroliz yağlarındaki alifatik organik bileşik sayısı beyaz mermer işleme atıksuyundan elde edilen K4, K5 ve K6 katalizörlerinin piroliz yağlarından çok daha fazla sayıdadır. Alifatiklerdeki bu dağılıma benzer şekilde piroliz

yağlarındaki alkol bileşik sayıları da yine K1, K2 ve K3 katalizörleriyle elde edilen piroliz yağlarında daha yüksek miktardadır (Şekil 4.15). Aldehit, asit gibi oksijenli organik bileşiklerdeki çeşitlilik ise katalizör türüne göre daha az değişiklik göstermiştir. Keton ve ester grupları ise tüm katalizör türlerinin piroliz yağlarında en yüksek çeşitliliğe sahip bileşik grubu olmuştur. Benzen ve fenol aromatik grupları da yine katalizör türüne göre çok fazla bir değişiklik göstermemiştir. K1 ve K6 katalizörleri ile elde edilen piroliz yağlarında furan bileşikleri gözlenmezken diğer tüm katalizör sınıflarında tetrahydro-2,5-dimethylfuran ve 2-butyltetrahydrofuran, gibi bileşikler gözlenmiştir (Çizelge E1.1). Gözlenen furan bileşiklerinin OP yapısındaki hemiselülozların dehidrasyonu sonucunda oluşması muhtemeldir. Sonuç olarak OP+K1 piroliz yağlarında organik bileşik çeşitliliği diğer katalizörle elde edilen piroliz yağlarına kıyasla oldukça fazladır. K1 dışındaki diğer katalizörlerde piroliz yağlarında gözlenen bileşik çeşitliliğindeki bu azalma sonucu OP-K2,K3,K4,K5 ve K6 piroliz yağlarının ısı değerleri de oldukça düşük çıkmıştır (Şekil 4.14).

4.3.4. Farklı katalizörlerle beklemesiz piroliz gazlarının karakterizasyonu

OP-Katalizör karışımlarının 500°C piroliz sıcaklığında ve %40 katalizör dozunda elde edilen piroliz gazlarının GC-MS bulguları da Ek 1’de sunulmuştur. Piroliz yağlarından farklı olarak piroliz gazlarında asit ve aldehit bileşikleri gözlenmezken, terpen bileşikleri gözlenmiştir. Fenol bileşikleri ise sadece OP-K2 piroliz gazının GC-MS sonuçlarında gözlenmiştir (Şekil 4.16). Genel olarak alifatik bileşiklerdeki çeşitlilik piroliz gazlarında piroliz yağlarına kıyasla daha fazladır. Özellikle K1 dışındaki diğer katalizörlerin piroliz gazlarında alifatik bileşik çeşitliliği sınıflarına kıyasla oldukça yüksektir. Alifatik organik bileşik sayısı beyaz mermer atıksuyundan elde edilen K4, K5 ve K6 katalizörlerinin piroliz gazlarında traverten mermer atıksuyundan elde edilen katalizörlerin gazlarına kıyasla fazla sayıdadır. Bu durum, K4, K5 ve K6 katalizörlerinin piroliz yağlarındaki düşük alifatik bileşik sayısını açıklar niteliktedir. Aromatik bileşiklerden olan benzen grupları ise katalizör türüne göre çok fazla değişiklik göstermemiştir. OP-Katalizör karışımlarında genel olarak gözlenen benzen bileşikleri Metil Benzen ve Etil Benzen’dir (Çizelge E1.2). Fenol bileşikleri ise sadece OP-K2 piroliz gazlarında gözlenmiştir. Keton ve ester gibi oksijenli organik bileşikler K2 dışındaki katalizör gazlarında sayıca çok fazla değilken, özellikle keton grubunda OP-K2 piroliz gazında diğer katalizör gazlarına kıyasla daha fazla çeşitlilik saptanmıştır. K2 ile elde edilen piroliz gazlarındaki keton grubundaki farklılık, K2’nin

yapısında diğer katalizörlerden daha fazla miktarda Ca yüzdesi barındırması (Şekil 4.6) ile ilişkilendirilebilir. Literatür, kalsiyum bileşiklerinin selüloz ve glikozun D-izosakaririk aside ayrışmasını desteklediğini göstermiştir (Case vd., 2015). Piroliz koşulları altında, bu asidin (veya asidin kalsiyum tuzunun) siklizasyon (zincirli yapı oluşturma) ve dehidrasyona uğrayarak termodinamik olarak uygun bir siklik keton üretmesi mümkündür (Case vd., 2015). OP-K2 piroliz gazlarındaki keton bileşiklerinin büyük çoğunluğunun da Cyclopentanone, 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl ve 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl gibi siklo keton grupları olması bu durumu destekler niteliktedir (Çizelge E.1.2). Ketonlara benzer şekilde OP-K2 piroliz gazındaki alkol organik bileşik grubundaki çeşitlilik de diğer katalizörlere kıyasla daha fazladır (Şekil 4.16). Farklı katalizörlerin piroliz gazlarının kalitatif GC-MS sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, OP-K2 karışımının piroliz gazındaki organik bileşik dağılımının diğerlerinden daha farklı olduğu belirtilebilir.



Şekil 4.16. Farklı katalizörler kullanılarak OP katalitik pirolizi sonucu elde edilen gaz ürünlerin organik bileşimlerinin dağılımı

Seçilen tek sıcaklık ve katalizör dozunda gerçekleştirilen piroliz çalışmaları sonucunda hazırlanan bütün katalizörlerin OP pirolizinde etkili olduğu görülmektedir. OP-K pirolizlerinde katalizörsüz olana göre oldukça yüksek çıkan kok ürün miktarları katalizörlerin bozunmadan veya kısmen bozularak katı ürün olarak kaldığını göstermektedir. Bu sonuç değişik kimyasallar kullanarak arıtım yapan farklı mermer işletmelerine ait arıtma çamurlarının pirolizde kullanım potansiyeli taşıması açısından dolayısıyla tezin yaygın etkisi açısından da oldukça önemlidir. Çünkü bu tez kapsamında, Türkiye'deki mermer işletmelerinde yaygın olarak kesimi yapılan mermer türleri ve onların işlenmesi sırasında açığa çıkan atıksulardan mermer kolloidlerinin

ayrıştırılmasında yaygın kullanılan kimyasallar tercih edilmiştir. Elde edilen ürün bazında düşünüldüğünde herhangi birinin öne çıktığı yorumu yapılamamakla birlikte piroliz koku, yağı ve gazında en yüksek ürün verimi K1 katalizöründe elde edilmiştir. Isıl değerler açısından bakıldığında K1 ile elde edilen piroliz koklarının ve yağlarının ısı değerleri yüksektir. Piroliz yağlarındaki organik bileşik çeşitlilikleri kıyaslandığında OP+K1 piroliz yağlarında organik bileşik çeşitliliği diğer katalizörle elde edilen piroliz yağlarına kıyasla oldukça fazladır. Tüm bu bulgulara ilaveten, Traverten daha yaygın işlenen, daha fazla miktarda ve daha bulanık atıksuyu oluşan yani daha fazla katalizör üretme potansiyeli sunan bir mermer türüdür ve K1 traverten türü mermer işleme atıksuyunun alum kullanılarak arıtılmasıyla oluşan fizikokimyasal arıtım çamurudur. Alum'un daha ucuz olması ve arıtımda yaygın kullanılması da dikkate alındığında piroliz denemelerinde en detaylı çalışmaların traverten işleme atıksuyu alum koagülasyonu ile elde edilen çamur (Tr-Al = K1) kullanılarak yapılmasına karar verilmiştir. OP katalitik piroliz denemeleri K1 kullanılarak değişen dozlarda ve değişen piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

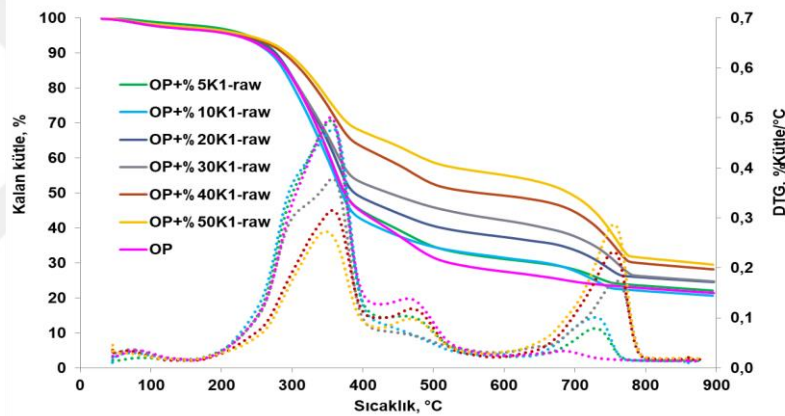
4.4. K1 Mermer Çamurunun OP Piroliz Ürünlerine Etkileri

4.4.1. OP ile K1 karışımlarının termal davranışları

Çalışma kapsamında OP lignoselülozik biyokütlesi K1 ile değişen ağırlık oranlarında karıştırılarak farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiştir. Piroliz işleminde K1'in olası katalitik etkisini yorumlamada yardımcı olacağı için bu OP+K1 karışımlarının piroliz öncesinde termogravimetrik davranışları incelenmiştir (Şekil 4.17). Şekil 4.17'deki TGA eğrilerine göre belirlenen çıkarımlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Tek başına OP lignoselülozik biyokütlesinin TGA grafiği incelendiğinde, termal bozunumun üç temel aşamadan oluştuğu söylenebilir. İlk aşamada nemin ve düşük molekül ağırlıklı uçucuların buharlaşması, ikinci aşamada hemiselüloz ve selülozun parçalanması, üçüncü aşamada ise ligninin parçalanması ve piroliz kokunun oluşumu gözlenmektedir. OP+K1 karışımlarının termal grafiklerinde ise OP'ye ilaveten dördüncü bir aşama olan CaCO_3 'ün parçalanması ve piroliz kokunun oluşması aşaması gözlenmektedir (Şekil 4.17). Özellikle yüksek K1 dozlarında (%40 ve %50) CaCO_3 'ün parçalanmasından kaynaklanan dördüncü aşama TGA eğrisinde daha net bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.17). K1 termal dayanımı OP'ye kıyasla oldukça yüksektir,

600°C sıcaklıkta dahi yaklaşık %98'i hala bozunmamıştır (Çizelge 4.4). Bu yüksek dayanımından dolayı, OP+K1 karışımında K1 dozunun artışı termal dayanımı da artırmıştır. OP'nin tek başına termal grafiğinde 600°C sıcaklıktaki kalıntısı %27,5 iken, bu oran eklenen K1 dozuyla artış göstererek %50OP+%50K1 karışımında %55,1'e çıkmıştır (Çizelge 4.4). 900°C sıcaklıkta OP ve OP+K1 karışımlarının TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntı miktarlarına bakılırsa, yine en yüksek kalıntı %50OP+%50K1 karışımında gözlenmiştir fakat OP kalıntısı ve OP+K1 karışımlarının kalıntısı arasındaki farkın 600°C'ye göre daha düşük bulunması K1'in yaklaşık 700°C üzerinde parçalanmasına bağlı yorumlanabilir (Çizelge 4.4). Ayrıca bu durumu OP'nin pirolizinde ortaya çıkan CO₂'in K1'in yapısında bulunan CaCO₃'ün parçalanması esnasında ortaya çıkan CaO tarafından absorbe edilmesi de etkileyebilir (Yuan vd., 2019).



Şekil 4.17. OP, K1 ve K1'in farklı dozlarında OP+K1 karışımlarının TGA eğrileri

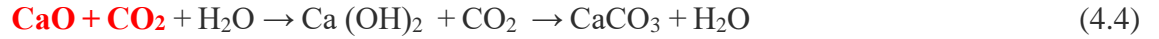
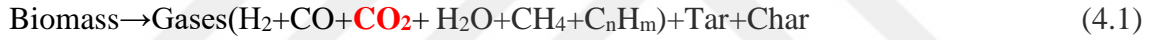
Çizelge 4.4. OP, K1 ve K1'in farklı dozlarında OP+K1 karışımlarının termogravimetrik bulguları

Numune Türü	K1 dozu	Termal dayanım değerleri							600 °C'da kalıntı (%)	900 °C'da kalıntı (%)
		BBS*1 (°C)	İBS*2 (°C)	ÜBS*3 (°C)	DBS*4 (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)		
OP	-	172,2	395,8	486,2	-	219,3	271,4	374,1	27,5	21,4
K1	-	613,4	-	-	-	713,4	751,0	-	98,7	54,9
OP + K1 karışımı	%5	174,2	395,5	493,8	624,2	236,7	276,3	374,4	31,1	22,1
	%10	175,3	395,7	494,2	624,0	223,4	268,4	369,9	31,5	20,6
	%20	176,3	394,6	500,0	621,8	227,4	275,7	387,8	37,4	24,5
	%30	183,1	392,8	501,8	616,0	219,9	272	436,2	42,1	24,7
	%40	191,6	386,5	506,5	614,2	231,8	286,9	564,2	49,2	28,2
	%50	195,3	384,6	514,5	614,2	236,1	292,9	691,1	55,1	29,5

*1BBS-birinci bozunma sıcaklığı; *2İBS-ikinci bozunma sıcaklığı,*3ÜBS-üçüncü bozunma sıcaklığı,*4DBS- dördüncü bozunma sıcaklığı, T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

TGA analizinde inert bir ortam mevcuttur ve biyokütlenin ısı ile parçalanması esnasında CO₂'in de aralarında bulunduğu çeşitli gazlar meydana çıkar (Denklem (4.1)). Çalışma kapsamında katalitik etkisi araştırılan K1'in yapısı ise dolomite (CaMg(CO₃)₂) benzerlik göstermektedir ve dolomitin inert ortamda iki aşamada parçalanması sonucunda CaO açığa çıkmaktadır (Denklem (4.2) ve (4.3)). Açığa çıkan CaO'in biyokütle parçalanması sırasında oluşan CO₂ absorbe etmesi sonucunda da (Denklem (4.4)) OP+K1 karışımlarındaki kütle azalması tek başına OP'ye kıyasla gecikir ve kalıntı miktarı artar (Sun vd., 2017). 600°C sıcaklıktan sonra OP+K1 karışımlarında daha hızlı bir kütle kaybının oluşması ise daha yüksek sıcaklıklarda (>650°C) CaCO₃'ün bozunmasının hızlanması (Şekil 4.17) ve açığa çıkan CO₂'in yüksek sıcaklıklarda OP'nin yapısında bulunan ligninin parçalanmasını hızlandırmasıyla açıklanabilir. CaCO₃'ün bozunması ve ligninin parçalanması daha yüksek sıcaklıklar gerektirdiği için, CaCO₃ lignoselülozik biyokütlelerin parçalanmasında en çok lignin parçalanmasına etki etmektedir (Yuan vd., 2019).

Piroliz:



Çizelge 4.4'e göre karışımdaki K1 dozunun artışıyla beraber birincil bozunma sıcaklıkları artış göstererek en yüksek K1 dozu için 195,3°C'ye yükselmiştir. OP içerisindeki hemiselüloz, selüloz ve uçucu maddelerin çoğunluğu TGA grafiğinde aktif bölge olarak adlandırılan 177°C-380°C sıcaklık arasında bozunmaktadır. 157-357°C sıcaklıkları arasında hemiselüloz hafif molekül ağırlığına sahip uçucu maddelerin salınımıyla bozunmaktadır. 240-390°C sıcaklıkları arasında hemiselüloza ilaveten OP yapısındaki selüloz da bozunmaya başlamaktadır (Al bkoor Alrawashdeh vd., 2017). Birincil bozunma sıcaklığında K1 dozunun artışıyla sıcaklıkta gözlenen bu ötelenme K1'in bu sıcaklıklarda parçalanmaması ve OP ile olan karışımın da BBS değerini de yükseltmesine dayandırılabilir. İkinci bozunma sıcaklıkları hem ligninin hem de selülozun bozunmasının gerçekleştiği sıcaklıklara denk gelmektedir. %5 ve %10 bozunmaların gerçekleştiği sıcaklıklarda OP'nin yapısındaki keton, aldehit ve eter gruplarının parçalandığı literatürde yer almaktadır (Tac, 2020). Lignin hemiselüloz ve

selüloza göre daha geniş bir sıcaklık aralığında bozunma göstermektedir. Lignin p-hidroksifenil (H), gayasil (4-hidroksi-3-metoksifenil (G) ve syringyl (3,5-dimetoksi-4-hidroksifenil (S) olmak üzere üç farklı aromatik yapıdan oluşmaktadır. Bu yapıların oranları lignoselülozik biyokütle türüne göre değişiklik göstermektedir. Yapısındaki S/G oranına göre ligninin bozunma sıcaklıkları değişiklik gösterse de genellikle 200-400°C aralıklarında birincil piroliz reaksiyonlarıyla bozunmaya başlar ve çoğunlukla maksimum bozunma 350°C civarlarında gözlenir (Kawamoto, 2017). 400°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ikincil piroliz reaksiyonlarıyla bozunmaya devam eder. Çizelge 4.4'e göre ikincil bozunma sıcaklıkları karışımda K1 dozu arttıkça azalış göstermiştir. Bu durum K1'in OP'nin termal bozunumu üzerinde katalitik bir etkisi olduğunu ve lignin+selüloz bozunma sıcaklıklarını tek başına OP'ye göre daha öne çektiğini göstermektedir. K1'in yüksek termal dayanımı nedeniyle de T₅, T₁₀, ve T₅₀ değerlerinde karışımda K1 oranının %5'den %50'ye çıkarılmasıyla oldukça ciddi bir yükseliş gözlenmiştir (Çizelge 4.4).

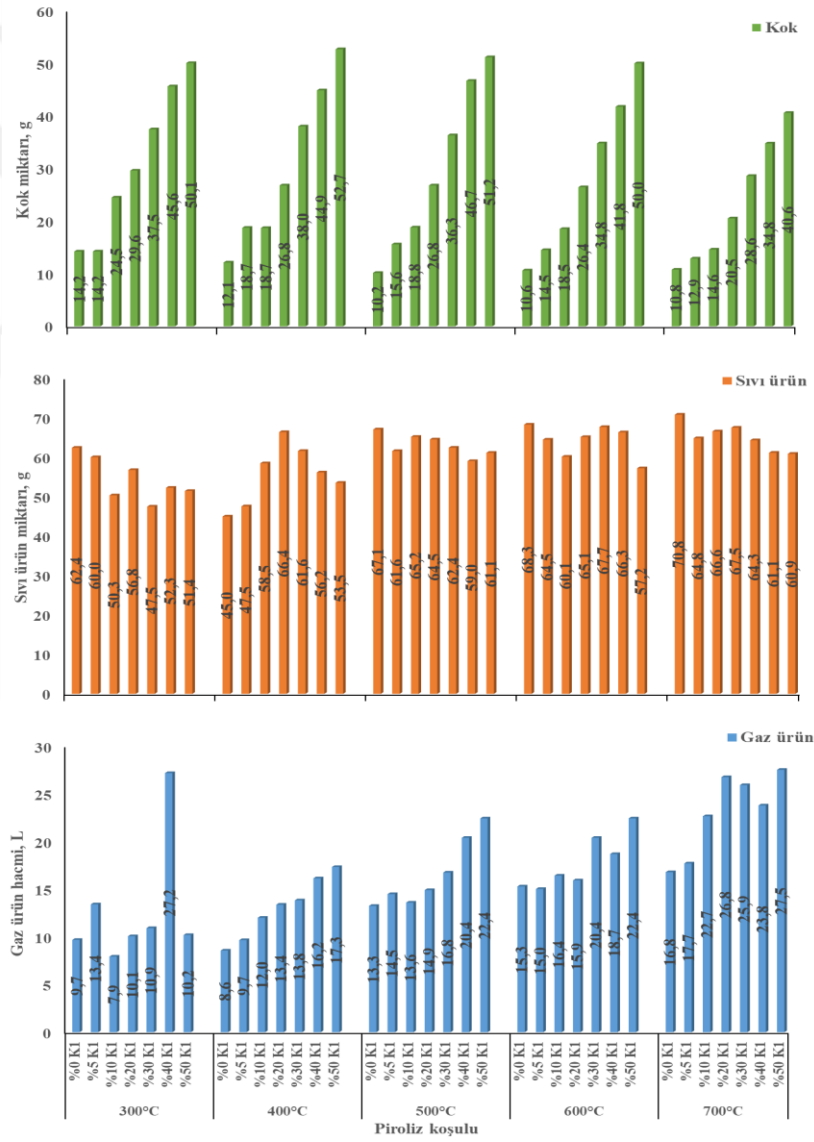
4.4.2. Piroliz sıcaklığı ve K1 dozunun OP+K1 beklemesiz piroliz ürünlerine etkileri

Piroliz Ürün Fraksiyonları

Şekil 4.18'de OP'nin K1 ile farklı oranlardaki karışımlarının 300-700°C sıcaklık aralığı ve 5°C/dk ısıtma hızı ile pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin dağılımı verilmiştir. OP ve K1 katalizörünün farklı oranlarda karışımlarında, farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen temel piroliz ürünleri piroliz koku, yağı ve gazıdır. Piroliz koku ve yağları deney sonucunda tartılarak, ürün miktarları ağırlık olarak grafikte gösterilmiştir. Piroliz gazları ise deney sonucunda oluşan gazlarla birlikte gazometrede gözlenen yükselme miktarları kullanılarak hacimsel olarak hesaplanmıştır.

OP ve K1 karışımlarının pirolizi sonucunda elde edilen piroliz kokları sıcaklık ve karışımdaki K1 dozuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Çalışma kapsamında seçilen sıcaklık değerlerinin hepsi için piroliz koku miktarının en düşük olduğu durumlar OP'nin tek başına pirolizinde gözlenmiştir. OP ile K1'in farklı oranlardaki karışımlarında aynı sıcaklık için K1 dozu arttıkça eklenen dozdan kaynaklı olarak kok miktarı artmıştır (Şekil 4.18). Çalışma kapsamında elde edilen K1 katalizörünün yapısı dolomite benzerlik gösterdiğinden (Ca•Mg(CO₃)₂) ve dolomitin bozunması çalışılan piroliz derecelerinden daha yüksek sıcaklıklarda arttığından (700°C ve üzeri) (Olszak-Humienik ve Jablonski, 2015), karışımdaki K1 katalizörleri piroliz sonrası kokun

içerisinde kalarak kok miktarlarını arttırmıştır. Aynı K1 dozu için sıcaklığın artışı çoğunlukla piroliz kok miktarını düşürmüştür ve en düşük kok miktarları 700°C sıcaklıkta elde edilmiştir (Şekil 4.18). Bu sebeple hem katalitik hem de katalitik olmayan OP pirolizi için, sıcaklık artışının parçalanmayı arttırması sebebiyle piroliz kokundaki miktarı azalttığı söylenebilir. Aynı K1 dozları için sıcaklık artışıyla piroliz koklarında elde edilen bu düşüş literatürdeki dolomit katalizörüyle yapılan OP pirolizi çalışmalarıyla da benzerlik göstermektedir (Encinar vd., 2009; Taralas ve Kontominas, 2006). Aynı K1 dozlarında sıcaklık artışıyla koklarda gözlenen bu azalış K1'in OP'nin organik yapısında parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak kok ürün verimlerini piroliz sıcaklığına bağlı olarak azalttığını göstermektedir.



Şekil 4.18. OP+K1 karışımlarının piroliz ürün fraksiyonları (ürün miktarları 100g OP (Şekil 3.1) bazında hesaplanmıştır.)

OP'nin tek başına ve K1 ile farklı oranlarda karışımının pirolizi sonucunda elde edilen yağ ürünlerin miktarı piroliz kokuna benzer şekilde hem sıcaklıkla hem de K1 dozuyla değişiklik göstermiştir. Piroliz yağlarında 400°C hariç tüm sıcaklıklar için en yüksek miktar %0K1 dozunda, yani konvansiyonel piroliz koşulunda gözlenmiştir ve K1 piroliz yağ miktarında düşüşe sebep olmuştur. Literatürde de çalışma kapsamında bulunan sonuçları destekleyici çalışmalar mevcuttur. Pirinanın dolomit ile katalitik pirolizinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, 500°C-700°C sıcaklık aralığında çalışılmış ve bu sıcaklıklarda dolomitin piroliz yağ miktarını azalttığını gözlemlemiştirlerdir (Encinar vd., 2009). 400°C'de ise piroliz yağ miktarı diğerlerinden farklı bir eğilim göstermiştir (Şekil 4.18). Bu durum pirinanın bozunmaya başlama sıcaklıklarıyla açıklanabilir. Pirina lignoselülozik bir biyokütle olduğu için farklı sıcaklık aralıklarında, farklı bozunma eğrisi gösterir. Pirinanın ilk bozunma sıcaklığı genellikle 220-315°C dereceler arasında hemiselülozun bozunmasıyla başlar. İkinci ve en çok bozunmanın görüldüğü sıcaklık aralığı selüloz bozunmasının da başladığı 315-400°C'dir. Lignin fraksiyonun bozunması çok daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Kabakcı ve Aydemir, 2014). Bu sebeple, pirinanın pirolizinde 400°C sıcaklığın bir pirolizde geçiş sıcaklığı olduğu için piroliz ürünlerinde farklı eğilimler göstermesi beklenen bir sonuçtur. Aynı katalizör dozları için sıcaklık değerinin artmasının çoğunlukla piroliz yağ miktarında artışa sebep olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.18). Bu durum pirinayla yapılan önceki çalışmayla da tutarlılık göstermektedir. Yapılan çalışmada, pirinanın 450°C-600°C piroliz sıcaklığı ve 5°C/dk ısıtma hızında elde edilen piroliz yağ miktarlarının, sıcaklık artışıyla arttığı belirtilmiştir (Dinc ve Yel, 2018).

Pirina ve K1 katalizörünün farklı oranlarda karışımlarının farklı sıcaklıklardaki pirolizinde elde edilen gaz ürünlerde en düşük gaz hacmi çoğunlukla %0K1 dozunda gözlenmiştir ve K1 oluşan gaz ürün miktarını arttırmıştır. Pirina ve K1 katalizörünün farklı oranlarda karışımlarının farklı sıcaklıklardaki pirolizinde elde edilen gaz ürünler, piroliz sıcaklığı arttıkça, birkaç istisna haricinde, düzenli olarak artmıştır (Şekil 4.18). Gaz miktarlarındaki en düzensiz değişim ise 300°C piroliz sıcaklığında gözlenmiştir. Bu durum yine bu sıcaklıkta OP pirolizinin tamamlanması için düşük olması ve pirina yapısındaki hemiselüloz ve selülozun parçalanma sıcaklık aralıklarına denk gelmesiyle açıklanabilir. Daha yüksek sıcaklıklardaki piroliz gazlarının artışı da termal parçalanma reaksiyonlarının artışıyla beraber daha fazla gaz oluşumuna dayandırılabilir. Bu bulgular literatürdeki pirina çalışmalarıyla örtüşmektedir (Taralas ve Kontominas, 2006; Encinar vd., 2009). Aynı piroliz sıcaklıklarında, karışımdaki K1 dozunun artışıyla

piroliz gazlarında genelde artış eğilimi gözlenmiştir fakat bazı piroliz koşullarında istisnalar mevcuttur. Bu durumun K1 katalizörünün parçalanma reaksiyonlarının pirinanın pirolizinde daha fazla değişken faktöre bağlı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolomit inert ortam ve CO₂ barındıran ortamda aynı sıcaklıklarda ve aynı reaksiyonlarla parçalanmamaktadır (Valverde vd., 2015). Ortamda eğer CO₂ varsa parçalanma 2 aşamada gerçekleşmektedir (Denklem 4.2, 4.3) (Valverde vd., 2015; Yuan vd., 2019).

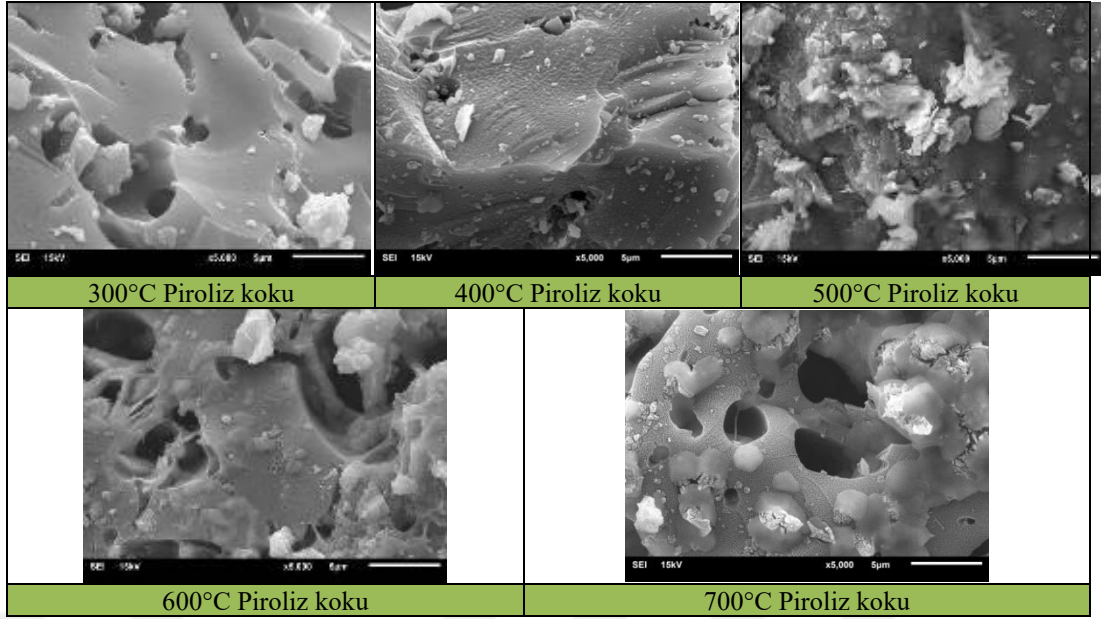
Reaksiyon (4.3) endotermik kalsinasyon reaksiyonudur ve 660-840°C aralığında gerçekleşir. Pirina pirolizi sabit yataklı kesikli piroliz sisteminde gerçekleştirildiği için piroliz esnasında reaktörde oluşan CO₂'in prosesi etkileyebileceği düşünülmektedir. Dahası, pirinanın içerisinde en çok bulunan inorganik elementlerden birisi de kalsiyumdur. Bu durumun da yine katalitik pirolizi etkileyeceği düşünülmektedir.

4.4.3. OP+K1 beklemez piroliz koklarının karakterizasyonu

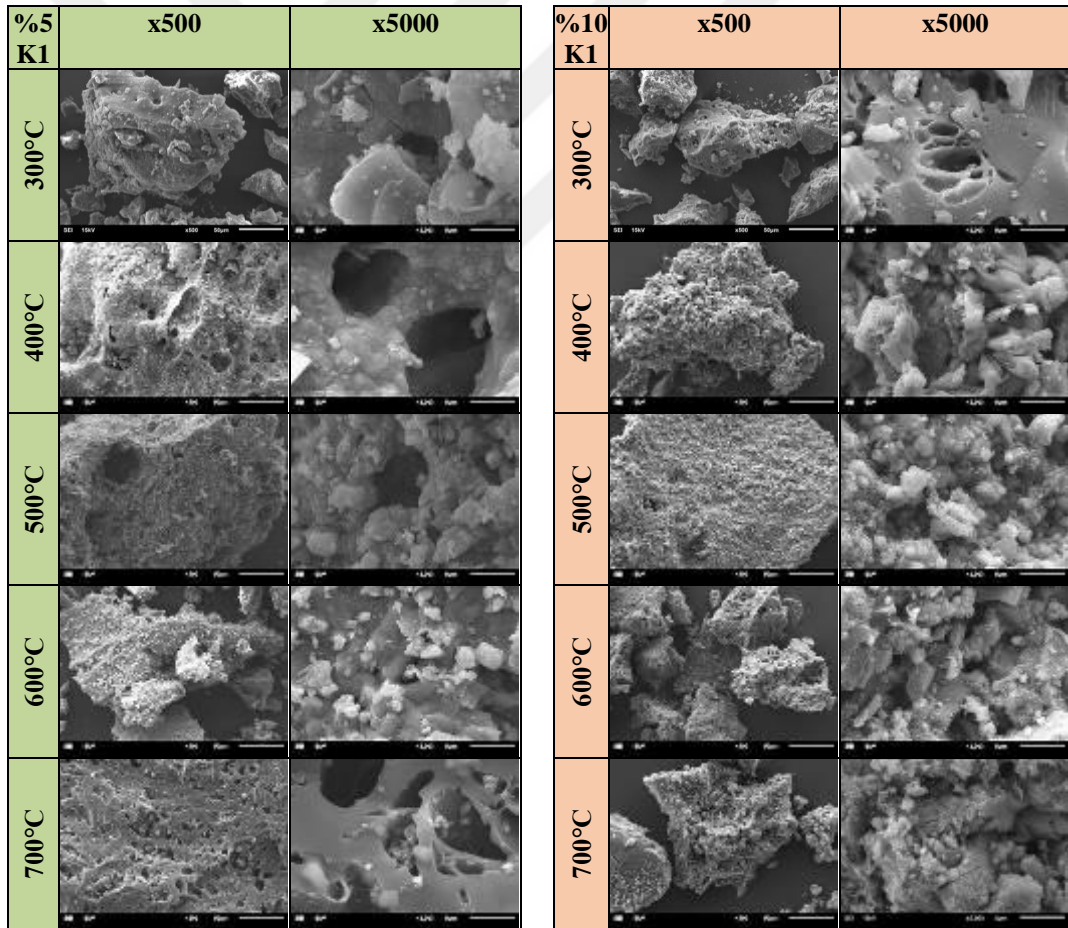
Kok yüzey morfolojisi

OP'nin tek başına pirolizinden elde edilen kokların SEM görüntüleri Şekil 4.19'da, OP + K1'in değişen oranlarda karışımlarının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen piroliz koklarının SEM görüntüleri ise Şekil 4.20'de sunulmuştur.

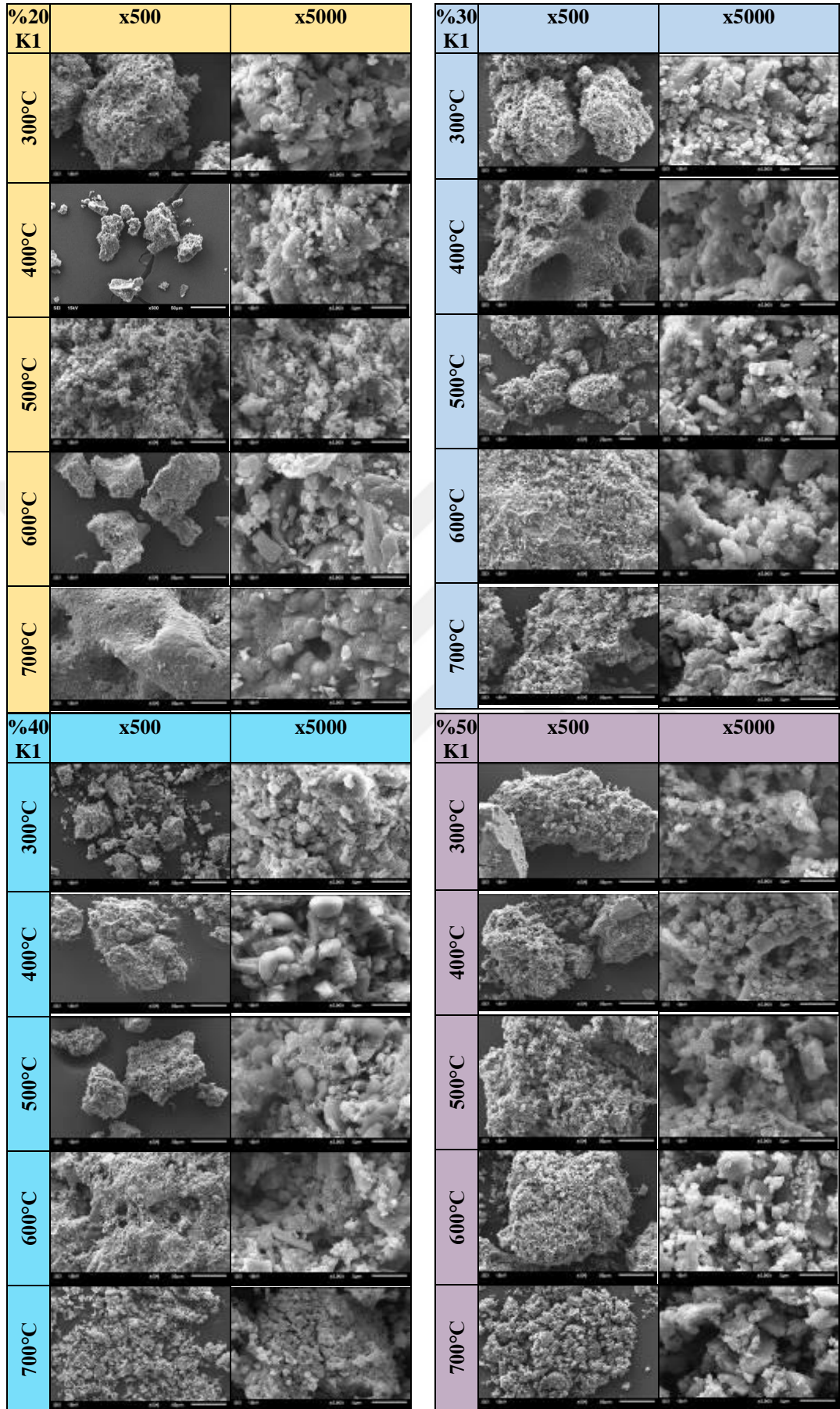
OP atığının tek başına pirolizinden elde edilen kokların SEM görüntülerinden (Şekil 4.19), 300°C ve 400°C piroliz koklarında yüzeylerinin pürüzsüz olup yağimsı yapışık bir kitleye benzediği ve bu nedenle OP'nin tamamının bozunmadığı düşünülmektedir. 500°C'dan itibaren bozunmanın daha fazla gerçekleşmeye başladığı, pürüzlülüğün artmasından, az sayıda da olsa küçük gözeneklerin oluşumundan ve kok parçacıklarının ortaya çıkmasından tahmin edilebilir. 600°C ve 700°C piroliz sıcaklıkları için kok yapısında gözenekli bir yapı olduğu söylenebilir, bu da OP'nin büyük çoğunluğunun veya tamamının parçalandığı anlamındadır. Selülozun bozunması nedeniyle piroliz sırasında bazı amorf karbon yapıları da oluşur (Zhao vd., 2017)). Amorf karbon yapılarının mikro gözenekler oluşturabileceği bildirilmiştir (Vamvuka ve Sfakiotakis, 2011). Daha yüksek bir piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin salınmasına neden olur ve daha fazla gözenek oluşturur (Shaaban vd., 2014).



Şekil 4.19. Tek başına OP pirolizi kok ürünün SEM görüntüleri (5K büyütme)



Şekil 4.20. OP+ K1 piroliz koklarının farklı büyütmelerde yüzey görüntüleri



Şekil 4.20. (devam) OP+ K1 piroliz koklarının farklı büyütmelerde yüzey görüntüleri

600°C kokunun gözenekleri daha büyük ve şekilsiz olduğu halde, 700°C kokunun gözenekleri daha küçük ve daha yuvarlak hatlara sahiptir. Örneğin, saman kokunda en geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi 800°C'da tespit edilmiştir, çünkü sinterlenme yani gözenekli yapıda tozların yüzey alanının küçülmesi, partikül temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek hacminin küçülmesi ve birbirine temas eden parçacıkların birbirine bağlanması daha yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır (Zhang vd., 2015).

OP'nin %5K1 ile pirolizinden elde edilen kokun SEM görüntüleri (Şekil 4.20) incelendiğinde, 300°C'da elde edilen kokun katalizörsüz OP kokuna göre (Şekil 4.19) nispeten daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu, yağimsı görüntünün olmadığı, kok yapısında büyük parçacıklar ve az sayıda gözenek olduğu görülmüştür. 400°C'de kok yapısında makro gözenekler olduğu, 500°C'de pürüzlülüğün arttığı, 600°C'de pürüzlülüğün daha da artarak gözeneklerin küçüldüğü ve 700°C'de ise muhtemelen OP'nin tamamen parçalanması sonucu gözenekler arası duvarların çökmesi ile gözenek boyutlarının önemli ölçüde büyüdüğü ve pürüzsüz yüzeye sahip bir kok elde edildiği görülmektedir. %10 K1 dozunda 300°C piroliz sıcaklığında da %5 K1 dozuna benzer şekilde yağimsı, düz ancak katalizör içermeyen numuneye göre nispeten pürüzlü kok yüzeyleri gözlenmektedir. Dahası, gözenek sayısının arttığı ve parçacık boyutunun biraz küçüldüğü, makro gözeneklerle birlikte mikro gözeneklerin de olduğu gözlenmiştir. Bu durum, katalizör dozundaki artışın OP'nin parçalanması üzerine olan etkisini göstermektedir. %10 K1 dozunda 400°C piroliz kokunun %0K1 ve %5 K1 dozuna göre önemli ölçüde farklı ve pürüzlü olduğu ve pürüzlülüğün piroliz sıcaklığının artmasıyla daha da arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.20). %10 K1 dozunda 600°C ve 700°C koklarının yapılarının birbirine çok benzer olduğu görülmüş olup bu dozun bile 600°C ve üzeri gibi yüksek sıcaklıklarda OP'nin neredeyse tamamının parçalanmasında etkili olduğu sonucuna varılabilir.

%20K1 ve daha yüksek K1 dozlarında elde edilen koklarda yağimsı, düz, makro gözenekli yüzeyler oluşmamıştır. OP'nin %20K1 dozunda 300°C sıcaklıkta bile elde edilen kokun pürüzlü ve daha küçük gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu dozda 400-500°C'da pürüzlülük, %10K1 dozu kokuna göre önemli ölçüde artmaktadır. 600°C'da kok parçacıkları bir araya gelmeye başlamakta ve 700°C'da sinter benzeri bir oluşum gözlenmektedir (Şekil 4.20). Bu durum, yüksek K1 dozları için en fazla 600°C piroliz sıcaklığının yeterli olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

K1 dozu %30'a çıkarıldığında (Şekil 4.20) doz ve sıcaklık artışının kok yapısı üzerine belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Bu durum OP'nin parçalanmasını tamamlamasıyla açıklanabilir. Bu dozlarda elde edilen koklar pürüzlü bir yüzeye sahiptir. 300°C sıcaklıkta elde edilen kokun yapısında büyük topaklanmalar (aglomeratlar) küçülme de kok parçacıklarının boyutu küçülmüş ve sayısı artmıştır, 400-600°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen koklarda nispeten daha kristalli bir yapıdan söz edilebilir (Şekil 4.20), bu sıcaklıklarda gözenekliliğin biraz daha arttığı, 700°C'da ise tekrardan parçacıkların bir araya gelerek sinterlenme olayının olduğu söylenebilmektedir.

OP'nin 300°C'de %40 K1 dozu ile pirolizinden elde edilen kokun yapısındaki pürüzlülük ve gözeneklilik %30 K1 dozundakine kıyasla fazla değişmemiş olsa da, %50 K1 dozunda pürüzlülük ve gözenekliliğin artması söz konusudur (Şekil 4.20). Bu durum %30 ve %40 K1 dozlarında doz artımının bu sıcaklık için fazla etkili olmamasına rağmen %50 K1 dozunda katalizörün etkili olduğunu göstermektedir. 400°C'da fazla değişim olmasa da sıcaklığın 500°C, 600°C ve 700°C'a yükselmesi ile kok yapıları daha pürüzlü hale gelerek benzerlik göstermiştir. Bu bulgularla, yüksek K1 dozları için en fazla 500-600°C piroliz sıcaklığının yeterli olabileceği belirtilebilir.

OP'nin 300°C'de %50K1 dozu ile pirolizinden elde edilen kokun yapısını gösteren SEM görüntüsünden (Şekil 4.20), aynı sıcaklıkta %40K1 dozu kokuna benzer yapı olduğu görülmüştür. Diğer piroliz sıcaklıkları için de dozlar karşılaştırılırsa, aynı yorum yapılabilir. %50K1 dozunda kok yapısında fazla bir değişimin olmaması, muhtemelen %40K1 dozu ve 500-600°C piroliz sıcaklıklarında OP'nin maksimum parçalanmasından kaynaklı olabilir. Bu gözlemler, OP pirolizi için 500°C sıcaklığın ve kullanılan katalizörün etkili olduğunu göstermekte ve en fazla %40K1 dozunun yeterli olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 4.5'te SEM görüntülerine ilaveten değişen K1 dozlarının kok yüzey alanları üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Çizelgeye göre K1 dozu veya piroliz sıcaklığının kok yüzey alanları üzerine sistematik bir etkisi tanımlanamamaktadır. %10-%40 katalizör dozları için piroliz sıcaklığı 700°C'de elde edilen kokların yüzey alanı 300°C'de elde edilen koklara kıyasla artış göstermiştir. Artan piroliz sıcaklığının biyokömür yüzey alanında ve gözeneklilikte değişikliklere neden olduğu bilinmektedir. Bu, büyük olasılıkla organik maddenin ayrışmasından ve mikro gözeneklerin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Katyal vd., 2003). Biyokömürün yüzey alanı artan sıcaklıkla artar. Bunun nedeni, artan piroliz sıcaklığı ile gözenek bloke eden maddelerin

uzaklaştırılması veya termal olarak kırılması ve böylece dışarıdan erişilebilir yüzey alanının artmasıdır (Rafiq vd., 2016).

Çizelge 4.5. OP+K1 karışımlarının değişen K1 dozu ve piroliz sıcaklıklarında elde edilen kok örneklerinin BET yüzey alanı bulguları

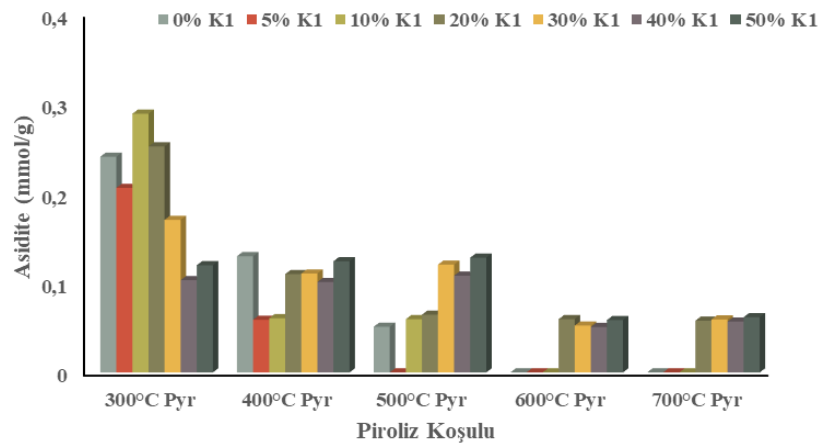
K1 (%)	T°C	Yüzey Alanı (m ² /g)	K1 (%)	T°C	Yüzey Alanı (m ² /g)
5	300	11,775	30	300	-
5	400	6,913	30	400	3,452
5	500	5,506	30	500	2,837
5	600	1,647	30	600	7,546
5	700	6,359	30	700	18,926
10	300	4,255	40	300	2,956
10	400	4,894	40	400	2,629
10	500	1,389	40	500	4,293
10	600	2,669	40	600	4,092
10	700	13,645	40	700	14,923
20	300	3,919	50	300	2,424
20	400	8,778	50	400	26,206
20	500	19,738	50	500	24,682
20	600	7,068	50	600	4,049
20	700	-	50	700	7,835

Piroliz, organik maddelerin (selüloz, lignin) ilerleyici bozunması ve damar demetleri veya kanal yapısının oluşumu yoluyla yüzey alanını ve gözenek hacimlerini artırabilir (Li vd., 2013; Zhao vd., 2017). Ayrıca, alifatik alkilerin ve ester gruplarının yok edilmesi ve aromatik lignin çekirdeğinin daha yüksek piroliz sıcaklıklarına maruz kalması, yüzey alanının artmasına neden olabilir (Chen ve Chen, 2009). OP'nin bünyesindeki lignoselülozik yapı yüksek piroliz sıcaklıklarında daha iyi parçalanarak koku gözenekli bir hale getirmiş ve yüzey alanı da artış göstermiştir. Bu gözenekliliğin artışı SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır (Şekil 4.20). Katalizör dozunun artması ile özellikle 400°C ve 500°C piroliz sıcaklıklarında gözenekliliğin artması (Şekil 4.20) yüzey alanının da artmasına neden olmuştur. %50 doz ile 400°C ve 500°C piroliz sıcaklıklarında en yüksek yüzey alanı değeri elde edilmiştir. Katalizör dozunun artışına bağlı olarak gerçekleşen dehidrasyon ve demetilasyon reaksiyonları ile parçalanma hızlanır (Kawamoto, 2017; Duan vd., 2019).

Kok yüzey asitliği

OP pirolizinde 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen koklar en yüksek yüzey asitliğine sahip olup artan K1 oranı ile birlikte kok yüzey asitliğinde azalma gözlenmiştir. Ham OP ve tüm OP+K1 pirolizlerinde artan piroliz sıcaklığı ile birlikte

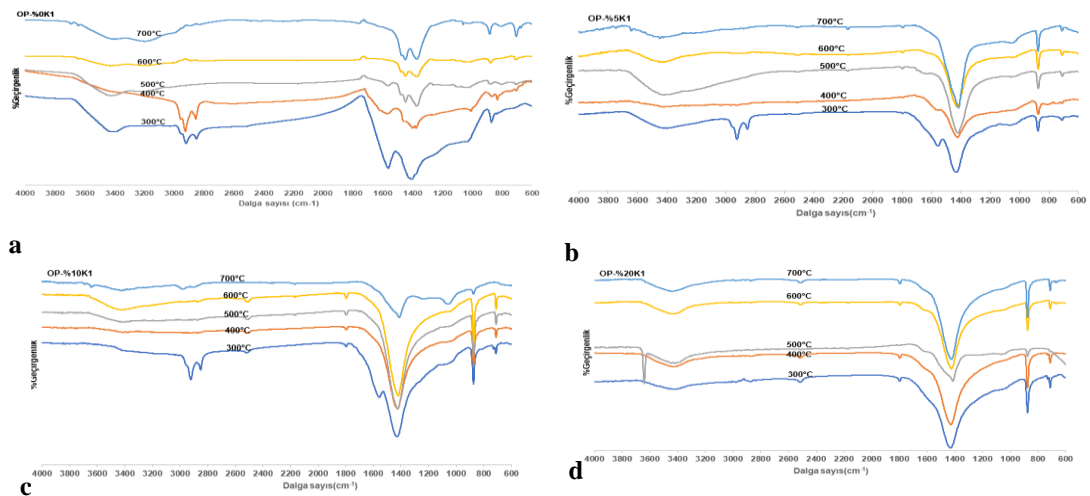
koklarında yüzey asitliği azalmaktadır. Ham OP ve düşük K1 oranlarında (%5-10K1) yüksek piroliz sıcaklıklarında (600-700°C) elde edilen koklarda yüzey asit özelliğini tamamen kaybetmektedir (Şekil 4.21). Yuan vd. (2011), –COO– ve –O– gruplarının ve biyokömürlerin karbonat içeriğinin alkali özelliklerden sorumlu olduğunu bildirmiştir. Malzemenin kaynağından bağımsız olarak karbonizasyon işleminin de yüzey asitliği üzerinde büyük etkisi vardır. Toplam baz katyonlarının ve karbonatların içeriğinin artan sıcaklıkla arttığı bildirilmiştir (Yuan vd., 2011; Tomczyk vd., 2020). 600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda karbonizasyon, tüm ürünleri alkali hale getirir (pH>7.0). Artan sıcaklıkla birlikte daha yüksek pH, piroliz sırasında meydana gelen kül içeriği ve oksijen fonksiyonel gruplarındaki artışlarla ilişkilendirilmiştir (Zhao vd., 2017). Asidik fonksiyonel grupların (–COOH) kaybolması ve bazik fonksiyonel grupların ortaya çıkması ek katkılardır (Al-Wabel vd., 2013). Bununla birlikte, 300°C'nin üzerinde piroliz sıcaklığının artmasıyla alkali tuzlar organik maddelerden ayrılmaya başlar (Ding vd., 2014; Yuan vd., 2011) ve ürünün pH'ını yükseltir. Buna karşılık, selüloz ve hemiselülozlar 200–300°C aralığında ayrışır ve ürünlerin pH'ını düşüren organik asitler ve fenolik maddeler üretilir (Yu vd., 2014; Tomczyk vd., 2020; Abe vd., 1998; Shinogi ve Kanri, 2003). Mitchell vd., (2013) biyokömürün 480°C'ye kadar olan sıcaklıklarda üretildiğinde, fenolik asit ve karboksil grupları gibi bazı asidik oksijenli fonksiyonel grupların korunduğunu ileri sürmüştür. Alkali tuzların tümü pirolitik yapıdan salındığında pH 600°C civarında sabit hale gelir (Shinogi ve Kanri, 2003; Tomczyk vd., 2020).



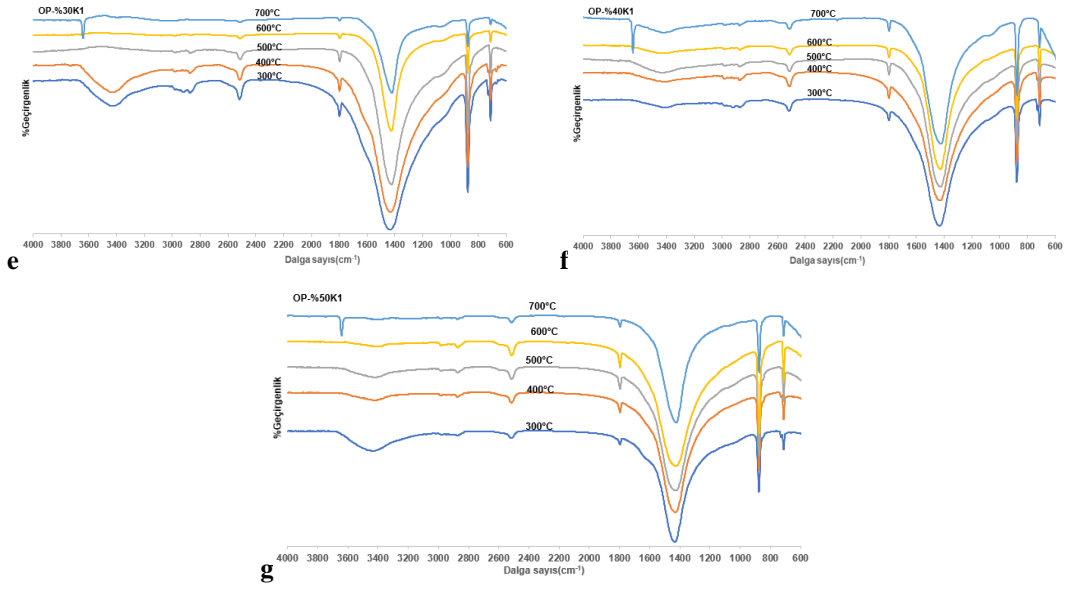
Şekil 4.21. OP ve OP+K1 pirolizi çalışmalarından elde edilen kok ürünlerin yüzey asit değerleri

Kokların kimyasal bağ yapıları

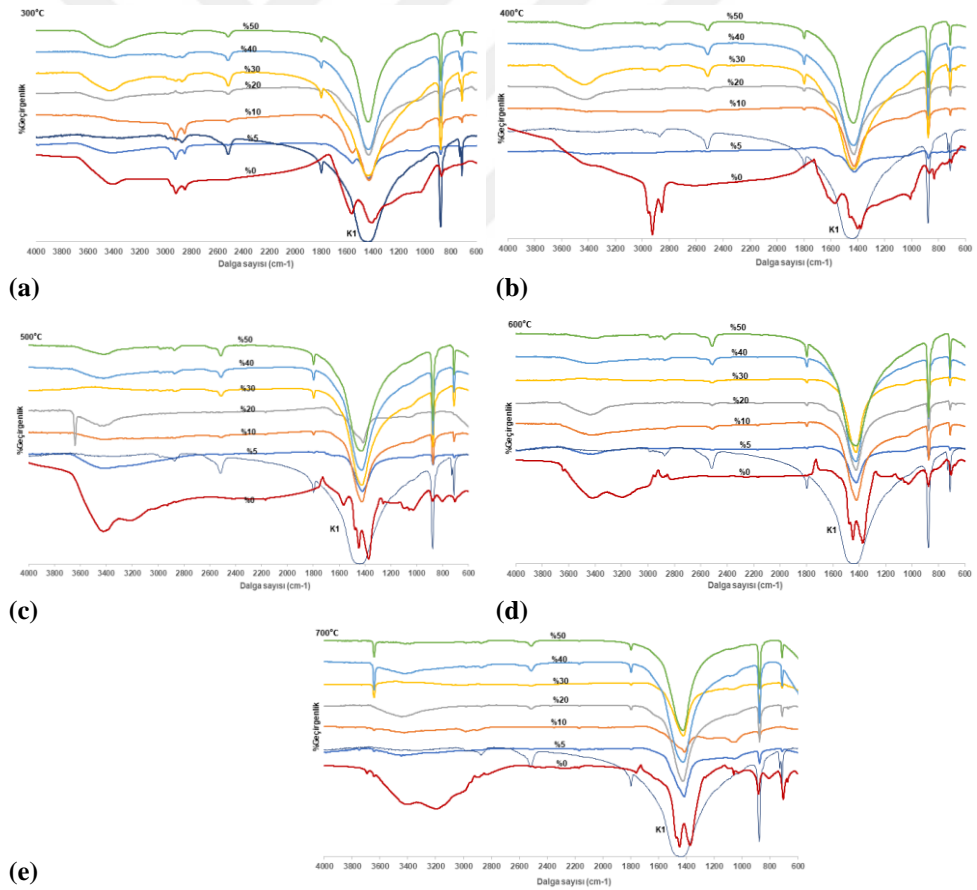
OP'nin %0 K1 dozunda 300-700°C piroliz sıcaklığında elde edilen kokların FTIR spektrumlarında (Şekil 4.22), 500°C piroliz sıcaklığına kadar 1570 cm⁻¹ civarı aromatik yapıya ait bantların şiddeti gittikçe küçülmüş, 600-700°C piroliz sıcaklığında kaybolmuştur. Bunun yerine 500-700°C piroliz sıcaklıklarında 1448 cm⁻¹ ve 1370 cm⁻¹ civarı CH₃ düzlem içi asimetric ve simetric eğilme bantları oluşmuştur. 2918 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹'de olan alifatik C-H gerilme bantları sadece 300°C ve 400°C piroliz sıcaklıkları için tespit edilmiştir. 871 cm⁻¹'de alken C-H bağı tüm sıcaklıklar için varlığını sürdürmüştür. Bu sonuçlar, 500°C piroliz sıcaklığı üzerinde OP'deki ligninin neredeyse tamamının parçalandığını ve kok yapısının ağırlıklı alifatik karbondan oluştuğunu göstermektedir. %5 ve %10 K1 dozlarında OP'nin farklı sıcaklıklardaki piroliz koklarının FTIR spektrumlarında katalizör etkisiyle değişiklikler gözlemlenmiştir. Sadece 300°C piroliz sıcaklığında %5 ve %10 K1 dozu ile elde edilen kokların FTIR spektrumları, aynı sıcaklıkta %0 K1 dozundaki OP kokunun spektrumu ile benzerlik göstermiş, fakat 1570 cm⁻¹ civarı aromatik yapıya ait bant şiddeti katalizör dozunun artmasıyla küçülmüştür. %5 K1 dozlarının 400-700°C piroliz sıcaklıklarındaki piroliz koklarında bu bant iyice küçülürken, %10 K1 dozunun 400-700°C piroliz sıcaklıklarındaki koklarda spektrum K1'in FTIR spektrumu ile benzer olmuştur (Şekil 4.22 ve 4.23). Bu durum, %5'in üzeri katalizör dozlarının ve 300°C üzerindeki piroliz sıcaklıklarının daha etkili olduğunu göstermektedir. Yapılan araştırmalarda 1570 cm⁻¹ civarındaki aromatik yapıya ait bantların organik madde dekompozisyonundaki artışla beraber azalacağını belirtilmiştir (Kim vd., 2013).



Şekil 4.22. OP atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının piroliz sıcaklığı ile değişen FTIR spektrumları: a) %0 K1 b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu



Şekil 4.22. OP atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının piroliz sıcaklığı ile değişen FTIR spektrumları: e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu; g) %50 K1 dozu (devam)



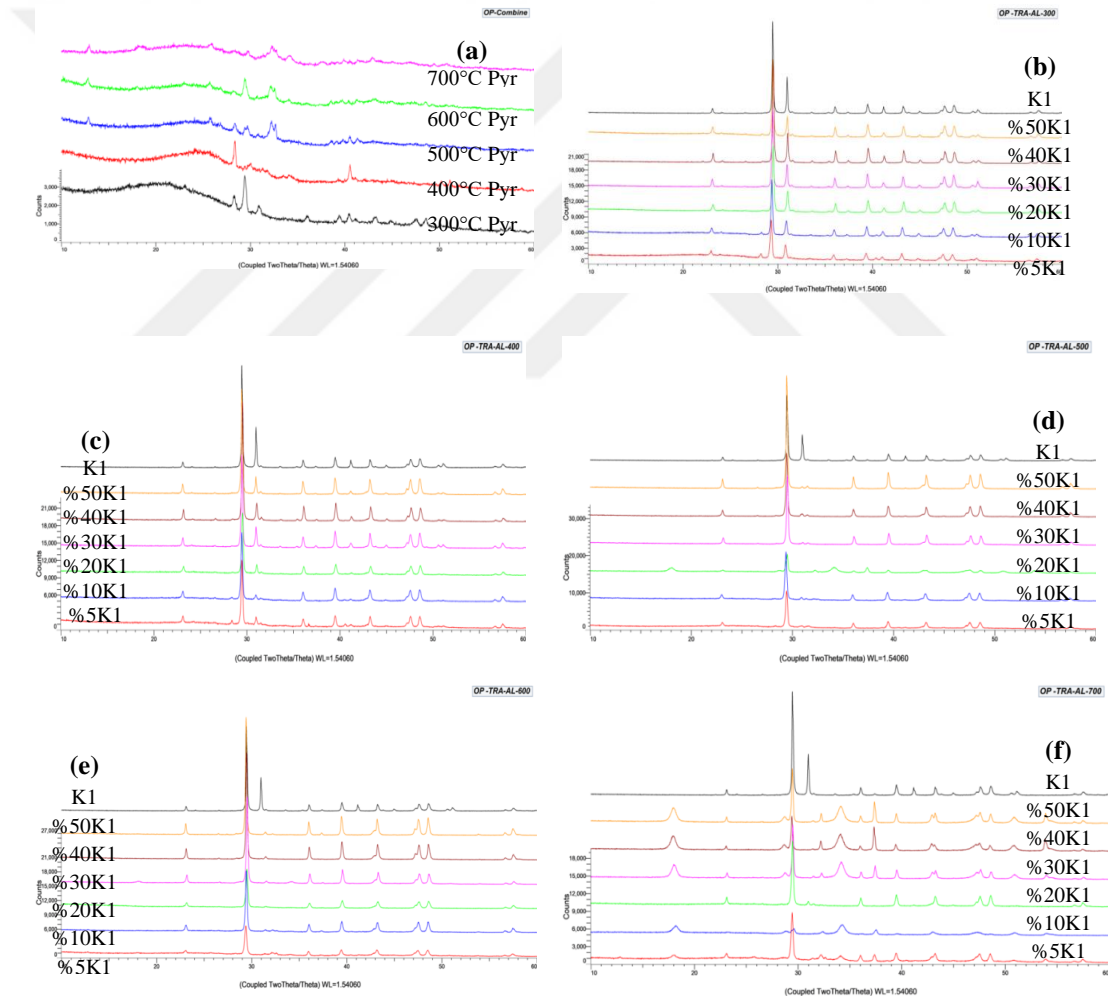
Şekil 4.23. OP atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının K1 dozu ile değişen FTIR spektrumları: a) 300°C piroliz sıcaklığı; b) 400°C piroliz sıcaklığı; c) 500°C piroliz sıcaklığı; d) 600°C piroliz sıcaklığı; e) 700°C piroliz sıcaklığı

%0 K1 içeren, yani katalizörsüz OP'nin 300°C,400°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen kokların FTIR spektrumunda (Şekil 4.22 ve 4.23), 3400 cm⁻¹ civarında O-H gerilmesine, 2918-2847 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilme bantları görülmüştür. 1568 cm⁻¹'de aromatik C=C, 1416 cm⁻¹'de aromatik halka C-H titreşimi, 1031 cm⁻¹'de lignin yapısındaki siringil halkası, 1007 cm⁻¹'de fenollerin C-O gerilmesi, 871 cm⁻¹'de alken C-H bağına ait bantlar tespit edilmiştir. 300°C %5 ve %10 K1 dozlarında 1416 cm⁻¹'de aromatik halka C-H titreşimi bandı hariç diğer bantlar görülmeye devam etmiştir. Bu sıcaklığın %20 ve üzeri K1 dozlarında ise 3400 cm⁻¹ civarında O-H gerilmesine ait bant aynı kalsa da, 1568 cm⁻¹'de aromatik C=C, ve 1031 cm⁻¹'de lignin yapısındaki siringil halkasına ait bantlar küçülmüş, 1416 cm⁻¹'de aromatik halka C-H titreşimine ait bant ise görülmemiştir. Bu sonuçlar, aynı piroliz sıcaklığında katalizör dozunun artmasıyla OP'nin daha fazla parçalandığını ve kok yapısının değiştiğini göstermektedir.400°C %0K1 dozunda ise K1 kullanılması durumunda sadece 2873 cm⁻¹'de alkanlara ait çok küçük bant tespit edilmiştir. Bu durum, hem piroliz sıcaklığının 300°C'dan 400°C'a yükselmesi, hem de K1 dozunun artması ile OP'nin parçalanma oranının artarak kok yapısını büyük oranda K1'in oluşturduğunu göstermektedir. 500-700°C piroliz sıcaklıklarında, %0 K1 dozunda OP kokunun FTIR spektrumlarında yukarıda açıklanan aromatik ve alifatik gruplara ait bazı bantlar görülse de, %5-50 K1 dozlarında OP kokunun kimyasal yapısı K1 ile benzerlik göstermiştir (Şekil 4.22 ve 4.23). Bu da kok yapısını yine büyük oranda K1'in oluşturduğunu göstermektedir. Tüm bu sonuçlardan, 400°C ve üzeri piroliz sıcaklıklarında %10 K1 dozu ile OP'den elde edilen kok yapısının büyük çoğunlukla katalizörden oluştuğu düşünülebilir. %20-50 K1 dozları ve 300°C dahil tüm piroliz sıcaklıklarında spektrumlarında sadece katalizöre ait bantlar görülmesi de yine aynı şekilde yorumlanabilir (Şekil 4.22 ve 4.23).

Kokların mineralojik yapısı

Piroliz sıcaklığının OP piroliz kokunun yapısına etkilerini belirleyebilmek amacıyla K1 ilave etmeksizin ve K1 ile farklı sıcaklıklarda piroliz işleminden elde edilen kokların XRD paternleri Şekil 4.24a'da ve XRD paternlerinin kütüphane taramasıyla cihazda eşleştirilmesi sonucu belirlenen her bir paternin olası bileşenleri de Çizelge 4.6'da sunulmaktadır. Literatürde, $2\theta = 13.3-17.3^\circ$; $18.4-25.6^\circ$ ve $32.06-36.26^\circ$ bölgelerindeki piklerin selülozü gösterdikleri rapor edilmiştir (Kristiani vd., 2015). Şekil 4.24'ten, 300°C sıcaklıkta gerçekleştirilen OP pirolizi kokunun XRD paterninde de yaklaşık $2\theta = 14^\circ$ ve 36° civarında gösterilen kırınım zirveleri, selüloz tip I ve II için

(1 $\bar{1}0$) kristal düzlemine ait olabilir. Ayrıca, $2\theta = 20.5^\circ$ civarında geniş bölgedeki pik de selüloz tip I ve II kristal düzlemlerine ait olan karakteristik bir piktir (Samuel ve Adefusika, 2019). Lignin de amorf yapıları bir polimerdir ve biyokütle türüne bağlı olarak karakteristik piki $2\theta = 20-21^\circ$ civarında selüloz piki ile çakışacaktır (Lu vd., 2012; Singh vd., 2015a). Ligninin tamamen parçalanması çok yüksek sıcaklıklara kadar devam edeceğinden, OP'nin 300°C sıcaklık kokunda bozunmadan kalan lignin varlığı olası bir durumdur. OP yapısında başlıca ortak inorganik içerikler olarak K, Ca, Mg ve Na bulunduğu da yukarıda belirtilmişti (Dinc ve Yel, 2020a). $2\theta = 29.5^\circ$ 'de anhidrit (minerallerin sülfat grubu), 43.2° ve 50.2° 'de CaCO_3 ; 48.3° 'de silvit (KCl), 57.4° 'de halit (NaCl) minerallerine ait pikler gözlemlenmiştir (Nanda vd., 2013).



Şekil 4.24. OP atığın ve OP+K1 karışımların farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen koklarının XRD paternleri: a) OP kokları b) 300°C piroliz sıcaklığı; c) 400°C piroliz sıcaklığı; d) 500°C piroliz sıcaklığı; e) 600°C piroliz sıcaklığı; f) 700°C piroliz sıcaklığı

Çizelge 4.6. OP+K1 pirolizi koklarındaki olası mineralojik bileşenlerin piroliz sıcaklığı ve K1 dozu ile değişimi (Siyah yazılı olanlar kok ürünündeki majör bileşenler iken **kırmızı yazılı olanlar** olası minör bileşenleri göstermektedir).

Piroliz Sıc.	Muhtemel Mineralojik Bileşenler	K1 Dozu							K1
		%0	%5	%10	%20	%30	%40	%50	
300°C Pyr	CaCO ₃ Calcite								
	CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite								
	(Mg _{0.03} Ca _{0.97})(CO ₃) Magnesium Calcium Carbonate								
	CaMg _{0.77} Fe _{0.23} (CO ₃) ₂ Ca-Magnesium Iron Carbonate								
	(Ga _{0.039} Sn _{0.942})Te - Gallium Tin Telluride								
	CHBrN ₄ 5-Bromotetrazole								
	(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _n Poly(1,3-propanediol)								
	CuTa ₂ InTe ₄ Copper(I) ditantalum(II) indium telluride								
	C ₆ H ₂₄ CrI ₃ N ₆ -H ₂ O ChromiumTrisethylenediamineIodideHydrate								
	C ₁₄ H ₉ NO ₃ 1-Amino-8-hydroxy-anthraquinone								
	C ₁₆ H ₂₆ ClN ₆ Ni-ClO ₄ Chloro (1,5-bis(1-methylimidazol-2-ylmethyl)-1,5-diazacyclooctane) nickel(2+) perchlorate								
	CaCO ₃ Calcite								
CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite									
(Mg _{0.03} Ca _{0.97})(CO ₃) Calcite, magnesium syn									
Sn _{0.938} Mn _{0.062} Te - Manganese Tin Telluride									
Na _{0.56} V ₂ O ₅ - Sodium Vanadium Oxide									
Ba ₂ TbBiO ₆ - Barium Terbium Bismuth Oxide									
AsMn ₂ O ₇ - Manganese Arsenic Oxide									
C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₁₂ - Glycine maleic acid									
C ₆ H ₆ N ₆ O ₆ 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene									
Hg ₃ Te ₂ O ₉ Mercury Tellurate									
CaCO ₃ Calcite									
CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite									
(Mg _{0.03} Ca _{0.97})(CO ₃) Calcite, magnesium syn									
Ca(OH) ₂ Calcium Hydroxide									
CaO Calcium Oxide									
GdLiSn - Gadolinium lithium stannide									
C ₃₆ H ₂₄ Cl ₂ CoN ₆ O ₁₁ Cobalt phenanthrolineN-oxidePerchlorate									
K _{0.3} Sr _{0.7} (Sn ₂ As ₂)potassium strontium diarsenidodistannate									
Mg(Se _{0.5} Te _{0.5}) - Magnesium Selenide Telluride									
Ga ₂ (SeO ₃) ₃ -3H ₂ O Gallium Selenite Hydrate									
C ₆ H ₆ N ₆ O ₆ 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene									
BC ₅ Boron Carbide									
Ga(PO ₄) Gallium Phosphate									
Ti ₂ B _{0.66} P _{2.66} O _{10.64} Titanium Borate Phosphate									
Sr ₃ (Co ₂ O ₃ Cl ₂) - Strontium Cobalt Oxide Chloride									
CaCO ₃ Calcite									
CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite									
(Mg _{0.03} Ca _{0.97})(CO ₃) Calcite, magnesium syn									
Ca ₂ PbV ₂ O ₈ - Calcium Lead Vanadium Oxide									
CsCe ₂ F ₇ - Cesium Cerium Fluoride									
CuC ₂ O ₄ -H ₂ O - Copper Oxalate Hydrate									
KLiSO ₄ - Lithium Potassium Sulfate									
K ₂ ZnSiO ₄ Potassium Zinc Silicate									
C ₈ H ₄ Br ₂ S ₂ - 5,5'-Dibromobithiophene									
GaNbCo ₂ Cobalt Gallium Niobium									
(NH ₄) ₂ Cu(SO ₃) ₄ -5H ₂ O Ammonium Copper Sulfite Hydrate									
C ₈ H ₂₈ Mo ₈ N ₄ O ₂₆ Bis(1,4-diammoniumbutane) octamolybdate									
Na _{1.604} Mg _{0.666} ((Al _{0.587} Ga _{0.413}) _{10.33} O ₁₇) Sodium Magnesium Aluminum Gallium Oxide									
Pd _{1.89} SnU _{0.9} Palladium Tin Uranium									
Ti _{35.4} Co _{29.4} Al _{55.2} Aluminum Cobalt Titanium									
Pb ₂ Sr ₂ Cu ₂ TaO ₈ Br LeadStrontiumCopperTantalumOxideBromide									
CaCO ₃ Calcite									
CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite									
CaO Calcium Oxide									
Ca(OH) ₂ Calcium Hydroxide									
Na _{0.18} Sr _{0.41} NbO ₃ - Sodium Strontium Niobium Oxide									
TiH _{1.5} Na _{0.5} (PO ₄) ₂ -H ₂ O - Sodium Titanium Hydrogen Phosphate Hydrate									
Ti ₂ O ₅ - Titanium Oxide									
C ₄ H ₉ NO ₃ - 2-amino-3-hydroxybutanoic acid									
Cd _{0.75} Sr _{0.25} O Cadmium Strontium Oxide									
GaNbCo ₂ Cobalt Gallium Niobium									

Selüloza ait piklerin 400°C ve üzeri sıcaklıklar için görülmemesi, pirina yapısındaki selülozun bu sıcaklıklarda parçalanması anlamına gelmektedir. Bu bulgu, literatürde verilen selülozun bozunma bilgisi ile de uyum sağlamaktadır. Biyokütle piroliziyle ilgili literatürde, hemiselüloz, selüloz ve ligninin sırasıyla 220–315°C, 315–400°C ve 160–900°C sıcaklık aralıklarında büyük ölçüde ayrıştığını gösteren sonuçlar elde edilmiştir (Yang vd., 2007; Kabakcı ve Aydemir, 2014). 400°C'daki piroliz kokunda inorganik içeriklere ait piklerin varlığı devam etmiştir. Ayrıca, bozunan selüloz ve ligninden oluşan grafit de kokta bulunabilir. Bu sıcaklıkta, $2\theta = 23^\circ$ 'de yeni oluşan geniş bant, kokta bulunan hem amorf karbon hem de alifatik yan zincirlerin varlığını içeren oldukça düzensiz karbon yapısına işaret etmektedir (Tushar vd., 2012).

500°C'daki piroliz kokunda $2\theta = 44^\circ$ 'de grafitik karbona ait çok küçük pik görülmüş, 600°C ve 700°C piroliz kokları için daha belirgin olmuştur. Buradan, piroliz sıcaklığının artmasıyla, amorf karbon miktarının azaldığı, grafitik karbon miktarının arttığı sonucuna varılabilir (Tushar vd., 2012). Ayrıca, 500-700°C'daki piroliz koklarında $2\theta = 26^\circ$ 'da oluşan yeni pikler de grafitik karbonu göstermektedir (Singh vd., 2015b). Literatürde de 20-30° aralığında geniş bir bandın, bu numunelerde zayıf bir kristal yapının ve karbon açısından zengin bir fazın varlığını gösterdiği açıklanmıştır (Zhang vd., 2018).

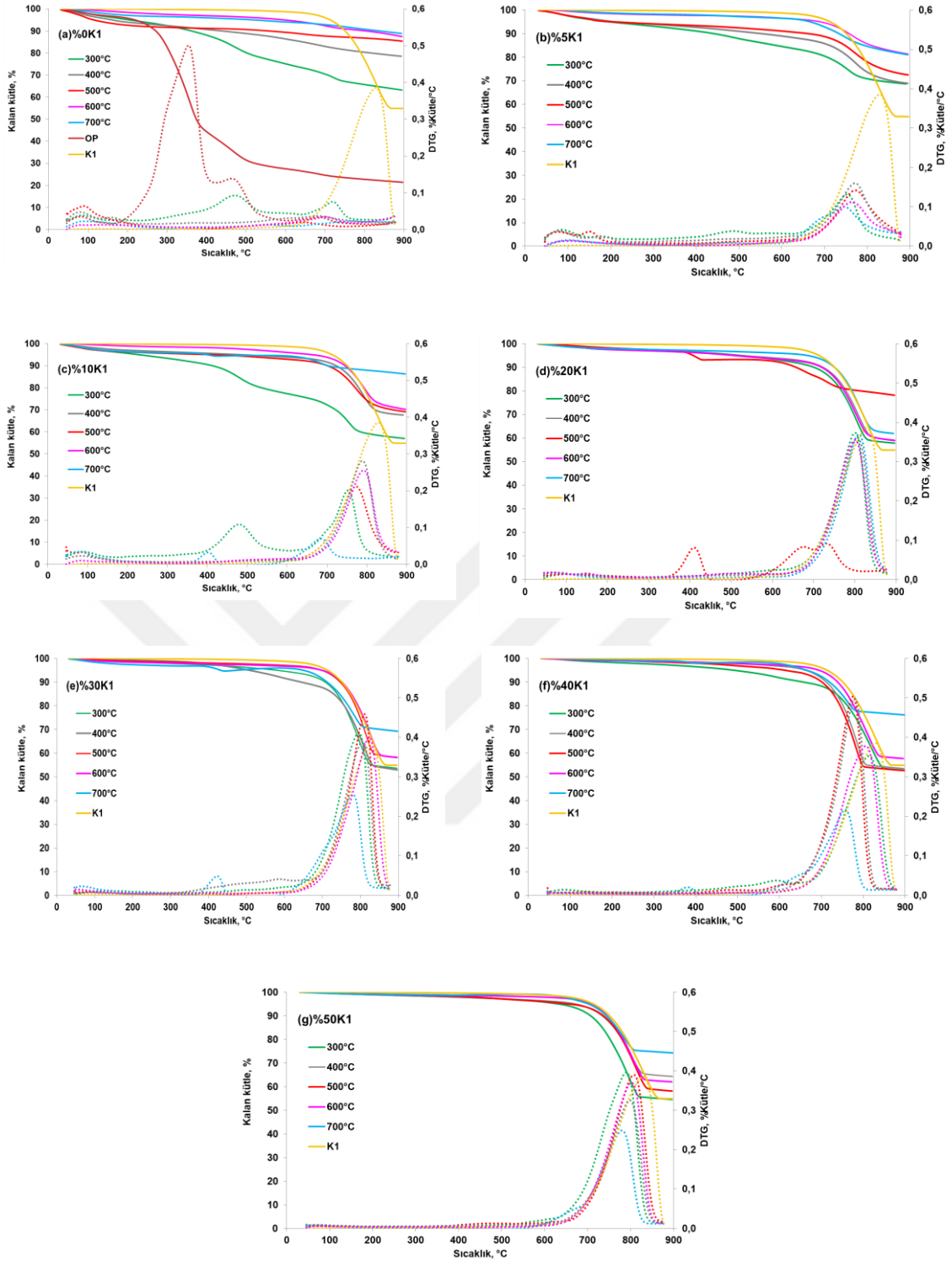
Düşük katalizör oranlarında (%5-10) 300°C ile 400°C piroliz işlemi sonucu elde edilen kok ürünlerin XRD paternlerinde pirinanın kristal yapıdaki selülozik içeriğine karşılık gelen $28^\circ(2\theta)$ civarında bir pik (Altun, 2018) bulunmaktadır (Şekil 4.24b-c). 500°C piroliz sıcaklığı-%5 K1 oranında elde edilen piroliz kokunda da belirlenen bu pik artan sıcaklık ve katalizör oranlarında tesbit edilmemiştir (Şekil 4.24d-f). XRD paternlerinde $28^\circ(2\theta)$ 'daki bu pikler: %5 K1 dozunda 300°C koklarında CHBrN_4 , 400°C, 500°C koklarında ve %10 K1 dozunda 400°C koklarında $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ bileşiklerine karşılık gelmektedir (Çizelge 4.6). 400 ya da 450°C sonunda OP yapısındaki selülozun tamamının parçalanması muhtemeldir. Dolayısı ile piroliz sıcaklığının 500°C ve daha yüksek olduğu sıcaklıklarda selülozu temsil eden pikin koklarda görülmemesi olasıdır. Ama OP'nin bir biyokütle olması sebebiyle farklı piroliz sıcaklığına ait koklarda farklı K1 dozlarında yapıda selüloz olmasa da başka organik bileşenlerin bulunması olağandır. Daha önce sunulan deneysel bulguların sonuçlarında da ifade edildiği gibi 700°C sıcaklığa kadar artan piroliz sıcaklığı ile birlikte katalizör yapı stabil kalmaktadır. Bu nedenle OP'nin pirolizi sırasında ilave edilen K1 oranının artması ile birlikte kok ürünlerin yapılarında da büyük oranda K1'in bulunması beklenen bir durumdur. Bunun

bir sonucu olarak elde edilen koklara ait XRD paternlerinde genel olarak K1 numunesine ait XRD paterninde 20-25° (2θ) arasında belirlenen pik ile 30-50°(2θ) aralığında belirlenen CaCO₃ ve CaMg(CO₃)₂ pikleri gözlenmiştir. Katalizör XRD paterninde yaklaşık 31°-41°-45°- 51°(2θ)'de gözlenen CaMg(CO₃)₂ pikleri 500°C üzerindeki piroliz koklarında MgCO₃'ın yaklaşık 500°C sıcaklıklarda bozunmaya başlaması nedeniyle gözlenmemiştir. Piroliz sıcaklığının 700°C'ye çıkmasıyla birlikte CaCO₃'ın bu sıcaklık civarında ayrışmaya başlaması ile özellikle %30-40 ve 50 K1 oranlarında, 18°-29°-34°-47°-51°(2θ) civarında Ca(OH)₂ pikleri ve 32°-37,5°-54°(2θ) civarında CaO pikleri belirlenmiştir (Şekil 4.24f).

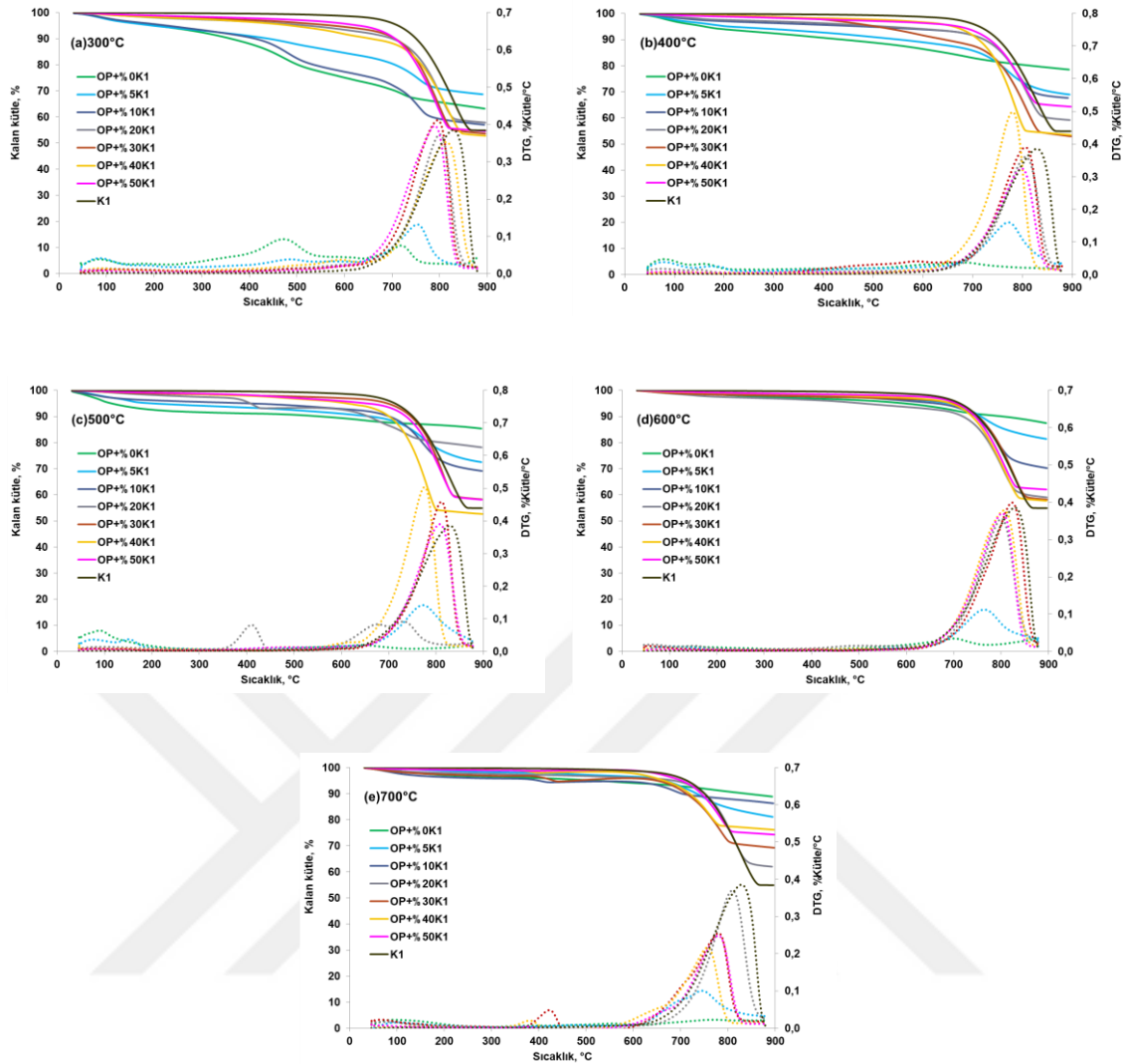
OP+K1 katalizörü karışımlarının piroliz kokları ana bileşen olarak CaCO₃ (kalsiyum karbonat-Kalsit), CaMg(CO₃)₂ (Dolomit) ve (Mg_{0.03}Ca_{0.97})(CO₃) (kalsit) içermektedir. XRD taramalarına göre çalışılan tüm piroliz sıcaklıklarında yalnızca %5 K1 oranı ile elde edilen piroliz koklarında, kok yapısı içerisinde organik yapılara rastlanmış katalizör oranının artması ile elde edilen koklarda sadece katalizör yapıya ait ana bileşenler belirlenmiştir. OP yapısındaki selüloz lignine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlar. Lignin ise daha geniş bir sıcaklık aralığında bozunur ve bozunmaya başlama sıcaklığı değişkenlik gösterebilir, çok düşük sıcaklıklarda başlamayabilir. %5 K1 dozu SEM görüntülerinin yorumlarında da belirtildiği üzere OP katalitik pirolizi için yetersiz kalmaktadır. OP+K1 karışımlarında pirolizde gözle görülür bir şekilde etkin olmaya başlayan doz aslında %10 ve daha yukarısı olarak görünmektedir. %5 K1 dozu OP'deki organik yapının tamamını parçalayamadığı için (ki bu özellikle ligninli kısım olabilir) kok yapısında organik bileşenlerin görüldüğü yorumlanabilmektedir. Artan piroliz sıcaklığı (500-700°C) ile birlikte CaCO₃'ın bozunmaya başlamasından dolayı kok yapılarında ana bileşenler dışında Ca(OH)₂, CaO bileşikleri belirlenmiştir (Çizelge 4.6).

Kokların termal dayanımları

OP atığının farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının piroliz sıcaklığı ile değişen TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.25'de, farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen TGA ve DTG termogramlarının K1 dozu ile değişimleri ise Şekil 4.26'da sunulmuştur. Şekil 4.25a-g'de verilen toplu TGA eğrileri incelendiğinde, her toplu grafikte OP'in belli bir katalizör dozunda farklı piroliz sıcaklıklarından elde edilen kokların TGA eğrilerinin yanı sıra, OP atığı, K1 ve OP'in belli katalizör dozu karışımının da TGA eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.25. OP'nin farklı K1 dozları ile elde edilen piroлиз koklarının piroлиз sıcaklığı ile değişen TGA ve DTG termogramları: a) %0 K1 dozu; b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu; g) %50 K1 dozu



Şekil 4.26. OP'nin farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen kokların TGA ve DTG termogramlarının K1 dozu ile değişimleri: a) 300°C piroliz sıcaklığı; b) 400°C piroliz sıcaklığı; c) 500°C piroliz sıcaklığı; d) 600°C piroliz sıcaklığı; e) 700°C piroliz sıcaklığı

Şekil 4.25'e göre, katalizörsüz OP koklarının ve ham OP'nin TGA ve DTG eğrileri oldukça farklı eğilimler göstermektedir. Daha önce de belirtildiği üzere, OP'nin termal bozunumu hemiselülozun daha düşük sıcaklıklarda (220-315°C) hafif molekül ağırlığına sahip uçucu maddelerin salınımıyla bozunmasıyla başlarken, selülozun 315-400°C aralığında bozunmasıyla devam eder. 200-400 °C sıcaklık aralığında ise OP'nin yapısındaki ligninin birincil reaksiyonlarla bozunması gerçekleşir ve lignin bozunması 400°C sıcaklığın üzerinde de daha yavaş bozunma hızıyla devam eder. Ham OP'nin piroliz esnasında yapısında bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin yapılarının bozunmaya başladıkları sıcaklık aralıkları farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan katalizörsüz OP piroliz koklarının yapılarını doğrudan etkilemektedir. Şekil 4.25'e göre OP katalizörsüz piroliz koklarında en yüksek kütle kaybı 300°C sıcaklığında elde edilen

piroliz kokunda görülmüş olup, en az kütle kaybı ise 700°C piroliz kokunda elde edilmiştir. 300°C’de elde edilen OP piroliz koklarında ham OP’nin yapısındaki grupların bozunma sıcaklıkları da göz önünde bulundurulduğunda bozunmamış yapıda bileşiklerin diğer piroliz koklarına kıyasla daha fazla bulunması olasıdır. Bu durumu OP piroliz kokları FTIR grafikleri de desteklemektedir (Şekil 4.22 ve 4.23). OP piroliz koklarının FTIR spektrumlarına göre (Şekil 4.22 ve 4.23), 300°C sıcaklığında elde edilen piroliz koklarının yapısında aromatik karbonlar mevcutken, 500°C piroliz sıcaklığı üzerindeki piroliz koklarının yapısının ağırlıklı alifatik karbondan oluştuğu ve OP’deki ligninin neredeyse tamamının parçalandığı gözlenmiştir. Yani, 300°C’de elde edilen katalizörsüz OP piroliz koklarındaki yüksek kütle kaybının, aromatik HC bileşiklerinin bozularak Şekil 4.22’deki FTIR spektrumlarında görülmeye başlanan fenol oluşumundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. OP piroliz koklarının FTIR grafiklerine ilaveten, DTG grafikleri de aynı sonuçları daha net bir şekilde desteklemektedir. Şekil 4.25a’ya göre 300°C katalizörsüz OP piroliz kokunda, ham OP’nin yapısındaki hafif molekül ağırlığına sahip uçucu maddelerin salınımıyla bozunmasından kaynaklanan pik (157-357°C aralığındaki) gözlenmemesine rağmen, yaklaşık 370-500°C aralığında OP’deki ikinci pik gözlenmiştir. İkinci pikin gözlendiği sıcaklık aralığı hem selülozun hem de ligninin bozunma sıcaklığına denk geldiği için OP yapısındaki bu gruplar 300°C sıcaklığında bozunmayarak piroliz kokunun içerisinde kalmıştır. 900°C sonunda TGA grafiğinde katalizörsüz OP koklarının kalan miktarları ise sıcaklık artıktıkça artmıştır (Şekil 4.25). Bu durum yüksek sıcaklıklarda elde edilen piroliz koklarında organik yapıların daha az olması ve kalan inorganik yapının da çok fazla bozunmaya uğramamasıyla açıklanabilir.

K1 ilavesiyle birlikte elde edilmiş piroliz koklarının termal bozunum eğilimlerinin tek başına OP pirolizinden elde edilmiş olan piroliz koklarından farklı olduğu ise Şekil 4.25 ve 4.26’da açıkça görülebilmektedir. 400°C ve üzeri tüm sıcaklıklarda OP+K1 karışımlarının pirolizlerinden elde edilen piroliz koklarının 900°C sonundaki kütle kayıpları K1’siz OP kokuna kıyasla fazladır (Şekil 4.26). Bu durum, OP+K1 karışımlarının pirolizlerinden elde edilen piroliz koklarındaki K1’in yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlamasıyla açıklanabilir. 300°C piroliz sıcaklığında ve %5, %10 K1 dozu ile elde edilen OP piroliz koklarının bozunma termogramları aynı sıcaklıktaki katalizörsüz OP piroliz kokuyla benzerlik göstermiştir (Şekil 4.26). Aynı benzerlik bu piroliz koklarının FTIR grafiklerinde de gözlenmiştir (Şekil 4.22 ve 4.23). 400°C ve üzeri piroliz sıcaklıklarında tüm OP+K1 piroliz kokları termogramlarının

K1'in bozunma grafiğine benzerlik göstererek, K1'in etkisinin %5 ve üzeri dozlar için 300°C üzerindeki sıcaklıklarda etkili olduğu vurgulanabilir. Dolayısıyla OP'nin hem tek başına hem de K1 ile birlikte pirolizinde 300°C piroliz sıcaklığında bozunmasını tamamlamadığı ve bu durumunda kok yapısına yansıdığı belirtilebilir.

Aynı K1 dozları için farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz koklarının termogramları incelendiğinde (Şekil 4.25), DTG grafiklerinde maksimum bozunmanın görüldüğü pik sıcaklık değerlerinin 700°C'de elde edilen koklar için diğer piroliz koklarına göre en düşük değere sahip olduğu belirtilebilir. Bu durum 700°C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz deneylerinde karışımındaki K1'in bir kısmının piroliz esnasında bozunması ve bu bozunma reaksiyonunun piroliz prosesini etkilemesiyle açıklanabilir. Bu durum Şekil 4.26'daki grafikte de açıkça görülmektedir. 400-600°C piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz koklarının DTG grafikleri birbirlerine benzerlik gösterirken, 700°C'de elde edilen koklar farklı bir eğilimdedir. 700°C piroliz sıcaklığında elde edilen kokların yapısı FTIR yorumlarında da belirtildiği üzere diğer sıcaklıklardan çok farklılık göstermese de kalsitin bozunmaya başlamasıyla beraber DTG grafiğinde farklı eğilimler görülmüştür. Bu durum OP+K1 piroliz koklarının XRD grafikleriyle de örtüşmektedir. Piroliz koklarının XRD analizinde ana bileşen olarak CaCO_3 (kalsiyum karbonat-Kalsit), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Dolomit) ve $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$ (kalsit) bulunmuştur. Fakat hem OP'nin bozunmasıyla ortamda CO_2 oluşumu ve K1'in 700°C pirolizde iki aşamalı olarak bozunmaya başlaması hem de artan piroliz sıcaklığı (500-700°C) ile birlikte CaCO_3 'ün bozunmaya başlamasından dolayı kok yapılarında ana bileşenler dışında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaO bileşikleri belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Piroliz koku içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin bozunma sıcaklığı ise 350-550°C aralığında gerçekleşir (Kim ve Olek, 2012). 700°C piroliz sıcaklığı-%10, %30 ve %40 K1 dozları ve 500°C-%20 K1 dozunun DTG grafiklerinde diğer koklardan farklı olarak gözlenen bu pikler $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in bozunmasına dayandırılabilir (Şekil 4.26). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ piroliz koklarında ana bileşen olmadığı için 500°C üzerindeki tüm piroliz koklarında değil sadece bazılarında gözlenmiştir.

Şekil 4.25 ve 4.26'da sunulan termogramların verilerinden OP'nin tek başına (katalizörsüz) ve K1 ile (katalizörlü) piroliz deneylerinden elde edilen kok ürünlerinin piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişen termal dayanım değerleri çıkarılmış ve Çizelge 4.7'de kıyaslanmıştır. 300°C- %0, %5 ve %10 K1 piroliz koklarının bozunması iki aşamada gerçekleşmiştir. Bu piroliz kokları için birinci bozunma sıcaklıkları (BBS) 310-321°C aralıklarında gözlenmiştir (Çizelge 4.7). İkinci bozunma sıcaklıkları ise

(İBS) 503.7-627.7°C arasındadır. Daha önce de belirtildiği üzere bu piroliz koklarında gözlenen iki aşamalı bozunma kokun içerisinde bozunmadan kalan selüloz ve lignin yapılarından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde, 400°C piroliz sıcaklığının katalizörsüz (%0K1) koşulunda elde edilen piroliz kokunda da BBS ve İBS gözlenmiştir. Fakat bu sıcaklık değeri için K1 kullanımının başlanmasıyla beraber tek aşamalı bozunma gerçekleşmiştir (Çizelge 4.7). Bu durum, OP pirolizi için geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan 400°C piroliz sıcaklığında tek başına OP pirolizine göre K1'in OP'nin parçalanmasını hızlandırmasına dayandırılabilir.

Çizelge 4.7. OP+K1 karışımlarının pirolizinden elde edilen kokların termogravimetrik bulguları

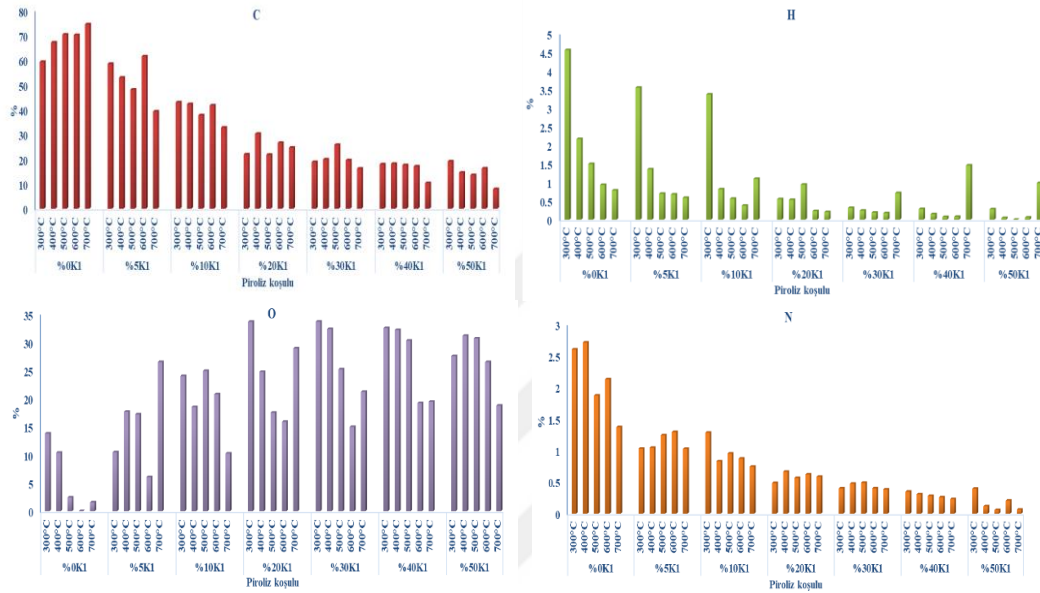
Türü	Numune		Termal dayanım değerleri					900°C'de kalıntı (%)
	Katalizör dozu	Piroliz sıcaklığı (°C)	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	
K1	-	-	613,4	-	713,4	751,0	-	54,9
OP – K1-5°C/dk Beklemesiz piroliz kokları	%0	300	310,0	503,7	203,9	361,6	>900	63,2
		400	257,3	343,4	161,1	439,3	>900	78,5
		500	550,9	-	115,1	557,0	>900	85,4
		600	565,9	-	596,8	804,0	>900	57,5
		700	446,4	-	520,0	839,1	>900	88,9
	%5	300	311,7	627,7	197,7	441,6	>900	69,7
		400	628,7	-	211,9	552,6	>900	69,0
		500	629,7	-	201,6	662,7	>900	72,5
		600	621,5	-	690,5	757,6	>900	81,4
		700	657,1	-	667,0	734,0	>900	81,1
	%10	300	321,0	507,1	224,6	413,0	>900	57,0
		400	576,2	-	458,0	723,1	>900	67,7
		500	588	-	407,6	701,4	>900	69,1
		600	573,2	-	663,6	745,4	>900	70,2
		700	382,0	655,3	299,4	702,9	>900	86,3
	%20	300	567,8	-	524,4	701,1	>900	57,9
		400	602,3	-	525,4	722,9	>900	59,2
		500	386,7	638,6	408,4	657,3	>900	78,2
		600	527,4	-	508,1	719,5	>900	59,0
		700	665,2	-	685,9	750,7	>900	62,0
%30	300	575,1	-	577,9	707,0	>900	53,6	
	400	438,0	-	506,5	643,4	>900	52,9	
	500	602,7	-	697,5	746,5	>900	58,3	
	600	553,7	-	698,1	751,4	>900	58,1	
	700	439,2	610,0	431,1	712,0	>900	69,2	
%40	300	510,1	-	490,1	656,8	>900	52,8	
	400	585,6	-	661,4	711,5	>900	53,5	
	500	503,0	-	611,5	701,1	>900	52,6	
	600	611,1	-	693,9	738,8	>900	57,7	
	700	398,0	611,5	664,0	719,2	>900	76,1	
%50	300	552,8	-	632,3	706,8	>900	54,5	
	400	574,1	-	672,2	733,4	>900	64,3	
	500	520,6	-	654,1	736,4	>900	58,1	
	600	610,1	-	706,3	744,6	>900	62,0	
	700	642,4	-	702,0	743,3	>900	74,3	

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

Çizelge 4.7'ye göre OP'nin tek başına pirolizi sonucunda elde edilen piroliz koklarının %5 ve %10 oranında bozunması için gerekli ortam sıcaklığı çoğunlukla piroliz sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Buradan hareketle OP koklarının piroliz sıcaklığı arttıkça daha zor bozunduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.19 ve 4.20'de verilen SEM görüntülerine göre piroliz sıcaklığı arttıkça gözenekli yapının artması yani düşük piroliz sıcaklıklarına göre daha az parçalanabilir yapının olması da bu durumu desteklemektedir. OP'nin katalizörsüz piroliz denemelerinde %5 ve %10 oranında bozunma gözlenmesi için Çizelge 4.7'den de anlaşılacağı üzere OP koklarının T_5 ve T_{10} değerleri piroliz sıcaklığı arttıkça sırasıyla 203,9-596,8°C ve 361,0-839,0°C aralığında değişmiştir. Tüm OP koklarının T_{50} değerlerinin 900°C'den yüksek olduğu tespit edilmiştir. OP piroliz koklarının 900°C'de elde edilen kalıntı miktarları ham OP'den (%21,40) daha yüksektir ve piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen katalizörsüz OP pirolizinden elde edilen OP kokların bozunması da yavaşlayarak 300°C piroliz koku için %63,21 değerinden, 700°C piroliz koku için %88,86 değerine artmıştır. Bu iki değer arasındaki diğer piroliz sıcaklıklarında meydana gelen salınımların ham OP atığın bünyesindeki safsızlıkların, piroliz sonrasında kok üründe gösterdiği etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. OP'nin K1 ile pirolizlerinde İBS değerleri 503-655°C aralığında değişim göstermiştir. Mineral katalizörlerin kullanıldığı organik atık pirolizlerinde İBS değerlerinin yüksek sıcaklıklar olması da bu sonuçları desteklemektedir (Merdum ve Laoug, 2021). T_5 ve T_{10} değerleri piroliz sıcaklıkları ve K1 dozu arttıkça, yapılarındaki kompleks organik bileşikler de artarak çoğunlukla artış göstermiştir. SEM görüntülerine göre piroliz katalizör dozu arttıkça elde edilen piroliz koklarının gözenekli yapısının artmış olması da (Şekil 4.20), kokun zor bir parçalanma aşamasına geçtiğini gösterir ki bu da çoğunlukla katalizör dozunun artışına bağlı gerçekleşen T_5 ve T_{10} değerlerinin artışlarını doğrulamaktadır. Çizelge 4.7'den görüldüğü üzere OP+K1 koklarının tüm piroliz sıcaklıkları ve tüm katalizör dozları için T_{50} değerleri 900°C üzerindedir. Selülozik atıklar ve yüksek dozlu mineral yapılı katalizörlerin birlikte kullanıldığı piroliz çalışmalarından elde edilen kok ürünlerinin %50 oranında bozunması için ortam sıcaklığının 550-600°C'den yüksek sıcaklıklara ulaşması gerekmektedir (Bu vd., 2021). Dahası, OP+K1 piroliz koklarının T_{50} değerlerinin 900°C üzerinde olmasının nedeni olarak K1 yapısındaki CaO'nin OP'nin sahip olduğu organik bileşiminden dolayı kokun yapısını termal olarak daha dayanımlı hale getirmesinden kaynaklandığı söylenebilir (Irfan vd., 2019).

Kokların elementel kompozisyonu

Ham OP ve OP+K1 karışımlarının farklı katalizör dozu ve sıcaklıklarda elde edilmiş piroliz koklarının elementel kompozisyonu Şekil 4.27’de sunulmuştur. Elementel kompozisyonlarda verilen O yüzdeleri toplam yüzdeye C,N,H,S, kül ve nem değerleri çıkarılarak elde edilmiştir. Piroliz koklarının elementel kompozisyonlarından hesaplanan H/C ve O/C molar oranları ise Çizelge 4.8’de sunulmuştur.



Şekil 4.27. Farklı piroliz koşullarında elde edilen OP+K1 piroliz koklarının elementel kompozisyonu

Çizelge 4.8. Farklı katalizör dozu ve piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz koklarının H/C atom oranı (H/C ve O/C oranları molar bazda hesaplanmıştır). Piroliz edilmemiş OP'nin H/C oranı=1.6

Piroliz koşulu	H/C	O/C	
%0K1	300°C	0,92	0,17
	400°C	0,39	0,12
	500°C	0,26	0,03
	600°C	0,16	0,01
	700°C	0,13	0,02
%5K1	300°C	0,73	0,13
	400°C	0,31	0,25
	500°C	0,17	0,27
	600°C	0,13	0,07
	700°C	0,18	0,51
%10K1	300°C	0,94	0,42
	400°C	0,23	0,33
	500°C	0,18	0,49
	600°C	0,11	0,37
	700°C	0,40	0,23
%20K1	300°C	0,30	1,15
	400°C	0,21	0,61
	500°C	0,52	0,60
	600°C	0,10	0,45
	700°C	0,10	0,88
%30K1	300°C	0,20	1,34
	400°C	0,15	1,22
	500°C	0,09	0,73
	600°C	0,11	0,57
	700°C	0,53	0,98
%40K1	300°C	0,19	1,36
	400°C	0,10	1,33
	500°C	0,05	1,29
	600°C	0,05	0,84
	700°C	1,70	1,41
%50K1	300°C	0,18	1,08
	400°C	0,04	1,60
	500°C	0,02	1,70
	600°C	0,04	1,22
	700°C	1,49	1,78

Piroliz edilmemiş OP'nin elementel kompozisyonu %26,7 C, %3,7 H, %1,5 N olarak bulunmuştur. Buna göre ham OP'de yapının çoğunu C ve O oluştururken, H ve N oranı çok daha düşük, S ise bulunmamaktadır. Ham OP'de hiç S bulunmaması piroliz sonrası oluşan piroliz gazlarının kükürtlü bileşik emisyon seviyeleri açısından oldukça önemlidir. Lignoselülozik biyokütlelerin kuru bazdaki C oranları çoğunluklar %45-60 arasında değişiklik göstermektedir (Bennini vd., 2019). Literatürdeki bu bulgulara göre çalışma kapsamında kullanılan ham OP'nin C yüzdesi daha düşüktür. Bu durum elementel analizle yaş OP'nin kullanılmasıyla açıklanabilir.

Ham OP'nin tek başına ve K1 ile pirolizi sonucunda elde edilen piroliz koklarında ham OP'ye kıyasla C yüzdesi çok daha yüksek oranlardadır (Şekil 4.27). Ham OP'nin H/C oranı 1.6 iken, bu oran birkaç piroliz koşulu hariç elde edilen tüm piroliz koklarında çok daha düşüktür (Çizelge 4.8). Biyokütleler için genellikle H/C oranı 1,4-1,8 arasında değişiklik göstermektedir (Hu ve Gholizadeh, 2019) ve ham OP'de elde edilen değer de literatürü desteklemektedir. Ham biyokütlelerdeki yüksek H/C oranları düşük aromatik, yüksek alifatik bir yapının olduğunu göstermektedir. Biyokütlelerin pirolizinden elde edilen koklarda bu oranın daha düşük olması ise kokların ham biyokütlelere göre daha aromatik yapıya sahip ürünler olduğunu göstermektedir. Ancak bu çalışmadaki piroliz kokları sadece biyokütle koku olmayıp içeriğinde inorganik yapıdaki katalizörü de barındırdığından elementel analiz bulguları katalizör yapısından gelen C ve O elementlerini de içermektedir.

Pirolizin gerçekleştirildiği hedef piroliz sıcaklığı piroliz koklarının kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Piroliz prosesinde 500°C'nin altında, piroliz sırasında meydana gelen başlıca reaksiyonlar esas olarak dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon iken, bu derecenin üzerinde dehidrojenasyon ana reaksiyondur. Bunlara ilaveten 600°C ve üzeri sıcaklıklarda aromatisasyon prosesi de baskın hale gelmektedir (Hu ve Gholizadeh, 2019). Katalizör kullanılmadan elde edilen OP piroliz koklarında (%0 K1), piroliz sıcaklığının 300°C'den 700°C'ye çıkarılmasıyla birlikte piroliz koklarındaki C yüzdesi 59'dan 74'e yükselmiş, H yüzdesi 4,5'den 0,78'e, O yüzdesi 13,8'den 1,5'e düşmüştür (Şekil 4.27). Piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber C yüzdesinin artması literatürle de örtüşmektedir. Örneğin, piroliz sıcaklığının artmasıyla portakal pirina biyokömürünün C içeriği artmıştır %56.8'den %68.1'e yükselmiştir (Tag vd., 2016). Cantrell vd., (2012) artan piroliz sıcaklığı ile biyokömürünün karbon içeriğinin %27'den %35'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Piroliz sıcaklığındaki artışla birlikte artan karbon içeriğinin gözlenmesi daha yüksek derecede

polimerizasyonun gerçekleşerek biyokömürde daha yoğun bir karbon yapısının oluşmasından kaynaklanır (Tomczyk vd., 2020). %0 K1 piroliz koklarında piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber piroliz koklarının H ve O yüzdelerindeki azalma ise sıcaklığın yükselmesiyle beraber uçucu maddelerin salınımının artmasıyla fonksiyonel grupların kaybının ve dehidrasyon, dekarboksilasyon reaksiyonlarının artmasıyla açıklanabilir. Bunlara ilaveten, %0K1 dozunda elde edilen OP piroliz koklarının artan piroliz sıcaklıklarıyla beraber H/C ve O/C oranlarının azalması da (Çizelge 4.8) piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber kokların aromatikliğinin arttığını göstermektedir. Bu durum katalizörsüz piroliz koklarının SEM görüntülerinden elde edilen sonuçları da desteklemektedir. SEM analizinde de yüksek sıcaklıklarda gözeneklilik artarak piroliz koklarında daha az parçalanabilir bir yapı elde edildiği gözlenmiştir.

OP'nin farklı dozlardaki K1 ile pirolizinden elde edilen piroliz koklarının elementel analizleri katalizörsüz piroliz koklarıyla karşılaştırıldığında ise C, H ve N yüzdelerinin artan katalizör dozuyla beraber çoğunlukla azaldığı, O yüzdesinin ise arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.27). En düşük katalizör dozu olan %5 K1 dozunda bile piroliz koklarının elementel analizlerinin tek başına OP piroliz koklarına kıyasla oldukça farklı olduğu görülmektedir. K1 ile OP'nin birlikte pirolizinde elde edilen koklarda daha düşük C yüzdelerinin gözlenmesi, K1'in piroliz esnasında OP'nin parçalanmasını arttırarak, koktaki C yapılarının daha çok yağ ve gaz ürünlere dönüştürüldüğünü göstermektedir. Katalitik ve katalitik olmayan piroliz koklarındaki O yüzdelerindeki fark K1'in OP yapısındaki ligninin piroliz esnasında parçalanmasını arttırmasıyla açıklanabilir. Katalitik pirolizde lignin çoğunlukla ilk önce fenoller gibi oksijenli bileşiklere dönüştürülür, daha sonra kok oluşturmak için ligninin polikondansasyonu (çoklu yoğunlaşma) ve fenollerin yeniden polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir (Hu ve Gholizadeh, 2019). Bu esnada üretilen oksijeni bileşikler katalizörün gözenekleri içine difüze olabilir ve bu da elde edilen koklarda da oksijen oranının artmasına sebep olabilir. Buna ilaveten, katalizörlü piroliz koklarının XRD analizlerinde CaCO_3 'ün bozunmasıyla birlikte kok yapısında gözlenen CaO ve Ca(OH)_2 bileşiklerinin de yine yapıdaki oksijen miktarını etkilediği belirtilebilir. Katalizör kullanılan ve kullanılmayan piroliz koklarının H/C oranları kıyaslandığında ise, aynı piroliz sıcaklıklarında katalizör miktarının artmasıyla beraber H/C oranının çoğunlukla düştüğü belirtilebilir (Çizelge 4.8). Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Li vd. (2014) pirinç kabuğunun CaCO_3 ile pirolizinden elde ettikleri piroliz

koklarının H/C oranının tek başına pirinç kabuğu piroliz kokundan daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

H/C değeri 0,7'nin altında olan termokimyasal olarak değiştirilmiş malzemeleri belirtmek için "termokimyasal olarak dönüştürülmüş" terimi kullanılır (International Biochar Initiative (IBI), 2014). Çizelge 4.8'den anlaşılacağı üzere 300°C %0, %5 ve %10 K1 dozlarında elde edilen piroliz koklarının H/C oranı 0,7'den yüksektir. Bu sıcaklık değeri için H/C oranı %20K1 dozundan sonra 0,7'den aşağı inmiştir. Bu durum 300°C piroliz sıcaklığında %0, %5 ve %10 K1 dozlarında termokimyasal dönüşümün tamamen tamamlanmadığını ve piroliz kokunun içerisinde bozunmadan kalan lignoselülozik yapılar olduğunu göstermektedir. Elementel analizde gözlenen bu durum piroliz koklarının FTIR ve TGA analizlerinde de gözlenmiştir. FTIR analizlerinde bu koşullarda elde edilen piroliz koklarının spektrumları birbirlerine oldukça benzerlik gösterirken, TGA analizinde bu kokların bozunması diğer koklardan farklı olarak iki aşamada gerçekleşmiştir. TGA analizinde de belirtildiği üzere bu piroliz koklarında gözlenen iki aşamalı bozunma kokun içerisinde bozunmadan kalan selüloz ve lignin yapılarından kaynaklanmaktadır. Piroliz koklarının çoğunluğunda piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber H/C ve O/C oranı azalırken, en yüksek O/C oranları çoğunlukla düşük piroliz sıcaklıklarında elde edilmiştir (Çizelge 4.8). Bu durum, yüksek sıcaklıklarda üretilen piroliz koklarının oksijen oranının daha düşük olduğunu göstermektedir.

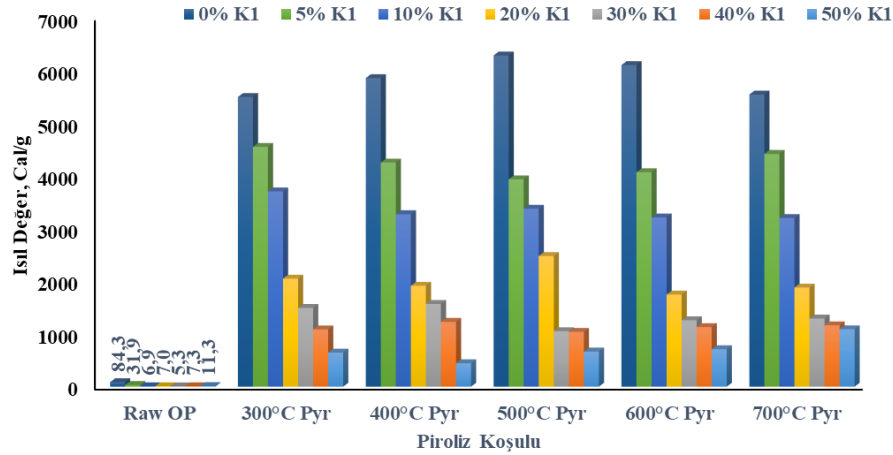
Nem, ısıl değer, kül

OP+K1 pirolizlerinde, piroliz sıcaklığı ve K1 dozu ile nem içeriği arasında sistematik bir ilişki tespit edilememiştir (Çizelge 4.9). Artan K1 oranı ile birlikte elde edilen piroliz koklarının nispeten daha düşük nem içeriklerine sahip olduğu söylenebilir. OP+K1 piroliz koklarının nem içeriği %0.494-%3.772 arasında değişmektedir.

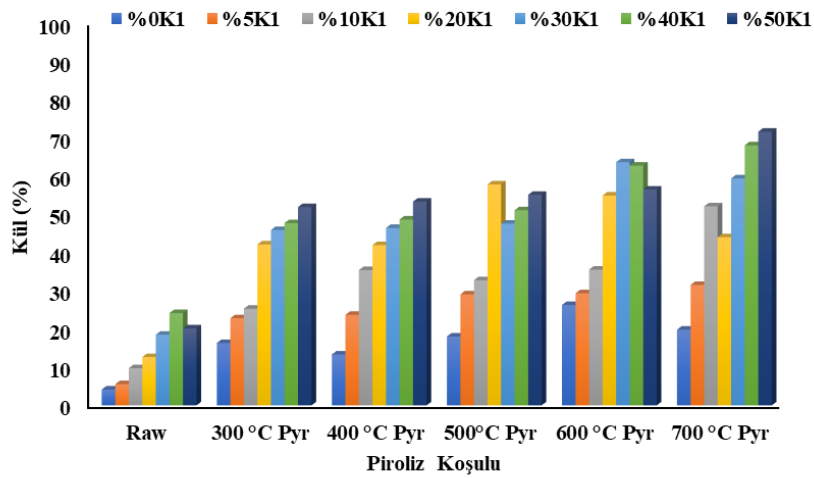
Çizelge 4.9. OP+K1 pirolizi çalışmalarından elde edilen katı ürünlerin nem oranları

Numune	Nem Oranı, %						
	%0K1 koku	%5K1 koku	%10K1 koku	%20K1 koku	%30K1 koku	%40K1 koku	%50K1 koku
300°C Pyr	3,516	3,714	3,171	1,320	0,932	1,299	0,817
400°C Pyr	4,375	3,436	2,261	1,892	0,641	0,635	0,843
500°C Pyr	5,975	3,772	3,175	1,411	0,854	0,738	0,634
600°C Pyr	1,179	1,184	0,820	1,813	1,301	0,668	0,566
700°C Pyr	2,106	1,197	3,104	1,716	2,116	0,494	0,647
K1				0,0001			

Yapılan bilimsel çalışmalar pirinanın düşük kül içeriği ve yüksek ısıl değeri ile kömüre alternatif önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı potansiyeli oluşturduğunu göstermektedir (Altun, 2018). Biyokütleden sürdürülebilir birincil ve ikincil enerji üretimi azalan fosil yakıt rezervi düşünüldüğünde son derece önemlidir. Kuru OP ortalama ısıl değeri 3500–4000 kcal/kg'dır, bu da odun (3890 kcal/kg) ile karşılaştırılabilir bir değerdir (Dinc ve Yel, 2020a). Bu amaçla OP'nin tek başına (katalizörsüz) ve K1 ile (katalizörlü) piroliz deneylerinden elde edilen kok ürünlerinin piroliz sıcaklığına bağlı olarak ısıl değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.28a). Deneysel çalışmalarda kullanılan OP numuneleri tesisten gelen orijinal halleri ile büyük oranda nem içermektedir. OP numunelerinin tesisten gelen orijinal hali yani yaş OP, 84.3 cal/g ısıl değere sahiptir. Kurutulmuş ham OP ısıl değeri ise 3010 cal/g'dir. Piroliz çalışmalarında OP numuneleri tesisten alındıkları orijinal halleri ile kurutulmadan kullanılmıştır. Piroliz öncesi yaş OP+K1 karışımlarının ısıl değerleri 5-32 cal/g aralığında değişmektedir (Şekil 4.28a). OP içerisindeki hemiselüloz, selüloz ve uçucu maddelerin çoğunluğu TGA grafiğinde aktif bölge olarak adlandırılan 177°C-380°C sıcaklık arasında bozunmaktadır. Bu nedenle çalışılan sıcaklık aralığında K1 içermeyen OP numuneleri için piroliz sıcaklığının belirgin bir etkisi gözlenmemiştir ve OP piroliz koklarının ısıl değerleri 5500-6288 cal/g aralığında ölçülmüştür. OP+K1 numuneleri ile gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında artan K1 oranı ile birlikte çalışılan tüm piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz koku ısıl değerlerinde K1'in düşük ısıl değere sahip olmasından dolayı beklendiği gibi düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.28a). Ayrıca yapılan TGA analizleri ile OP+K1 karışımında K1 dozunun artışının termal dayanımı da artırdığı belirlenmiştir. OP'nin tek başına termal grafiğinde 600°C sıcaklıktaki kalıntısı %27,5 iken, bu oran eklenen K1 dozuyla artış göstererek %50 OP+%50K1 karışımında %55,1'e çıkmıştır (Çizelge 4.7). Bu bulgu da ısıl değer düşüşünü desteklemektedir. OP termal bozunmasının düşük sıcaklıkta gerçekleşmesinden dolayı çalışılan tüm katalizör oranlarında artan piroliz sıcaklığı ile kokun ısıl değeri belirgin bir değişiklik göstermemiştir.



a



b

Şekil 4.28. OP+K1 beklemesiz pirolizi çalışmalarından elde edilen katı ürünlerin (a) ısıl değerleri (b) kül oranları

OP+K1 karışımlarının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen kokların kül içerikleri Şekil 4.28b'de sunulmaktadır. K1 içermeyen ham OP yaklaşık %4 kül içermekte ve piroliz öncesi OP+K1 karışımlarında kül içeriği %5,5-24,0 aralığında değişmektedir. Artan K1 oranı ve piroliz sıcaklığı ile birlikte kül içeriklerinde artış gözlenmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokömürün karbon ve kül içeriği artar (Chen vd., 2008; Fuertes vd., 2010). Rafik vd. (2016), artan piroliz sıcaklığının kül içeriğinde %5,7–18,7 artışa neden olduğunu bildirmiştir. Kül içeriğindeki artış, inorganik bileşenlerin ve organik madde yanma kalıntılarının artan konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır (Cao ve Harris 2010; Chen vd., 2014 ; Zhao vd., 2017; Tomczyk vd., 2020). Artan kül içeriği, piroliz sırasında diğer elementlerin içeriğindeki azalmanın sonucudur. Azot, karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt gibi elementler ısıtma sırasında değişen derecelerde uçucu hale gelirken külü oluşturan inorganik tuzlar buharlaşmaz, bu

nedenle kül içeriği artar (Yoshiyuki ve Yutaka, 2003). %5K1-300°C çalışma koşullarında elde edilen piroliz koku en düşük kül içeriğine (%23); %50K1-700°C çalışma koşullarında elde edilen piroliz koku ise en yüksek kül içeriğine (%71) sahip numune olarak görülmektedir.

4.4.3.1. OP+K1 beklemesiz piroliz koklarının ileri dönüşüm potansiyellerinin değerlendirilmesi

Piroliz koklarındaki karbon bileşeni kararlıdır ve bu nedenle, piroliz kokları başlangıçta karbonu toprakta depolamak için bir toprak düzenleyici olarak önerilmiştir. Fakat piroliz koklarıyla ilgili çalışmaların devam ettirilmesiyle birlikte bu nihai ürünün besin ve mikrobiyal taşıyıcı, toprak ve sudaki toksik metallere ve organik kirleticilerin iyileştirilmesi için hareketsizleştirici madde, endüstriyel uygulamalar için katalizör, sera gazı emisyonlarını ve kokulu bileşikleri azaltmak için gözenekli malzeme, canlılar için yem maddesi olarak kullanılma, enerji üretimi gibi birçok farklı alanda kullanılabileceği ortaya konmuştur (Kumar vd., 2017; Bolan vd.,2022). Son zamanlarda özellikle elektrokimyasal hücrelerde yeşil, alternatif malzemelerin kullanılmaya çalışılmasının artmasıyla birlikte piroliz kokları lityum pillerinin anotlarında, süper kapasitör üretiminde denenmeye başlamıştır. Piroliz koklarının belirtilen bu alanlarda kullanılması karakteristik özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu kısımda tez kapsamında elde edilen katalitik piroliz koklarının yukarıda belirtilen karakteristik özellikleri doğrultusunda farklı alanlardaki ileri dönüşüm potansiyelleri değerlendirilmiştir.

OP+K1 katalitik piroliz koklarının termal proseslerde katalizör olarak değerlendirilme potansiyeli

OP+K1 pirolizinin farklı katalizör dozu ve piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz koklarının FTIR spektrumları, XRD analizleri ve SEM görüntüleri incelendiğinde yukarı belirtildiği üzere kok yapılarının çoğunlukla K1'den oluştuğu gözlenmiştir. Bu da piroliz koklarında termal proseslerde katalizör görevi gören inorganik elementlerin (Dinç ve Yel, 2018) (Ca, K, P, Mg gibi) fazla olduğunu göstermektedir. Dahası, lignoselülozik bir biyokütle olan OP'nin elementel analizinde de belirtildiği üzere OP yapısında en fazla gözlenen inorganik elementler Ca, K, P ve Mg'dur. Katalitik piroliz koklarının inorganik içeriğinin yanı sıra, kok yapısında bulunan K1'in termal dayanımının yüksek olması kokların katalizör olarak

kullanılabilme potansiyeli açısından önem taşımaktadır. Önceki bölümlerde TGA analiz sonuçlarında vurgulandığı üzere K1'in termal dayanımı oldukça yüksektir ve 600°C'deki kalıntı kütlesi %98,7'dir, 700°C ve üzeri sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır (Çizelge 4.4). Bunlara ilaveten, konvansiyonel piroliz proseslerinde toplam piroliz edilen kütlenin yaklaşık %20'si piroliz kokuna aitken (Kumar vd., 2017) bu miktar katalitik piroliz işleminde katalizör miktarının büyük bir kısmı da kokta kaldığı için artmaktadır. Bu özelliği de yine piroliz kokların katalizör olarak termal proseslerde tekrardan kullanılabilmesi açısından önemlidir. Maliyet açısından düşünüldüğünde, atıkların pirolizi ile elde edilmiş olan piroliz kokunu katalizör olarak değerlendirmek hem atıkların bertarafı için hem de katalizör alımı için gereken maliyeti azaltmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı, OP+K1 katalitik koklarının termal proseslerde tekrardan katalizör olarak kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu vurgulanabilir. Elde edilen katalitik piroliz kokları arasında yüksek katalizör dozu (%40K1,%50K1 gibi) ile elde edilmiş olan piroliz koklarının katalizör olarak değerlendirilmesi daha fazla miktarda atığın sistemde kalabilmesi, koklardaki katalitik etkiye sahip inorganik madde miktarının artırılması, elde edilen piroliz kok miktarının daha fazla olması açısından ileri dönüşüm yaklaşımına daha uygundur. Piroliz sıcaklığı açısından, SEM analizinde vurgulandığı üzere düşük sıcaklıklarda elde edilen piroliz koklarında reaksiyonlar tamamlanmadığı için yapıda selüloz ve hemiselüloza ait yapıların bulunmasından dolayı 500 ve 600°C sıcaklıklar daha uygundur. 700°C piroliz sıcaklığında 600°C sıcaklığa göre hem kok yapısında ciddi bir değişim olmadığından hem de sistemi daha fazla ısıtmanın artı bir maliyete sebep olacağından çalışılan koşullar arasından maksimum 600°C sıcaklıkta piroliz koku üretmek önerilmektedir.

OP+K1 katalitik piroliz koklarının elektrokimyasal hücrelerde değerlendirilme potansiyeli

Piroliz koklarının ileri dönüşüm yaklaşımıyla değerlendirilmeye başlandığı en yeni alan elektrokimyasal hücrelerde kullanımıdır. Chen vd., (2021) heteroatomlar (N, O vb.) açısından zengin olan *Eichhornia crassipes'in* (water hyacinth – su sümbülü) piroliz kokunun, lityum iyon piller için anot olarak kullanıldığında, başlangıçta yüksek tersinir özgül kapasite elde edilebileceğini bildirmiştir. Benzer şekilde Kane vd., (2022) petrol türevi katkı maddesi ile lityum iyon pillerde 2,4 kg CO₂ eşdeğeri olan sera gazı emisyonunun, yenilenebilir piroliz koku katkısı kullanılarak 1,2 kg CO₂ eşdeğerine düşürülebileceğini vurgulamıştır.

Piroliz koklarının bir diğer yeni kullanım alanı ise karbon yakıtı doğrudan elektrige yeşil verimli dönüştürme aracı olan doğrudan karbon katı oksit yakıt hücresidir (DC-SOFC). Xie vd., (2021) DS-SOFC'de yakıt olarak saf ceviz kabuğu kokunun etkili bir şekilde kullanılabileceğini bildirmiştir. Piroliz koklarının elektrokimyasal hücrelerde kullanımındaki en önemli etkenlerden birisi yüzey alanıdır. Lityum iyon pillerde zengin gözenekli yapıya sahip kokların etkin bir şekilde kullanılması, performans üzerindeki hacimsel genişleme etkisi ve mekik etkisinin azaltılmasını sağladığı literatürde vurgulanmıştır (Xia vd., 2020). Literatüre göre, piroliz koklarının yüzey alanı çoğunlukla 8 ila 132 m²/g arasında değişmektedir (Akpaşi vd., 2022). OP+K1 katalitik piroliz koklarının yüzey alanı değerlendirildiğinde, özellikle 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen katalitik kokların literatür değerleriyle kıyaslanabilir olduğu ve bu sıcaklıkta katalizör dozunun artmasıyla çoğunlukla yüzey alanının arttığı gözlenmiştir. Çalışılan tüm koşullar değerlendirildiğinde ise %50K1 dozunun 400 ve 500°C piroliz koşulunda en yüksek yüzey alanına sahip kok elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Bu özelliğinden dolayı %50K1 dozunun 400 ve 500°C piroliz koşulunda elde edilen piroliz koklarının lityum iyon pillerde kullanılma potansiyeli olduğu belirtilebilir. Buna ilaveten, yukarıda sunulmuş olan XRD analizine göre OP+K1 koklarının yapısı temel olarak CaCO₃, CaMg(CO₃)₂ ve (Mg_{0,03}Ca_{0,97})(CO₃)'den oluşmaktadır. Bu sonuç, kokların doğrudan karbon katı oksit yakıt hücresi (DC-SOFC) gibi yeni alanlarda kullanımını açısından kritiktir. Xie vd. (2021), koklardaki alkali metal ve toprak alkali metal elementlerinin daha fazla CO sağlayarak elektrokimyasal reaksiyonlar üzerinde olumlu etkiye sahip olduğunu ve DC-SOFC performansının iyileştirdiğini vurgulamışlardır. Bu sebeple yüksek katalizör dozlarında elde edilen OP+K1 piroliz koklarının doğrudan karbon katı oksit yakıt hücrelerinde değerlendirilmesi önerilebilir.

OP+K1 katalitik piroliz koklarının anaerobik çürütme sistemlerinde değerlendirilme potansiyeli

Kokların yüzey asitliği bölümünde belirtildiği üzere artan K1 oranı ile birlikte kok yüzey asitliğinde azalma gözlenmiştir. Özellikle yüksek piroliz sıcaklıklarında (600,700°C) üretilen katalitik piroliz koklarında yüzey asitlik değeri oldukça düşüktür, en yüksek yüzey asitlik değerleri ise 300°C piroliz koklarında gözlenmiştir (Şekil 4.21). Literatürde alkali kokların anaerobik çürütme işleminde meydana gelen asidik koşulların üstesinden gelmek için büyük bir tamponlama kapasitesine sahip olduğu ve piroliz koklarındaki toprak alkali metallerinin (özellikle Ca ve Mg) artmasıyla kokların tamponlama kapasitesinin maksimuma çıktığı belirtilmiştir (Zhao vd., 2021). Tüm bu

özellikleri düşünüldüğünde konvansiyonel OP kokuna kıyasla OP+K1 katalitik piroliz koklarının alkali özelliklerinden dolayı yüksek tamponlama kapasitesi nedeniyle anaerobik çürütme sürecinde etkin bir şekilde kullanılabileceği belirtilebilir. Üretilen katalitik koklar arasında ise yüksek sıcaklık ve yüksek katalizör dozlarında (örneğin 600-700°C, %40-%50K1 koşulları) üretilen piroliz koklarının hem yüksek Ca, Mg oranı hem de düşük yüzey asitliği sayesinde anaerobik çürütme işlemlerinde başarılı bir şekilde kullanılabilme potansiyelinin olduğu vurgulanabilir.

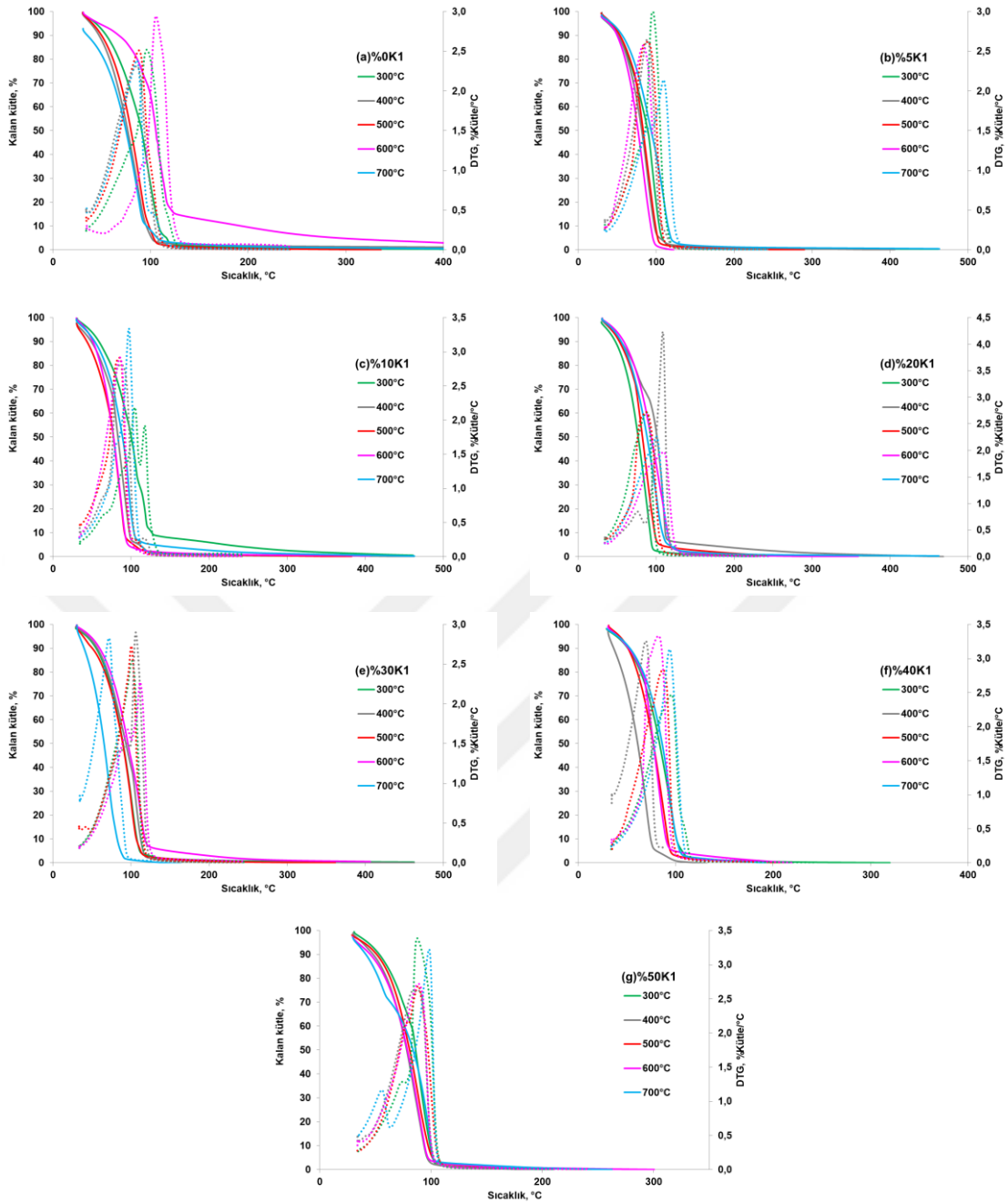
OP+K1 katalitik piroliz koklarının kompozit malzeme üretiminde değerlendirilme potansiyeli

Farklı atık ve piroliz koşullarında üretilen piroliz kokları birçok araştırmacı tarafından kompozit malzeme üretiminde kullanılmıştır. Tezin literatür kısmında da vurgulandığı üzere kırılğan bir yapıya sahip olabilen PP matrisli kompozit malzemelerde kırılğanlığı azaltacak katkı malzemeleri, özellikle de inorganik dolgu maddeleri, sıkça kullanılmaktadır. CaCO₃ toksik olmaması, düşük maliyete sahip olması, miktarca fazla olması, plastiklerin mekanik özelliklerini olumlu etkileyebilmesi, maddenin yanmasının gecikmesine katkı sağlaması gibi (Hongzhen vd., 2017) özelliklerinden dolayı kompozit malzeme üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Çalışma kapsamında üretilen OP+K1 piroliz koklarının hem OP'den gelen inorganik elementleri hem de K1'den gelen dolomit türevi yapıları içermesinden dolayı PP matrisli kompozitlerde katkı malzemesi olarak kullanılma ve ileri dönüşüm yaklaşımıyla ürün üretebilme potansiyeline sahip olduğu belirtilebilir. Bu doğrultuda tezin ilerleyen bölümlerinde seçilen piroliz kokları PP matrisli kompozitlerin üretiminde denenmiştir.

4.4.4. OP+K1 beklemez piroliz yağlarının karakterizasyonu

Piroliz yağlarının termal dayanımları

OP'nin konvansiyonel ve katalitik piroliz yağlarında "sıvı faz" ve "katran" olmak üzere iki faz gözlenmiştir. Bu sebeple TGA analizleri her iki faz için de ayrı gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29'da OP+K1 beklemez piroliz sıvılarının aynı K1 dozunda farklı piroliz sıcaklıklarına göre değişen TGA eğrileri verilmiştir. Şekil 4.29'dan elde edilen termal dayanım değerleri Çizelge 4.10'da özetlenmiştir.



Şekil 4.29. OP'nin farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz sıvılarının TGA ve DTG termogramlarının sıcaklıkla değişimleri: a) %0 K1 b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu; g) %50 K1 dozu

Beklemesiz OP'nin katalizörsüz (%0 K1) ve katalizör ortamında (%5-50 K1) oluşan beklemesiz piroliz sıvı ürünleri; alifatik- ve sikloalkanlar ($C > 5$), alifatik- ve sikloalkanlar ($C > 6$), çeşitli alkoller, ketonlar, esterler, benzen türevleri, fenol türevleri, organik asitler ve aldehitler gibi çok çeşit farklı bileşikler içermektedir. OP beklemesiz piroliz sıvı ürün bileşiminde bulunan alkanlardan en küçük olan heptanın kaynama sıcaklığı $98,6^{\circ}\text{C}$, alkenlerden en küçük olan heptenin ise 98°C 'dir.

Alkollerden bütanol için kaynama noktası 117,7°C olmaktadır. Benzen türevlerinden en küçük olan metil benzenin (toluen) kaynama noktası 110,6°C olup diğer bileşikler için kaynama noktası bu sıcaklığın üzerindedir. Fenol ve türevleri için kaynama noktaları >181°C'dır, aldehitler için ise daha yüksektir.

Çizelge 4.10. OP+K1 karışımlarının beklemesiz pirolizinden elde edilen sıvıların termogravimetrik bulguları

Türü	Numune		Termal dayanım değerleri					300°C'da kalıntı (%)
	K1 dozu	Piroliz sıcaklığı	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	
OP-K1-5°C/dk Beklemesiz piroliz sıvıları	%0	300°C	42,0	-	44,0	54,6	90,8	0,5
		400°C	42,0	-	38,7	47,2	76,5	1,4
		500°C	41,0	-	40,5	49,7	79,9	0,1
		600°C	43,0	177,0	47,3	67,1	105,3	4,8
		700°C	32,0	-	<30,0	35,2	74,7	0,8
	%5	300°C	35,0	-	38,6	50,8	89,1	0,6
		400°C	36,0	-	41,1	51,0	81,4	0,4
		500°C	34,0	-	42,8	53,4	83,1	0,0
		600°C	34,0	-	39,5	49,7	76,7	0,0
		700°C	32,0	-	43,2	56,3	93,4	0,8
	%10	300°C	40,0	131,0	46,7	58,8	100,3	2,5
		400°C	35,0	110,0	36,6	48,9	83,1	0,5
		500°C	34,0	107,0	33,6	43,4	77,5	0,3
		600°C	33,0	106,0	42,3	51,0	77,5	0,6
		700°C	34,0	108,0	41,4	53,4	88,9	1,2
	%20	300°C	33,0	-	37,2	47,5	76,8	0,0
		400°C	36,0	116,0	42,1	54,5	101,0	1,5
		500°C	35,0	105,0	42,5	52,6	82,2	0,1
		600°C	34,0	-	47,0	58,3	93,3	0,1
		700°C	33,0	-	44,5	55,0	88,2	0,6
	%30	300°C	34,0	-	43,1	55,2	89,7	0,6
		400°C	33,0	-	45,0	56,8	93,3	0,3
		500°C	32,0	-	38,6	50,4	89,3	0,1
		600°C	32,0	129,0	48,0	59,7	95,9	1,0
		700°C	31,0	-	33,8	39,8	65,4	0,0
	%40	300°C	34,0	-	39,3	50,9	83,4	0,1
		400°C	33,0	79,0	31,5	36,3	60,9	0,0
		500°C	32,0	-	42,6	51,1	76,9	0,0
600°C		32,0	-	40,8	51,8	77,0	0,0	
700°C		30,0	-	40,7	52,9	86,0	0,0	
%50	300°C	35,0	-	43,3	53,5	86,1	0,0	
	400°C	33,0	-	38,1	48,0	78,1	0,0	
	500°C	31,0	-	39,5	51,2	80,7	0,0	
	600°C	31,0	-	33,9	45,5	78,7	0,0	
	700°C	29,0	-	32,6	41,5	83,7	0,0	

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

Her alkenin kaynama noktası, aynı sayıda karbon atomuna sahip alkanınkinden çok benzer. Aldehitlerin ve ketonların kaynama noktaları, benzer molar kütlelere sahip eter ve alkanlarınkinden daha yüksek, ancak benzer alkollerinkinden daha düşüktür. Esterler polar bağlara sahiptir, ancak hidrojen bağlarına katılmazlar ve bu nedenle, polar

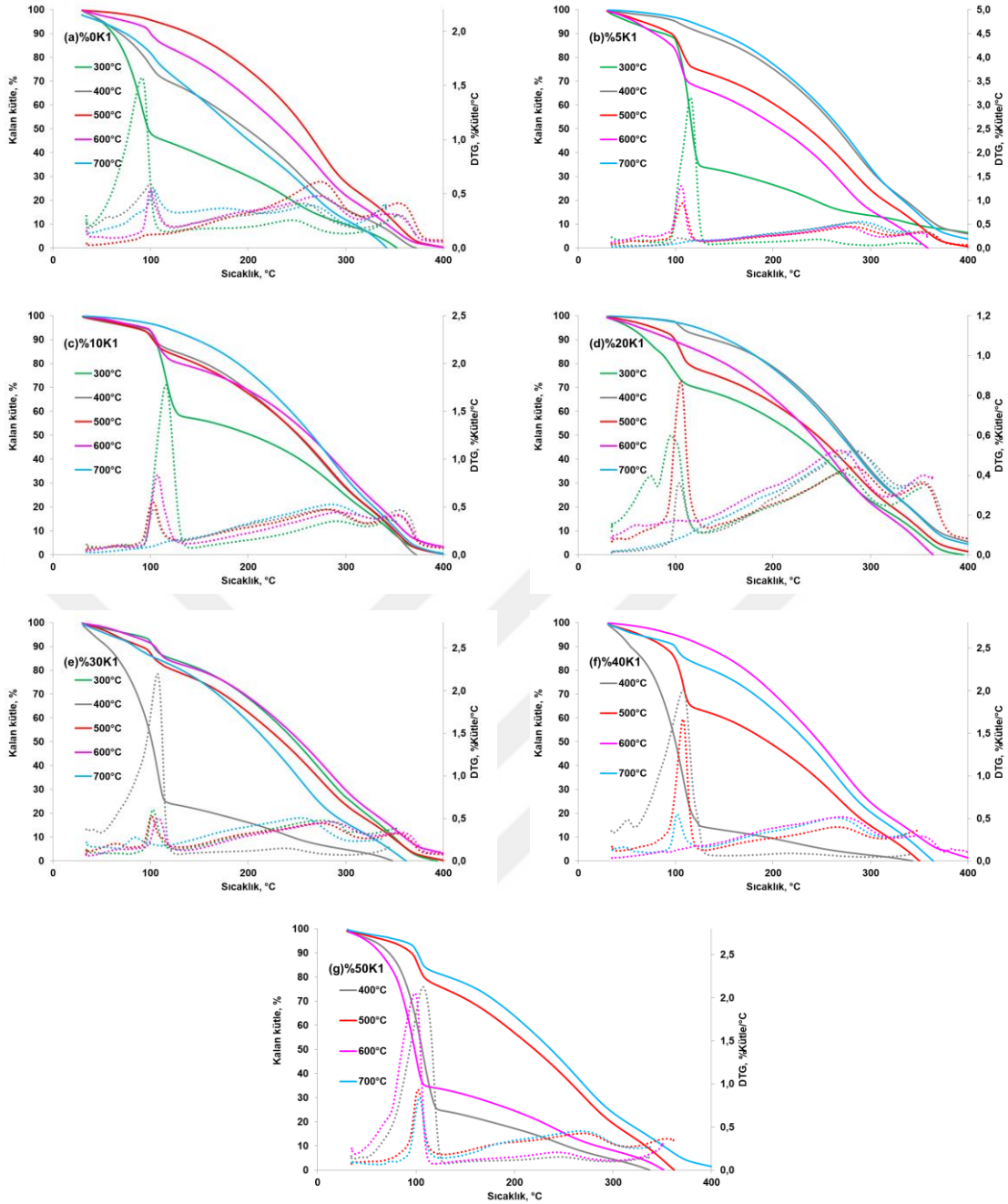
olmayan alkanlar ile hidrojen bağlarına katılan alkoller arasındaki orta düzeyde kaynama noktalarına sahiptirler. İzomerlerle ilgili olarak, zincir ne kadar dallanırsa, kaynama noktası o kadar düşük olma eğilimindedir. Sikloalkanlar, genel fiziksel özelliklerinde alkanlara benzer, ancak alkanlardan daha yüksek kaynama noktalarına, erime noktalarına ve yoğunluklarına sahiptirler (Roberts ve Caserio, 2021). Bazı sıvı bileşikler kaynama sıcaklıkları üzerinde, bazıları ise kaynama sıcaklığına gelmeden bozunurlar. Kaynama sıcaklığı, alkan → eter → aldehit/keton → alkol → karboksilli asit sırasına göre artmaktadır. Kaynama noktası 150°C'ın altında olan organik bileşiklerin, bu sıcaklığın üzerinde ısıtılması genellikle bozunmaya yol açar. Örneğin, yaklaşık 140°C'lik sıcaklıklarda organik asitler hızlı bir oranda bozunur (Spirakis ve Hey, 1988). Hem benzen hem de toluenin yaklaşık 350°C'de etilen, büten, propen ve bütadien, daha sonra ise tamamen H₂O ve CO₂'e ayrıştığı bulunmuştur (Makino vd., 2007). Öte yandan, toluen sadece katalizör ile 200°C'den daha düşük seviyelerde zorlukla ayrışmıştır. Toluenin ayrışması, toluen dönüşümünde keskin bir artışla birlikte 200°C'nin üzerinde belirgin bir şekilde meydana gelmiş, 270°C'nin üzerinde ise tamamen ayrışmıştır (Hayashi vd., 2009).

Şekil 4.29 ve OP+K1 karışımlarının beklemesiz pirolizinden elde edilen sıvıların termogravimetrik değerleri (Çizelge 4.10) incelendiğinde, TGA deneylerinin 900°C'a kadar gerçekleştirilmiş olmasına rağmen nihai sıcaklığa ulaşılmadan tüm numuneler ortamda tükenmiş ve kalıntı bırakmamıştır. Bu sonuç, sıvı numunelerde daha çok düşük kaynama sıcaklığına sahip bileşenlerin ağırlıklı olduğunu düşündürmektedir.

Katalizörsüz (%0 K1 dozu) tüm piroliz sıvılarının ana bozunmaları yaklaşık 123-125°C civarına kadar gerçekleşmiştir, 600°C sıvısı hariç diğerlerinin tamamen parçalanması yaklaşık 185-200°C'da sonlanmıştır (Şekil 4.29a). 600°C piroliz sıvısının TGA eğrisinden, parçalanmanın yaklaşık 450°C'a kadar devam ettiği görülmüştür. 300°C'daki kalıntı değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek kalıntı değeri (%4.78) de 600°C piroliz sıvısı için bulunmuştur; diğer piroliz sıcaklıkları için kalıntı değerleri %0.13-1.35 aralığında değişmiştir. T₅₀ değerleri 74,7-105,3°C aralığındadır. Yine 600°C hariç, piroliz sıcaklıkları arttıkça sıvıların BBS değerlerinde küçülme görülmüştür ki bu da daha yüksek sıcaklıkta bozunmanın fazla gerçekleşerek daha küçük moleküllü bileşikler oluştuğu anlamına gelmektedir. Aynı eğilim, T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerlerinde de devam etmiştir (Çizelge 4.10).

%5 K1 ortamında gerçekleştirilen piroliz sıvılarının TGA eğrileri (Şekil 4.29b) incelendiğinde, %5 K1 dozunun kullanılması ile tüm piroliz sıvılarının ana bozunma sıcaklıkları azalarak yaklaşık 107-119°C civarında olmuştur, tamamen parçalanmaları yaklaşık 124-164°C'da sonlanmıştır. Bu sonuç, küçük dozda bile olsa katalizörün etkisini ortaya koymakta ve piroliz sıvısında küçük moleküllü bileşiklerin oranının arttığını göstermektedir. Yine katalizörsüz piroliz sıvıları ile karşılaştırıldığında, BBS değerlerindeki azalma da bunu göstermektedir. T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri fazla değişmese de, kalıntı yüzdelerinde de düşüş tespit edilmiş ve %0-0,81 aralığında değişmiştir (Çizelge 4.10). %10 ve %20 K1 dozları için %5 K1 dozuna göre fazla bir değişim olmamış, ana bozunma sıcaklıkları sırasıyla yaklaşık 94-122°C ve 101-111°C olmuştur (Şekil 4.29c ve d). Bu dozlarda da piroliz sıcaklıkları arttıkça sıvıların BBS değerlerinde küçülme görülmüştür. %30 K1 dozu için, 700°C piroliz sıcaklığı hariç, diğer piroliz sıcaklıkları için elde edilen TGA eğrilerinin birbirine çok yakın olması, 300-600°C piroliz sıvılarının termal dayanımlarının yakın olduğunu göstermektedir. 700°C piroliz sıcaklığı eğrisi ise daha düşük termal dayanım sergilemektedir (Şekil 4.29e). Bu dozda az da olsa BBS, T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Aynı eğilim %40 ve %50 K1 dozları için de geçerlidir (Şekil 4.29f ve g), hatta %50 K1 dozu için TGA eğrileri birbirine daha çok yakın olmuş ve eğriler arasında neredeyse gözle görülür bir fark kalmamıştır. Bu sonuç, yüksek katalizör dozunda tüm sıcaklıklarda elde edilen piroliz sıvıların yakın termal dayanıma sahip olması ile açıklanabilir. %50 K1 dozu için bulunan BBS, T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri diğer tüm dozlara göre en düşük olmuştur. Ayrıca, %40 ve %50 K1 dozları için hiç kalıntı oluşmamıştır (Çizelge 4.10). Kalıntının oluşmaması artan dozdaki katalizör etkisinin, bu dozlarda elde edilen sıvı bileşimindeki yüksek kaynama noktalı aromatik bileşenlerin çok daha düşük oranda olması veya hiç olmaması şeklinde yorumlanabilir.

OP+K1 beklemesiz piroliz katranlarının aynı K1 dozunda farklı piroliz sıcaklıklarına göre değişen TGA eğrileri Şekil 4.30'da, bu verilerden elde edilen termal dayanım değerleri de Çizelge 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4.30. OP'nin farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz katranlarının TGA ve DTG termogramlarının sıcaklıkla değişimleri: a) %0 K1 b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu; g) %50 K1 dozu

Literatürde piroliz katranının yapısını araştıran fazla çalışma bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalardan birisinde, kestane kabuğu için 400°C'da yapılan deneyler sonucunda elde edilen katranın %43,58'inin n-pentanda çözüldüğü, geri kalanının asfaltenler olduğu, n-pentanda çözünenlerin %6,36'sının alifatik, %61,72'sinin aromatik ve %31,92'sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Alifatik ve aromatik alt fraksiyonların toplamının %68,08 olmuştur (Demiral ve Çemrek Kul, 2015).

Purevsuren vd. (2009)'e göre OP de biyokütle olduğu için, yapısındaki lignin ve selülozdan dolayı onun da piroliz katranında alifatik ve aromatik bileşiklerin çoğunluk oluşturacağı muhtemeldir.

Çizelge 4.11. OP+K1 karışımlarının beklemesiz pirolizinden elde edilen katranların termogravimetrik bulguları

Türü	Numune		Termal dayanım değerleri					300 °C'da kalıntı (%)	400 °C'da kalıntı (%)
	K1 dozu	Piroliz sıcaklığı	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)		
OP-K1-5°C/dk Beklemesiz piroliz katranı	%0	300°C	37,0	107,0	49,4	61,4	97,5	9,9	0,0
		400°C	43,0	126,0	51,3	68,7	198	16,2	0,0
		500°C	44,0	123,0	105,3	140,2	258,5	27,5	0,3
		600°C	43,0	98,0	76,6	100,1	235,5	22,1	0,3
		700°C	42,0	95,0	48,3	74,4	186,6	11,8	0,0
	%5	300°C	48,0	87,0	52,3	87,8	116,5	13,6	6,4
		400°C	50,0	101,0	100,4	128,7	265,8	32,6	5,9
		500°C	43,0	85,0	65,7	95,6	236,4	24,4	0,6
		600°C	41,0	82,0	58,2	78,6	207,2	15,8	0,0
		700°C	41,0	93,0	114,8	145,9	269,4	33,7	3,7
	%10	300°C	38,0	94,0	91,1	104,6	203,7	24,8	0,5
		400°C	40,0	93,0	82,5	104,1	250,9	27,8	0,0
		500°C	39,0	96,0	84,3	102,5	251,8	28,3	0,2
		600°C	41,0	93,0	94,3	105,6	262,6	34,1	3,2
		700°C	52,0	90,0	115,5	147,1	265,4	32,2	0,2
	%20	300°C	43,0	117,0	53,5	69,7	224,0	22,6	0,0
		400°C	55,0	110,0	106,0	139,3	271,4	35,5	5,4
		500°C	45,0	87,0	77,9	99,1	244,9	27,4	1,4
		600°C	44,0	115,0	63,6	95,9	240,2	21,6	0,0
		700°C	54,0	108,0	122,4	152,9	268,9	34,4	4,5
%30	300°C	44,0	89,0	82,4	103,1	248,7	26,7	0,0	
	400°C	38,0	113,0	41,0	55,4	101,3	4,7	0,0	
	500°C	40,0	108,0	61,8	90,3	235,5	23,5	0,3	
	600°C	41,0	102,0	77,0	104,2	253,9	29,7	3,2	
	700°C	41,0	93,0	56,8	83,7	219,9	16,0	0,0	
%40	300°C	-	-	-	-	-	-	-	
	400°C	39,0	75,0	42,7	53,6	99,6	2,4	0,0	
	500°C	46,0	88,0	63,2	87,5	194,9	14,7	0,0	
	600°C	44,0	108,0	98,0	129,9	247,3	24,5	1,4	
	700°C	44,0	102,0	60,5	99,2	234,8	20,5	0,0	
%50	300°C	-	-	-	-	-	-	-	
	400°C	37,0	76,0	56,4	77,6	106,2	4,4	0,0	
	500°C	37,0	79,0	71,7	95,4	220,5	19,3	0,0	
	600°C	42,0	106,0	50,4	63,8	98,5	8,2	0,0	
	700°C	41,0	91,0	85,5	101,5	236,9	23,7	1,5	

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

OP'nin katalizörsüz ve katalizörlü piroliz katran ürünlerinin kalıntı yüzdeleri ile de karşılaştırmak amacıyla, Çizelge 4.11'de katranların kalıntı yüzdeleri hem 300°C, hem de 400°C için verilmiştir. Çizelge 4.11'den görüldüğü gibi, tüm K1 dozları (%0-50 K1) için katranların 300°C'daki kalıntı yüzdelerinin sıvıların çok üzerinde olması, muhtemelen bileşimlerinde aromatik bileşiklerin daha yüksek oranda olduğu anlamına

gelmektedir. 400°C'da ise birkaç numune hariç hepsinin kalıntısız tamamen parçalanması gerçekleşmiştir.

OP'nin katalizörsüz (%0 K1 dozu) tüm piroliz katranlarının ana bozunmaları yaklaşık 339-367°C civarına kadar gerçekleşmiştir, tamamen parçalanmaları ise yaklaşık 341-404°C'da sonlanmış bulunuyor (Şekil 4.30a). Katranların BBS değerleri düşük olup 37-44°C aralığında belirlenmiştir, IBS değerleri ise 95-126°C aralığında değişmiştir (Çizelge 4.11). Ayrıca, piroliz sıcaklığı arttıkça BBS ve IBS değerlerinde hafif bir azalma olmuştur. Ayrıca, T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerlerinde 500°C piroliz sıcaklığı üzeri görülen azalma, yüksek sıcaklıklarda daha küçük moleküllü bileşiklerin oluşumu ile açıklanabilir.

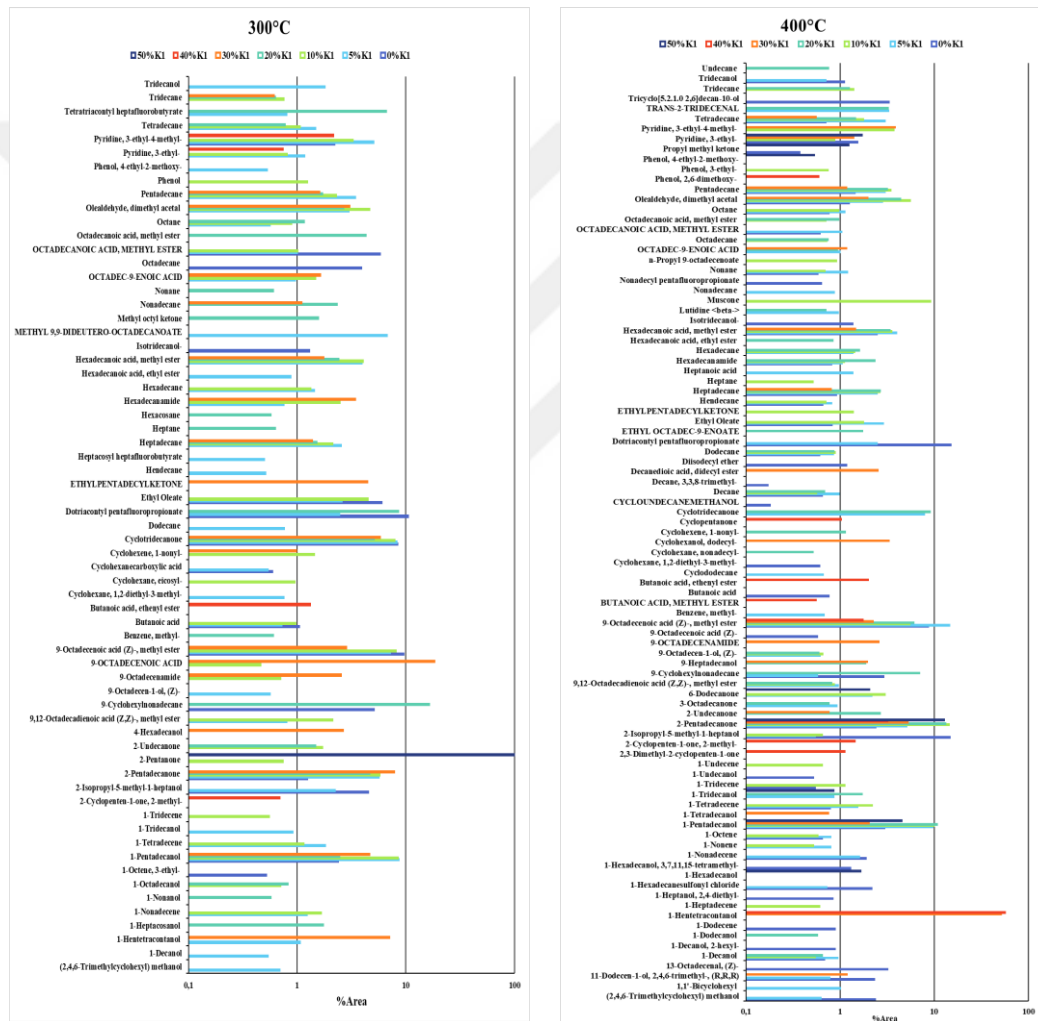
%5 K1 dozu için TGA verileri değerlendirildiğinde, katranlarının ana bozunmaları yaklaşık 358-372°C civarına kadar gerçekleşmiştir, tamamen parçalanmaları ise yaklaşık 358-465°C'da sonlanmıştır (Şekil 4.30b). Katranların BBS ve IBS değerlerinde fazla bir değişiklik olmamıştır. T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri de %0 K1 dozu ile benzerlik göstermiştir. %10 K1 dozu için de benzer yorum yapılabilmektedir (Şekil 4.30c). Özellikle, %20 K1 üzerindeki dozlarda, doz arttıkça BBS ve IBS değerlerinde hafif bir azalma gözlenmiştir, bu da katalizör etkisi ile daha küçük moleküllü bileşiklerin oluşumunu göstermektedir. Ayrıca, yine %20 K1 üzerindeki dozlarda, doz arttıkça 300°C'daki kalıntı yüzdeleri de genel olarak azalmaktadır. Buradan, %5-20 K1 dozlarındaki piroliz katranlarının termal dayanımları biraz daha yüksektir denilebilir.

Piroliz yağlarının bileşimi

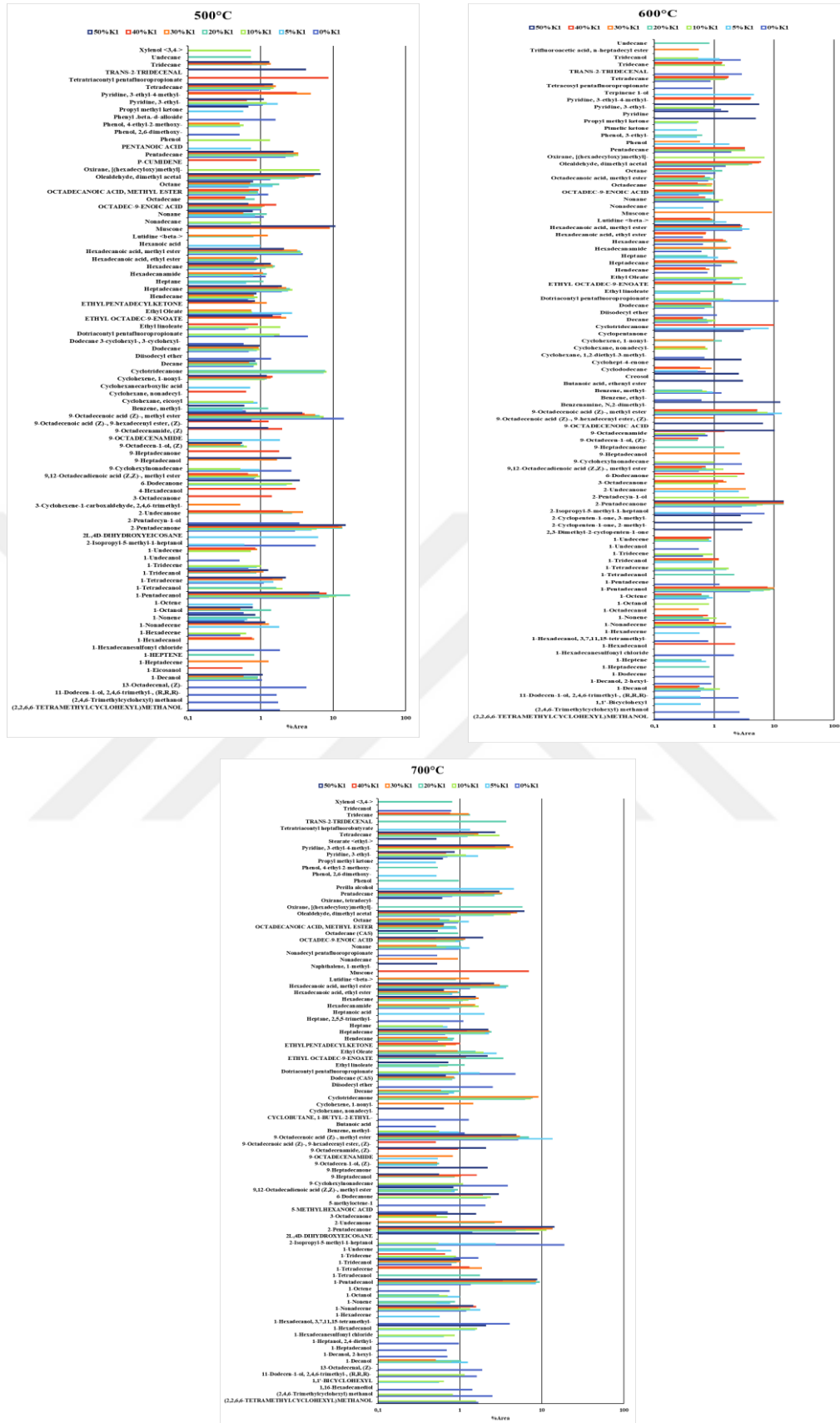
Piroliz yağlarında bulunan organik bileşikler GC-MS ile belirlenmiş ve kimyasal bağ yapıları FTIR analizi ile kontrol edilmiştir. Ek 2'de OP atığının %0-50 aralığındaki K1 dozları ve 5°C/dk ısıtma hızında 300-700°C piroliz sıcaklıkları arasında elde edilen piroliz yağlarındaki organik bileşiklerin dağılımı verilmiştir. Organik bileşik fraksiyon tabloları, farklı piroliz koşulu ve katalizör dozu kullanılarak elde edilen piroliz yağlarının en az 3 tanesinde ortak olarak gözlemlenen organik bileşikler seçilerek hazırlanmıştır. Dahası, Şekil 4.31'de tüm piroliz sıcaklıklarında ve katalizör dozlarında elde edilen piroliz yağlarının GC-MS analizinde pik alanı toplam içerisinde %0,5'den büyük olan organik bileşiklerin dağılımı, Çizelge 4.12'de ise bu grafiğe göre alan yüzdesi yüksek olan bileşikler üzerinde katalizörün etkisi kıyaslanmıştır.

Lignoselülozik biyokütleler selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluştuğu için bunların piroliz yağları çoğunlukla organik asitler, ketonlar, esterler, fenoller, alkoller

ve suyu uzaklaştırılmış bileşiklerden oluşmaktadırlar (Lyu vd., 2015). Benzer şekilde çalışma kapsamında elde edilen katalizörlü ve katalizörsüz OP piroliz yağlarının GC-MS bulgularında da alifatik (alkan ve alkenler), aromatik (benzen ve fenoller) ve oksijenli bileşikler (asitler, aldehitler, alkoller, esterler ve ketonlar) gözlenmiştir (Ek 2). Ancak, organik bileşiklerin dağılımı piroliz sıcaklığı ile net bir şekilde değişmiş, düşük piroliz sıcaklıklarında yüksek sıcaklıklara kıyasla organik bileşik çeşitliliğinin daha az olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.31). Yüksek piroliz sıcaklıkları için organik bileşiklerdeki çeşitlilik birbirine benzer bulunmuştur.



Şekil 4.31.OP+K1 piroliz yağlarında alan yüzdesi 0,5'ten büyük olan organik bileşiklerin kıyaslanması



Şekil 4.31. (devam) OP+K1 piroliz yağlarında alan yüzdesi 0,5'ten büyük olan organik bileşiklerin kıyaslanması

Çizelge 4.12. Piroliz yağlarında bulunan organik bileşiklerin pik alan yüzdelерinin kıyaslanması (Yüksek oran: pik alanı 1-10 arasında değişen bileşikler; Orta seviye oran: pik alanı 0,1-1 arasında değişen bileşikler)

Sıcaklık	300°C	400°C	500°C	600°C	700 °C
Bütün piroliz koşullarının piroliz yağlarında oranı yüksek olan organik bileşikler	-1-Pentadecanol -2-Pentadecanone -9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester -Cyclotridecanone	-1-Pentadecanol -2-Pentadecanone -9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester -Hexadecanoic acid, methyl ester -Olealdehyde, dimethyl acetal -Pentadecane -Tetradecane	-1-Pentadecanol -2-Pentadecanone -9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester -Heptadecane -Hexadecane -Hexadecanoic acid, methyl ester -Olealdehyde, dimethyl acetal -Pentadecane -Tetradecane -Heptadecane	-1-Pentadecanol -2-Pentadecanone -9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester -Heptadecane -Hexadecanoic acid, methyl ester -Olealdehyde, dimethyl acetal -Pentadecane -Tetradecane	-1-Nonadecene -1-Pentadecanol -2-Pentadecanone -9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester -Heptadecane -Hexadecanoic acid, methyl ester -Olealdehyde, dimethyl acetal -Pentadecane
Sadece katalitik piroliz yağlarında oranı yüksek olan organik bileşikler	-Heptadecane -Hexadecanoic acid, methyl ester -Olealdehyde, dimethyl acetal -Pentadecane		-Cyclohexene, 1-nonyl-		-Hexadecane -Octadec-9-enoic acid -Pyridine 3-ethyl-4-methyl- -Tetradecane
Sadece katalitik piroliz yağlarında oranı orta seviyede olan organik bileşikler	-Tridecane		-9-Octadecen-1-ol, (Z)	-Octadecane	-Dodecane -Octadecanoic acid, methyl ester
Bütün piroliz koşullarının piroliz yağlarında oranı orta seviyede olan organik bileşikler		-Decane	-1-Decanol -Decane -Dodecane -Hendecane -Octadec-9-enoic acid	-1-Nonene -9,12Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester -Decane -Dodecane -Octadec-9-enoic acid -Octadecanoic acid, methyl ester -Nonane -1-Decanol	

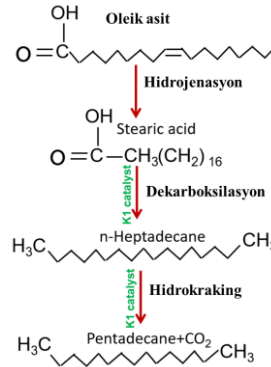
“1-Pentadecanol, 2-Pentadecanone and 9-Octadecenoic acid (Z) methyl ester” organik bileşikleri çalışılan tüm piroliz koşullarında en yüksek alana sahip bileşiklerdir (Çizelge 4.12). 1-Pentadecanol, yüzey aktif maddelerin üretimi için hammadde, yumuşatıcı, tatlandırıcı, vb. gibi birçok amaç için yaygın olarak kullanılmaktadır (URL 4-1). 2-Pentadecanone, 1-Pentadecanol’a benzer şekilde tatlandırıcı için ana bileşik ajanlardan biridir. Ayrıca, yeni çalışmalar 2-Pentadecanone bileşiğinin antibakteriyel aktivite, kolajen birikimi ve yara kapanmasına iyi gelmesinden dolayı diyabetik yara iyileştirici krem için aktif bileşen olarak başarılı bir şekilde kullanılabilceğini göstermiştir (Siyumbwa vd.,2019). Bu çalışmaya benzer şekilde Zhang vd., (2017) CaCO₃ katalizörü ile elde edilen pirinç kabuğu piroliz yağı için 2-Pentadecanone’un ana keton bileşiklerinden biri olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca çoğu piroliz koşulu için 2-

Pentadecanone'un pik alan yüzdesi çoğunlukla katalizör oranı artışı ile artmış ve en yüksek pik alanı %50 K1 oranında gözlemlenmiştir (Şekil 4.31). Bu durum K1'in piroliz yağlarında asit bileşiklerini ketona dönüştürmek için dekarboksilasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı şeklinde yorumlanabilir. Katalitik piroliz yağlarında çok az veya hiç asit bileşeni olmaması da bu argümanı desteklemektedir.

Çalışılan tüm sıcaklıklar için piroliz yağlarında en yüksek pik alanına sahip bir başka organik bileşik 9-Octadecenoic acid (Z) methyl ester'dir (Metil oleat). Bu bileşik oleik asidin karboksi grubunun metanol ile kondenzasyonundan oluşur ve yağ asidinin bir metil esteridir. Oleik asit, zeytin ve zeytinyağında bulunan ana bileşiklerden biri olduğundan, piroliz işlemi sırasında metil oleat oluşumu beklenen bir sonuçtur. Ayrıca, bu bileşiğin piroliz yağındaki yüzdesi, çalışılan tüm sıcaklıklar için %10 K1 dozundan itibaren azalmıştır (Şekil 4.31). Metil oleat, deterjanlar, mumlar, stabilizatörler, kauçuklar, kurutma yağları yapmak için birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik sektöründe emülsiyonlaştırıcı, plastikleştirici madde ve deri sektöründe yağlayıcı madde olarak kullanılmaktadır (URL 4-2).

“Heptadecane, Pentadecane, Hexadecanoic acid methyl ester ve Olealdehyde dimethyl acetal” bileşikleri 300°C için %0K1 dozajında gözlenmemesine rağmen, 400°C,500°C,600°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarının tüm koşullarında yüksek orana sahiptir (Çizelge 4.12). Bu da bu organik bileşiklerin K1 sayesinde daha düşük sıcaklıklarda üretilebileceğini ve K1'in katalitik etkisini açıkça göstermektedir. Piroliz esnasında N-dekan bileşikleri (Heptadecane ve Pentadecane) hidrojenasyon, dekarboksilasyon ve hidrokraking reaksiyonu ile oleik asitten oluşan bileşiklerdir (Şekil 4.32). Bu sebeple, K1 katalizörü ile bu bileşiklerin yüzdesindeki artış, K1 katalizörünün dekarboksilasyon ve hidrokraking reaksiyonları üzerinde bir etkiye sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir (Şekil 4.32) (Edeh vd., 2019). Heptadecane, deterjan veya protein üretimi, klorlama reaksiyonları, hidrokraking prosesleri için stok gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Schmidt ve diğerleri, 2014). Pentadecane ise, mürekkep, yağ giderme ve organik madde sentezi için çözücü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Schmidt ve diğerleri, 2014). Heptadecane ve Pentadecane'in yanı sıra OP'nin hem katalitik hem de katalitik olmayan piroliz yağlarında alkan gruplarının çeşitliliği oldukça fazla olmasına rağmen, dizel yağının da içerdiği diğer n-alkan bileşikleri (octadecane ve nonadecane gibi) (Muhammad vd., 2015) çoğunlukla K1'in kullanıldığı piroliz yağlarında gözlenmiştir (Çizelge E2.1). Bu bulgu literatürdeki OP'nin katalitik piroliz sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Hani ve Hailat (2016) OP'nin

zeolit ile katalitik piroliz deneyleri sonucunda, katalizör ile elde edilen yağda n-alkan bileşiklerinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Katalitik piroliz yağlarında yüksek alana sahip olan Hexadecanoic acid methyl ester ise aroma maddeleri, yumuşatıcı ve cilt bakım maddesi olarak kullanılabilir (URL 4-3).

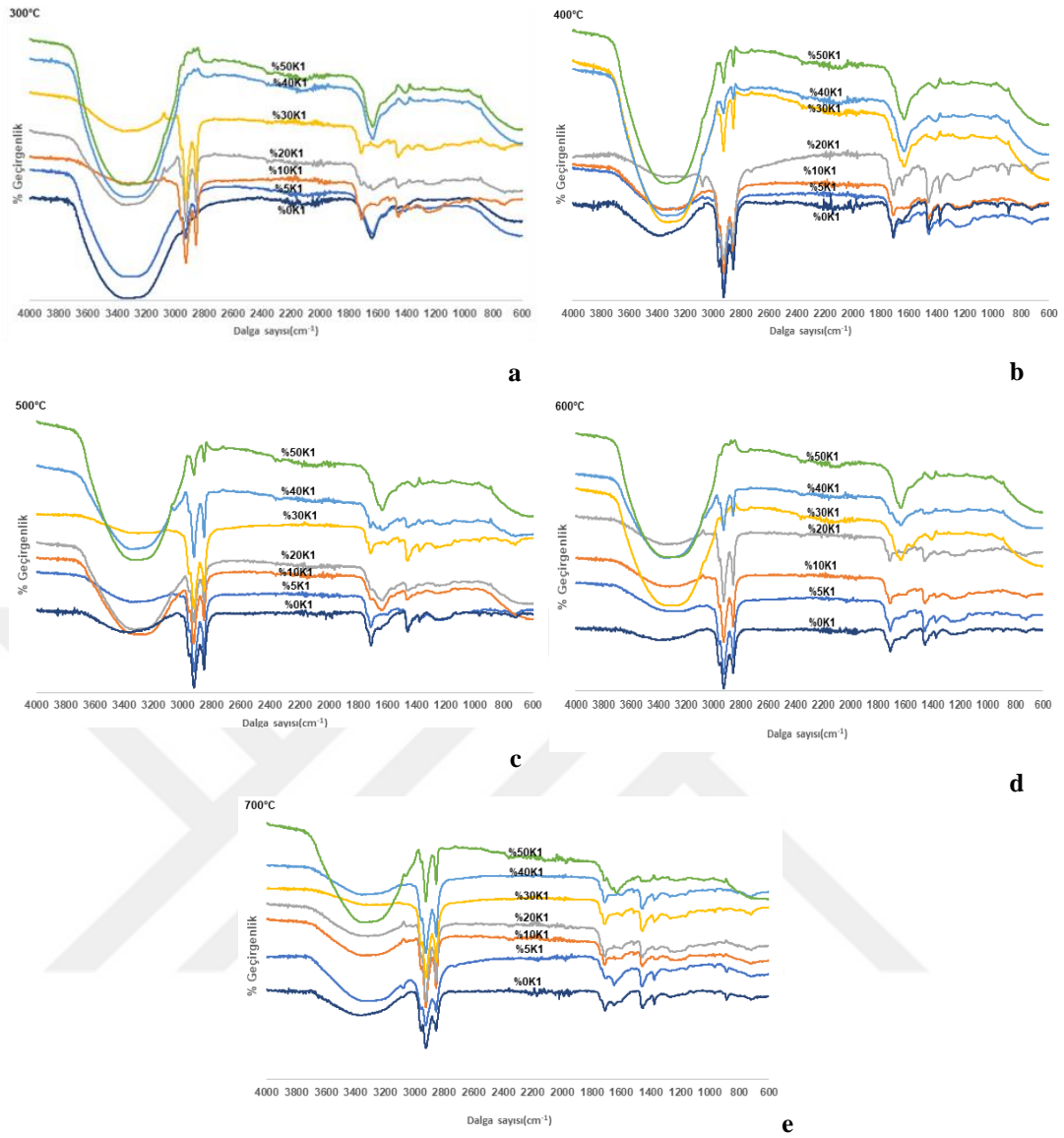


Şekil 4.32. Piroliz prosesinde n-decane bileşiklerinin muhtemel oluşma reaksiyonları (Edeh vd., 2019'den uyarlanarak hazırlanmıştır.)

OP lignoselülozik biyokütlesinin K1 ile pirolizinden elde edilen piroliz yağlarında en çok gözlenen alkan bileşikleri Octane (C₈H₁₈), Nonane (C₉H₂₀), Decane (C₁₀H₂₂), Hendecane (C₁₁H₂₄), Dodecane (C₁₂H₂₆), Tetradecane (C₁₄H₃₀), Cyclohexane eicosyl (C₂₆H₅₂), Cyclododecane (C₁₂H₂₄), Pentadecane (C₁₅H₃₂), Hexadecane (C₁₆H₃₄) ve Heptadecane (C₁₇H₃₆)'dir. Belirtilen alkan bileşikleri birkaç piroliz koşulu hariç tüm OP+K1 piroliz yağlarında gözlenmiştir (Çizelge E2.1). Piroliz yağlarındaki diğer alkan bileşikleri ise Cyclohexane 1,2-diethyl-3-methyl (C₁₁H₂₂), Nonadecane (C₁₉H₄₀), 9-Cyclohexylnonadecane (C₂₆H₅₂), Heptane (C₇H₁₆), Decane, 3-chloro (C₁₀H₂₁Cl), Cyclopentane, decyl (C₁₅H₃₀), Cyclohexane, decyl (C₁₆H₃₂), Tridecane (C₁₃H₂₈), Octadecane (C₁₈H₃₈), Cyclohexane nonadecyl (C₂₅H₅₀), Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl (C₉H₁₈), Undecane'dir (C₁₁H₂₄). Piroliz yağlarında gözlenen en düşük karbon sayısı 7 (C₇), en yüksek karbon sayısı 26 (C₂₆) olsa da alkan bileşiklerinin çoğunluğunun karbon sayısı 7(C₇)-17(C₁₇) aralığındadır (Çizelge E2.1). Cyclohexane eicosyl, 9-Cyclohexylnonadecane ve Cyclohexane nonadecyl gibi yüksek karbon sayısına sahip alkan bileşikleri ise çoğunlukla sikloalkan gruplarıdır. OP'nin K1 ile karışımlarının pirolizinden elde edilen piroliz yağlarında bulunan bir diğer alifatik grup ise alkenlerdir. Piroliz yağlarında çoğunlukla gözlenen alken bileşikleri 1-Nonene (C₉H₁₈), 1-Tetradecene (C₁₄H₂₈), 1-Nonadecene (C₁₉H₃₈), 1-Hexadecene (C₁₆H₃₂), 1-Heptene (C₇H₁₄), 1-Octene (C₈H₁₆), 1-Undecene (C₁₁H₂₂), 1-Heptadecene (C₁₇H₃₄)'dir (Çizelge

E2.2). Katalitik piroliz yağlarındaki alken bileşiklerinin çeşitliliği alkanlara göre daha azdır ve GC analizine göre, katalitik piroliz işlemi sırasında elde edilen bileşiklerin ağırlıklı olarak doymuş alifatik yapılar olduğu sonucuna varılabilir. Bu durum, doymamış alifatik hidrokarbon sınıfında olan alkenlerin (olefinlerin) doymuş hidrokarbonlara (alkanlara) dönüştürülmesine dayandırılabilir (Hani ve Hailat, (2016). Piroliz yağlarında alkan ve alken bileşiklerinin varlığı GC-MS analizinin yanı sıra FTIR analizi ile desteklenmiştir (Şekil 4.33). OP'nin 300°C (%0-30K1 dozlarında), 400°C (%0-50K1 dozlarında), 500°C (%0-50K1 dozlarında), 600°C (%0-40K1 dozlarında) ve 700°C (%0-40K1 dozlarında) beklemesiz piroliz sıcaklığında elde edilen yağların FTIR spektrumlarında 2920-2850 cm^{-1} 'de görülen çift bant alkan C-H gerilmesine aittir ve bu bantın şiddeti %10 K1 dozunun 300-700°C beklemesiz piroliz sıcaklığında elde edilen yağlarda artmıştır. 300°C pirolize göre diğer sıcaklıklarda daha fazla katalizör dozu aralığında bu bantın gözlenmesi piroliz sıcaklığının artması ile alkan oluşumunun artması olarak yorumlanabilir. 723-721 cm^{-1} 'de C sayısı 4 veya daha fazla olan CH_2 için alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi veya alken C=C eğilmesi 300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C'nin sırasıyla %10-30K1, %0-20K1, %0-40K1, %0-20K1 ve %0-50K1 dozlarında gözlenmiştir. 300°C beklemesiz piroliz sıcaklığında elde edilen yağlarda 1453-1454 cm^{-1} 'de alkana ait CH_2 eğilmesi de %40-50K1 dozları için görülmemişken, diğer tüm sıcaklıkların tüm katalizör dozlarında bu bant gözlenmiştir.

OP'nin piroliz yağlarındaki aromatik bileşikler olan benzen ve fenollerde ise çeşitlilik alifatik bileşiklere oranla çok daha azdır (Çizelge E2.3). Benzen grubunda Benzene methyl (Toluen, C_7H_8) ve Benzene ethyl (C_8H_{10}) en çok gözlenen bileşiklerdir. Düşük piroliz sıcaklıklarına kıyasla (300°C ve 400°C), yüksek sıcaklıklarda toluen ve etil benzen daha sık gözlenmiştir (Çizelge E2.3). Bu durum, aromatik halkanın yoğunlaşmasına ve yeniden düzenlenmesine yardımcı olan hidrojen üretimi için daha yüksek sıcaklıkların daha iyi olmasıyla açıklanabilir (Uzun vd., 2007). Bu durumu yüksek piroliz sıcaklıklarının (600°C ve 700°C) tüm katalizör dozlarının FTIR analizlerinde 885 cm^{-1} civarında oluşan meta sübstitüe benzen halkalarını temsil eden bantlar mevcutken diğer piroliz koşullarının sadece bazılarında bu bantların gözlenmesi desteklemektedir. Benzenlere kıyasla fenoller OP'nin piroliz yağlarında daha fazla gözlenmiştir. Farklı piroliz koşulu ve katalizör dozlarında en çok gözlenen fenol bileşikleri Phenol 2-methyl ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$), Phenol 4-ethyl-2-methoxy ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$) ve Phenol 2,6-dimethoxy ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$)'dir. Bu bileşiklerin yanı sıra, Phenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) ve Phenol 3-ethyl ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$) bileşikleri de bazı piroliz koşullarında gözlenmiştir (Çizelge E2.3).

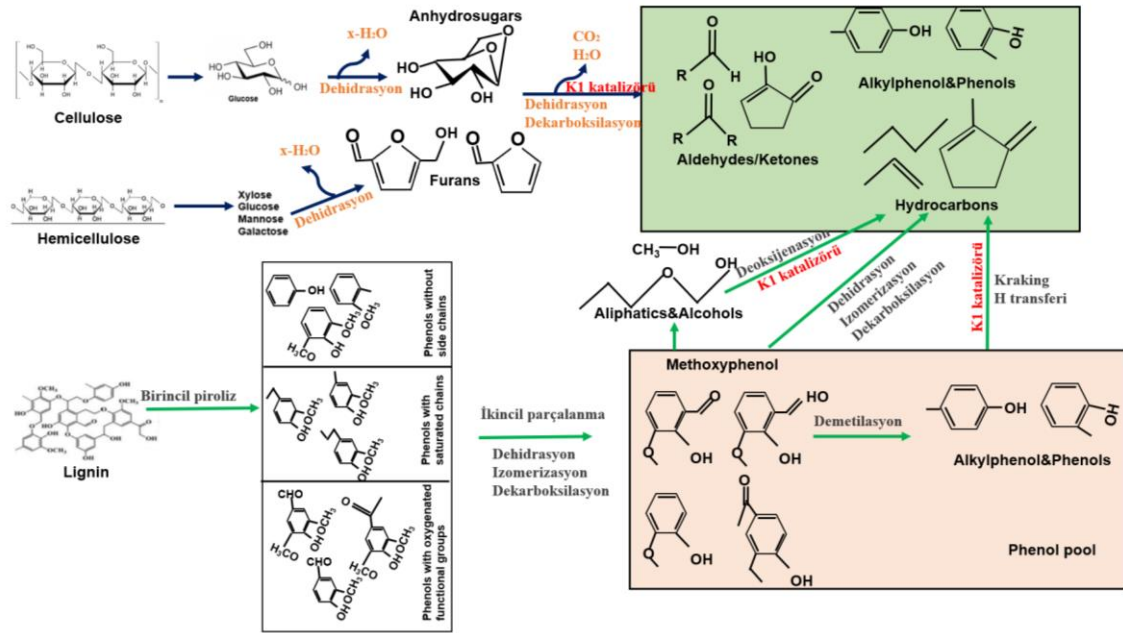


Şekil 4.33. Saf K1'in FTIR spektrumu ile OP atığının farklı beklemez piroliz sıcaklıklarında elde edilen yağlarının %0-50 K1 dozu ile değişen FTIR spektrumları: a) 300°C piroliz sıcaklığı; b) 400°C piroliz sıcaklığı; c) 500°C piroliz sıcaklığı; d) 600°C piroliz sıcaklığı; e) 700°C piroliz sıcaklığı

Fenolik bileşikler Guaiacol tipi (G-tipi), Syringol tipi (S-tipi) ve Fenol tipi (H-tipi) olmak üzere üç ana kategoride sınıflandırılabilir (Shen vd., 2015). OP'nin piroliz yağlarında Phenol ve Phenol 2-methyl bileşikleri H-tipi; Phenol 2,6-dimethoxy S-tipi; Phenol 4-ethyl-2-methoxy G-tipi fenollere örnek olarak gösterilebilir. Fenol bileşikleri K1'in kullanıldığı OP piroliz yağlarında %0K1 piroliz yağlarına kıyasla daha fazla gözlenmiştir. FTIR analizi sonuçları da bu bulguyu destekler niteliktedir. 3600 ve 3300 cm^{-1} arasında gözlenen fenole ait O-H gerilmesini gösteren bantlar çalışılan tüm piroliz koşullarında gözlenmiştir ve bu bantların şiddeti %40K1 dozu yağlarının spektrumlarında önemli derecede artmıştır. Dahası, katalizör kullanılmadan (%0K1)

elde edilen piroliz yağlarında 1600 cm^{-1} civarı aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi sadece 600°C ve 700°C için gözlenirken, %5K1 katalizör dozu dahil diğer tüm katalitik piroliz yağlarında tüm sıcaklıklarda bu bant gözlenmiştir. Bu da katalizör etkisiyle daha düşük sıcaklıklarda aromatik bileşiklerin oluştuğuna işaret etmektedir. Çalışılan tüm sıcaklık ve katalizör dozlarında (%0K1 dahil) $1226\text{-}1221\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar da yine yağ bileşiminde fenollerin olduğunu göstermektedir. K1'in etkisiyle piroliz yağlarında fenol bileşiklerinin daha fazla görülmesi, fenollerin katma değeri yüksek kimyasallar olması sebebiyle olumlu bir sonuçtur. Lignoselülozik bir atık olan OP'nin K1 ile katalitik pirolizi esnasında gerçekleşen reaksiyon aşamaları literatürdeki farklı çalışmalardan faydalanıp, çalışma kapsamında kullanılan atığa uyarlanarak Şekil 4.34'teki gibi oluşturulmuştur. K1 katalizörünün OP pirolizi esnasında katalitik etki yapmış olduğu muhtemel aşamalar ve reaksiyonlar da yine Şekil 4.34'te gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, OP+K1 piroliz yağlarındaki fenol bileşiklerinin büyük bir kısmı OP'nin yapısındaki ligninin birincil ve ikincil piroliz reaksiyonları ile parçalanması sonucunda oluşmaktadır. Piroliz yağlarındaki Phenol 4-ethyl-2-methoxy ve Phenol 2,6-dimethoxy gibi methoxy fenol türleri OP+K1'in pirolizi esnasında dehidrasyon, izomerleşme ve dekarboksilasyon gibi ikincil piroliz reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır (Şekil 4.34). Methoxy fenol türleri ise demetilasyon reaksiyonu ile fenol ve alkilfenol gruplarına dönüşmektedir. Çalışmadaki OP+K1 piroliz yağlarında bulunan Phenol 2-methyl ise alkilfenol türlerine örnek gösterilebilir (Çizelge E2.3). Bu fenol türleri katalitik parçalanma ve H transferi ile OP+K1 piroliz yağlarındaki benzen ve türevi grupların oluşmasına sebep olmuşlardır (Şekil 4.34, Çizelge E2.3).

Piroliz yağlarındaki oksijenli bileşik gruplarından birisi asitlerdir. OP'nin katalitik ve katalitik olmayan piroliz yağlarında en çok gözlenen asit bileşiği Octadec-9-enoic acid (9-octadecenoic acid) yani bir diğer ismiyle oleik asittir (Çizelge E2.3). Oleik asit tüm doğal yağ asitlerinin en yaygın olanıdır ve hemen hemen tüm lipidlerde bulunur. Oleik asit zeytinyağının yapısında bulunan trigliserit esterlerinde büyük çoğunlukla bulunmaktadır (Cho vd., 2010). Dolayısıyla zeytin ve zeytinyağının yapısında bulunan bu asit türüne birkaç piroliz koşulu hariç tüm piroliz yağlarında rastlamak beklenen bir sonuçtur. Butanoic acid ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), Hexanoic acid ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$) ve Cyclohexanecarboxylic acid ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$) oleik asit dışında piroliz yağlarında gözlenen diğer asit bileşikleridir. Cyclohexanecarboxylic acid piroliz yağında bulunan Cyclohexane sikloalkan bileşiğinin karboksilik asitidir.



Şekil 4.34. OP+K1 katalitik pirolizi için önerilen reaksiyon aşamaları (Zheng vd., 2014; Zadeh vd., 2020; Wang vd., 2021'den yararlanılarak çalışmanın katalitik piroliz reaksiyonları hazırlanmıştır.)

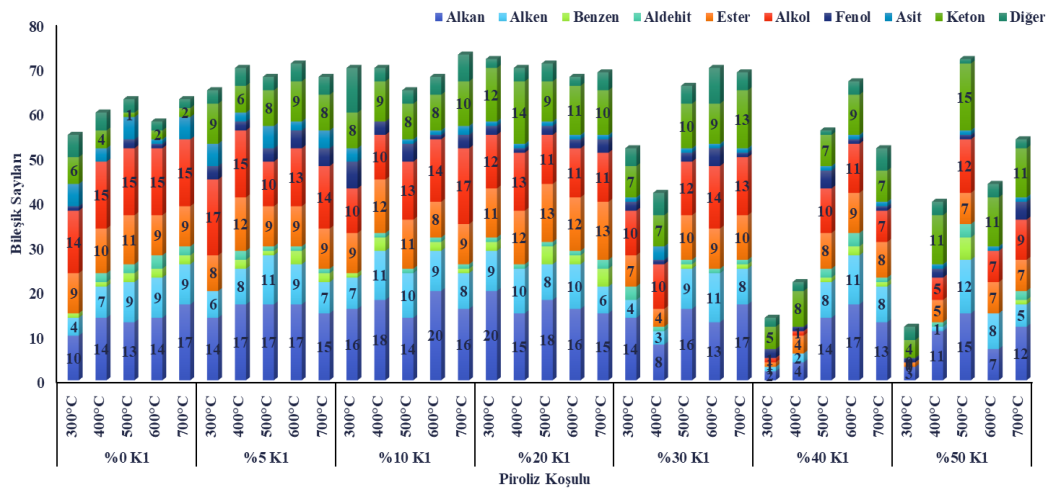
Lignoselülozik biyokütlelerin pirolizi esnasında asit bileşikleri çoğunlukla selüloz ve hemiselülozun parçalanması sonucunda ortaya çıkarlar. Asitler korozyona neden olur ve motorda kullanımları zordur. Ayrıca polimerizasyon reaksiyonlarını katalize ederek biyo-yagın stabilitesini bu şekilde azaltırlar. Bu sebeple, piroliz yağlarında asit bileşiklerinin az olması elde edilen piroliz yağının kalitesi açısından önemlidir (Christoforou vd., 2018). Çizelge E2.3'te görüldüğü üzere piroliz yağlarındaki asit bileşik sayıları özellikle 300 ve 400°C piroliz sıcaklıklarında K1 ilavesiyle beraber azalma göstermiştir. K1 ile elde edilen piroliz yağlarında da yine asit bileşiklerinin sayısı çoğu katalizör dozu için oldukça az sayıdadır. Bu durum K1 katalizörünün yapısındaki CaCO_3 'ün piroliz esnasında bozunmaya başlamasıyla ortaya çıkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaO bileşiklerinin hemiselülozda bulunan karboksilik grupları nötralize etmesine (Wang vd., 2010) dayandırılabilir.

OP+K1 piroliz yağlarında alkanlardan sonra en fazla çeşitliliğin gözlendiği oksijenli bileşik grupları alkoller, esterler ve ketonlardır. 1-Dodecanol ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$), 1-Decanol ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$), 1-Undecanol ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$), 1-Octadecanol ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$), 1-Tridecanol ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$), Tridecanol ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$), 1-Tetradecanol ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$), 1-Pentadecanol ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}$), 9-Octadecen-1-ol, (Z) ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$), 1-Nonadecanol ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}$), 1-Hentetracontanol ($\text{C}_{41}\text{H}_{84}\text{O}$) ve 9-Heptadecanol ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}$) OP+K1 piroliz yağlarında en çok gözlenen alkol bileşikleridir (Çizelge E2.4). 1-Dodecanol, 1-Decanol ve 1-

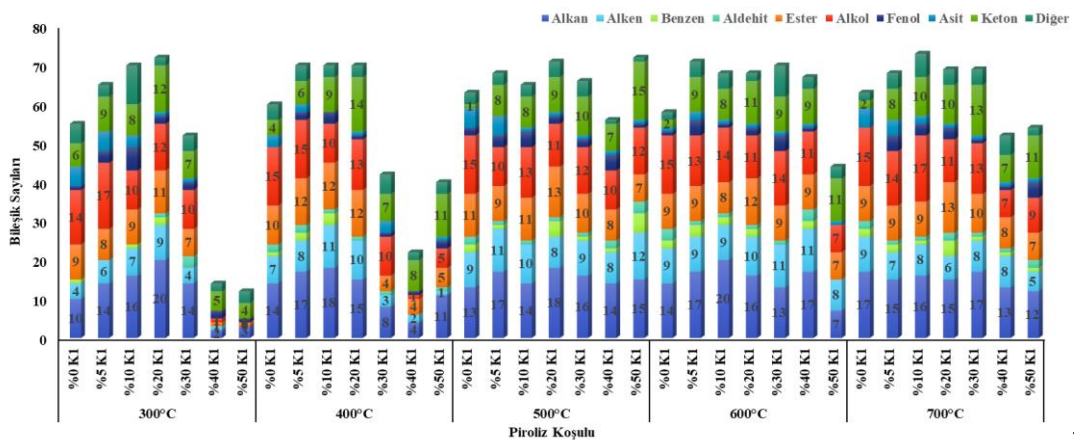
Undecanol düşük moleküler ağırlıklı yağ alkolleridir ve birçok kullanım alanı mevcuttur. 1-Dodecanol'ün, yani diğer bir ismiyle lauril alkolün, sülfat esterleri yaygın olarak yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. 1-Decanol'ün ise metabolit ve protik çözücü olarak rolü vardır. 1-Undecanol'da çiçeksi bir narenciye kokusuna ve yağlı bir tada sahiptir ve yemeklerde tatlandırıcı bir madde olarak kullanılır (National Center for Biotechnology Information, 2021). Alkol bileşikleri endüstriyel anlamda birçok alanda kullanılabilirdiği için genellikle piroliz yağlarında istenen bileşikler arasındadır (Christoforou vd., 2018). OP piroliz yağlarında da hem %0K1 hem de diğer K1 yüzdelerinin piroliz yağlarında alkol çeşitliliği oldukça fazladır ve bu çeşitlilik K1 kullanılmasıyla çoğu piroliz koşulu için artış göstermiştir. Bu durum, piroliz yağlarının farklı amaçlarda kullanımını ve yağlardan değerli organik maddelerin geri kazanım potansiyelini arttırdığı için istenen bir sonuçtur. Dotriacontylpentafluoropropionate ($C_{35}H_{65}F_5O_2$), Hexadecanoic acid, methyl ester ($C_{17}H_{34}O_2$), Hexadecanoic acid, ethyl ester ($C_{18}H_{36}O_2$), 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)- methyl ester ($C_{19}H_{34}O_2$) ve 9-Octadecenoic acid (Z)- methyl ester ($C_{19}H_{36}O_2$) OP+K1 piroliz yağlarında en çok gözlenen ester grupları iken, Propyl methyl ketone ($C_5H_{10}O$), 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl (C_6H_8O) ve 2-Pentadecanone ($C_{15}H_{30}O$) ise OP+K1 piroliz yağlarında en çok rastlanan keton bileşikleridir (Çizelge E2.5). OP yapısındaki selüloz ve hemiselülozun parçalanması ile oluşan furan ve anhidroşeker bileşik grupları K1 yardımıyla dekarboksilasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarıyla parçalanarak piroliz yağlarında ester ve keton bileşik gruplarını oluşturmuşlardır (Şekil 4.34). Yağlardaki oksijenli bileşiklerin varlığını FTIR analizi sonuçları da desteklemektedir. 1708-1704 cm^{-1} civarı keton, kinon, asit, aldehit vb. grupları temsil eden bantlar 300°C hariç diğer tüm piroliz sıcaklıklarının %0K1 dozunda gözlenmiştir. Bu bantlar 300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla %5-30 K1, %0-20 K1, %0-40 K1, %0-20 ve %0-20 K1 dozlarında gözlenmiştir. Düşük sıcaklıkların düşük katalizör dozlarında bile bu bantların gözlenmesi katalizör etkisiyle daha düşük sıcaklıkta oksijenli bileşiklerin oluşabildiği şeklinde yorumlanabilir. Tüm piroliz sıcaklıklarında 1633-1629 cm^{-1} 'de tüm K1 dozları (%0-50 K1) için doymamış keton grubuna ait bantlar tespit edilmiştir (Şekil 4.33).

Şekil 4.35'te OP'nin K1 ile karışımlarının pirolizi ve OP'nin konvansiyonel pirolizi sonucunda elde edilen piroliz yağlarındaki organik bileşik gruplarının dağılımları ve toplam sayıları verilmiştir. Tüm piroliz sıcaklıklarının yüksek K1 dozlarında (%40 ve %50 K1 dozlarında) çoğunlukla organik bileşiklerin çeşitliliği

azalma göstermiştir. Fakat en belirgin fark 300 ve 400°C piroliz sıcaklıklarının %40 ve %50 K1 dozlarında gözlenmiştir (Şekil 4.35). Bu durum 300 ve 400°C piroliz sıcaklıklarda hem OP'nin bozunmasının tam gerçekleşmemesi hem de toplam piroliz kütlelerinde OP miktarının az olması ile açıklanabilir. %0-20 K1 dozlarında piroliz sıcaklığının artışıyla beraber piroliz yağındaki organik bileşik çeşitliliğinde çok fazla bir fark gözlenmezken, %30-50 K1 dozlarında belirgin bir fark ortaya çıkmıştır (Şekil 4.35a). 300 ve 400°C piroliz sıcaklıklarında %30, %40 ve %50 K1 dozlarında bileşik çeşitliliği daha yüksek sıcaklıklara kıyasla oldukça düşüktür. OP'nin tek başına pirolizine göre kıyasla K1 ilavesinin belirtilen piroliz koşulları hariç çoğu deney koşulu için organik bileşiklerindeki çeşitliliği arttırdığı belirtilebilir.

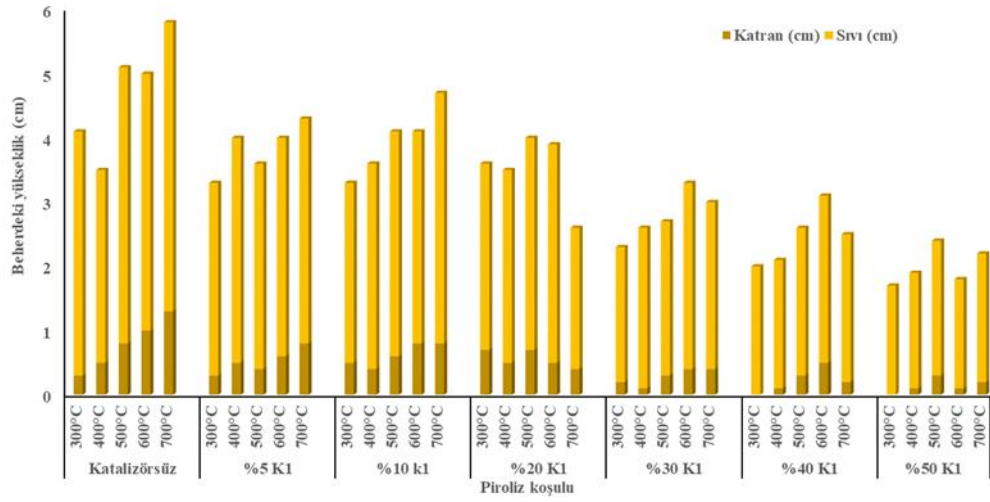
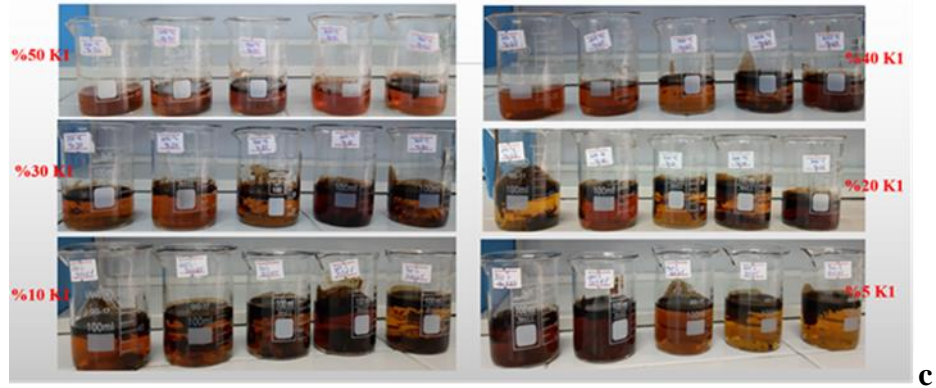


a



b

Şekil 4.35. OP'in beklenmeyen piroliz yağlarında bulunan organik bileşiklerin (a) katalizör dozuyla değişimi, (b) sıcaklıkla değişimi, (c) OP+K1 piroliz yağlarının farklı katalizör dozlarındaki renklerinin kıyaslanması, (d) OP+K1 piroliz yağlarının katran ve sıvı fazlarının kıyaslanması



Şekil 4.35. (devam) OP'in beklemsiz piroliz yağlarında bulunan organik bileşiklerin (a) katalizör dozuyla değişimi, (b) sıcaklıkla değişimi, (c) OP+K1 piroliz yağlarının farklı katalizör dozlarındaki renklerinin kıyaslanması, (d) OP+K1 piroliz yağlarının katran ve sıvı fazlarının kıyaslanması

OP+K1 piroliz yağlarının GC-MS taramalarının yanı sıra K1'in piroliz yağları üzerindeki etkisi görsel olarak da incelenmiştir. Piroliz yağları 100 mL'lik çapı 5.5 cm olan beherlere boşaltılarak, görsel olarak kıyaslanmıştır (Şekil 4.35c). OP+K1 piroliz yağları daha ağır molekül ağırlığına sahip bileşiklerden oluşan "katran" ve daha hafif bileşiklerden oluşan "sıvı" kısım olmak üzere 2 farklı kısımdan meydana gelmektedir (Şekil 4.35c). Piroliz yağlarındaki katran ve sıvı fazlarının beherlerdeki yükseklikleri okunmuş ve bu değerler grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.35d). OP'nin K1 ile pirolizden elde edilen piroliz yağlarında katran yüksekliği katalizörsüz piroliz yağlarına oranla daha düşüktür (Şekil 4.35d). Yine katalizör oranı arttıkça da çoğu piroliz koşulu için yağlardaki katran oranı azalmıştır. Bu durum Şekil 4.35c'de de fark edilmektedir. Daha yüksek katalizör dozlarında piroliz sıvılarının renkleri daha açık turuncu-sarı gibiyken düşük katalizör dozlarında bu renkler daha koyudur (Şekil 4.35c). Sonuç olarak, OP+K1 piroliz yağlarının hem GC-MS tarama sonuçlarına göre hem de görsel bulgulara göre

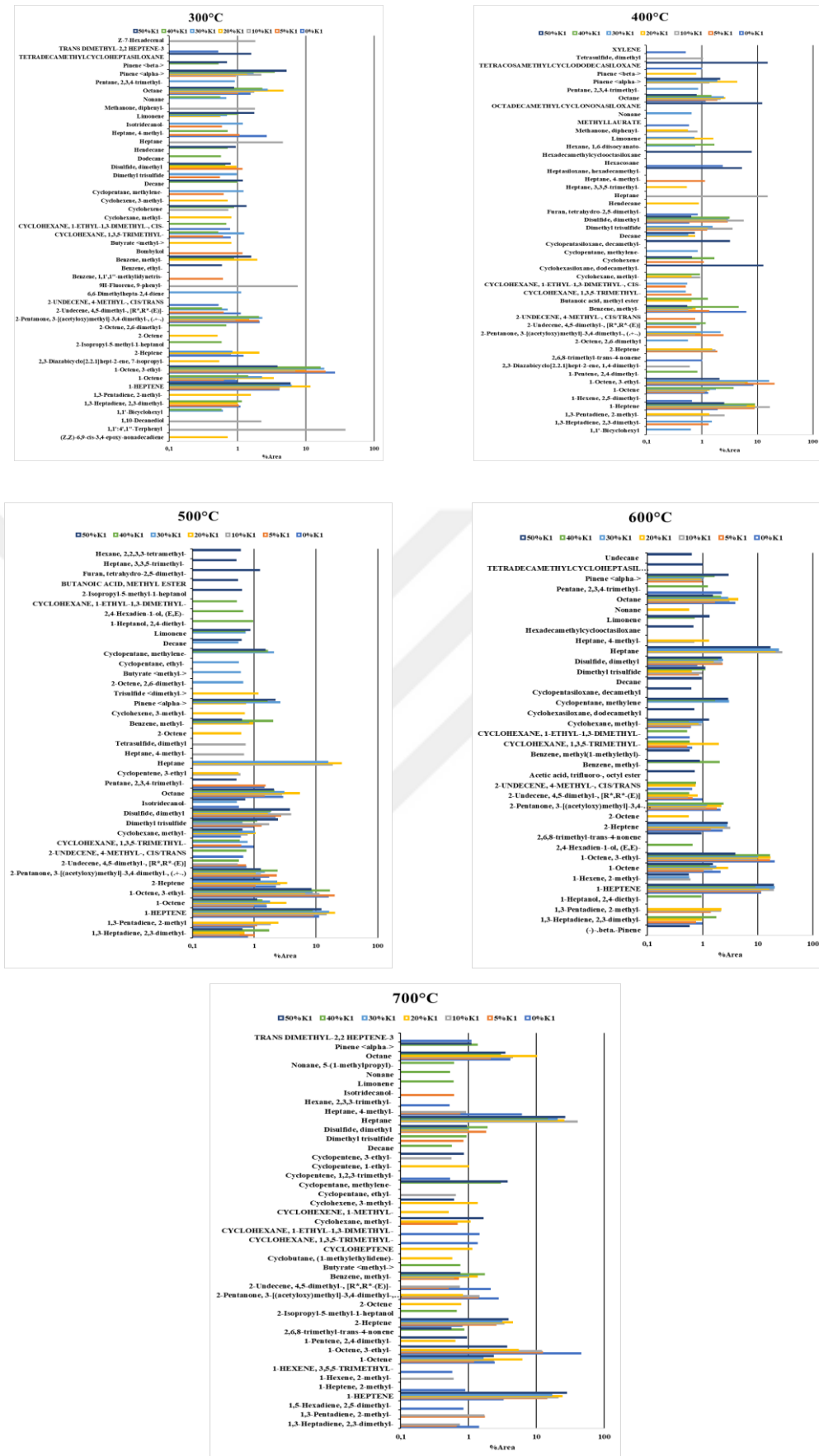
K1'in OP'nin pirolizi esnasında katalitik bir etki gösterdiği ve yağdaki ağır molekülü yapıları daha kısa zincirli, hafif organik bileşiklere dönüştürdüğü belirtilebilir.

4.4.5. OP+K1 beklemesiz piroliz gazlarının karakterizasyonu

Piroliz gazlarında bulunan organik yapılar

Piroliz gazlarında bulunan organik bileşikler GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Ek 3'de OP atığının %0-50 aralığındaki K1 dozları ve 5°C/dk ısıtma hızında 300-700°C piroliz sıcaklıkları arasında elde edilen piroliz gazlarındaki organik bileşiklerin dağılımı verilmiştir. Organik bileşik fraksiyon tabloları, farklı piroliz koşulu ve katalizör dozu kullanılarak elde edilen piroliz gazlarının en az 3 tanesinde ortak olarak gözlemlenen organik bileşikler seçilerek hazırlanmıştır. Dahası, Şekil 4.36'da tüm piroliz sıcaklıklarında ve katalizör dozlarında elde edilen piroliz gazlarının GC-MS kromatogramında pik alanı yüzdesi 0,5'ten büyük olan organik bileşiklerin dağılımı, Çizelge 4.13'de ise bu grafiğe göre yüzdesi yüksek olan bileşikler üzerinde katalizörün etkisi kıyaslanmıştır.

OP+K1 piroliz gazlarında alkan, alken, keton, ester, terpen, benzen ve alkol bileşikleri bulunmaktadır. OP+K1'in piroliz gazlarındaki organik bileşik çeşitliliği piroliz yağına kıyasla daha azdır. Piroliz gazlarında en çok bulunan organik bileşikler alkan ve alken alifatik bileşikleridir. Hexane 3-methyl (C_7H_{16}), Heptane (C_7H_{16}), Cyclohexane methyl (C_7H_{14}), Cyclopentane ethyl (C_7H_{14}), Octane (C_8H_{18}), Cyclohexane 1,3,5-trimethyl (C_9H_{16}) ve Decane ($C_{10}H_{22}$) piroliz gazlarında en çok gözlenen alkan bileşikleri iken; 1-Hexene 2-methyl (C_7H_{14}), 1-Heptene (C_7H_{14}), 2-Heptene (C_7H_{14}), Cyclohexene 3-methyl (C_7H_{12}), 1-Heptene 2-methyl (C_8H_{16}), 1-Octene (C_8H_{16}) ve 1-Octene 3-ethyl ($C_{10}H_{20}$) piroliz gazında en çok bulunan alken bileşikleridir (Çizelge E3.1, E3.2). OP+K1 piroliz gazlarında normalde fiziksel karakteristiği sıvı faz olan alifatik bileşiklerin gözlenmesi, piroliz reaktöründen çıkan sıcak akışkan fazın, sıvı yakalama kaplarında yoğunlaştırılıp yakalanamayan kısmının gaz faza geçmiş olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.36.OP+K1 piroliz gazlarında alan yüzdesi 0,5'ten büyük olan organik bileşiklerin kıyaslanması

Çizelge 4.13. Piroliz gazlarında bulunan organik bileşiklerin pik alan yüzdelерinin kıyaslanması (Yüksek oran: pik alanı 1-10 arasında değişen bileşikler; Orta seviye oran: pik alanı 0,1-1 arasında değişen bileşikler)

Sıcaklık	300°C	400°C	500°C	600°C	700 °C
Bütün piroliz koşullarının piroliz gazlarında oranı yüksek olan organik bileşikler	-1 Heptene -1 Octene 3-ethyl -2-Pentanone 3[(acetyloxy)methyl] 3,4 dimethyl(+,-) -Octane -1 Octene	-1 Heptene -1 Octene -1 Octene 3-ethyl -Benzene methyl -Disulfide, dimethyl -Octane	-1 Heptene -1 Octene -1 Octene 3 ethyl -2-Heptene -2 Pentanone, 3 [(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl (+,-) -Disulfide, dimethyl -Octane	-1 Heptene -1 Octene -1 Octene 3 ethyl -2 Heptene -2 Pentanone 3[(acetyloxy)methyl]l]-3,4-dimethyl(+,-) -Disulfide, dimethyl -Octane	-1 Heptene -1 Octene -1 Octene 3 ethyl -1 Octene -2 Heptene -1 Octene 3 ethyl -2 Heptene -Octane
Sadece katalitik piroliz gazlarında oranı yüksek olan organik bileşikler	-Pinene alpha	-Pinene alpha -Dimethyl trisulfide	-	-Heptane -Pinene alpha	-Heptane -Disulfide, dimethyl -Benzene methyl
Sadece katalitik piroliz gazlarında oranı orta seviyede olan organik bileşikler	-	-2 Pentanone 3[(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl (+,-)	-	-Dimethyl trisulfide	-
Bütün piroliz koşullarının piroliz gazlarında oranı orta seviyede olan organik bileşikler	-	-	-1,3-Heptadiene 2,3 dimethyl -Cyclohexane methyl -Dimethyl trisulfide	-	-

Piroliz gazındaki alifatik bileşiklerden “[1-Heptene \(C₇H₁₄\)](#), [1-Octene, Octane \(C₈H₁₈\)](#) and [1-Octene 3-ethyl \(C₁₀H₂₀\)](#)” tüm sıcaklık ve tüm katalizör dozajları için GC-MS analizinde en yüksek alana (%) sahip bileşiklerdir (Çizelge 4.13). Bu organik bileşiklerin hepsi dünyada geniş kullanım alanına sahiptir. 1-Heptene tatlandırıcı, boya, yağ gibi maddelerin sentezinde kullanılabilir (URL 4-4). Tüm sıcaklıklarda çoğunlukla katalitik piroliz gazlarında 1-Heptene bileşiğinin alan yüzdesi katalitik olmayan piroliz gazlarına kıyasla daha fazla bulunmuştur (Şekil 4.36). 1-Octene yüzey aktif madde, plastikleştirici, organik sentez ve polietilen üretiminde kullanılabilir (URL 4-5). Octane benzinin ana bileşenlerinden biridir, uçucu ve çok yanıcıdır. Solvent, inceltici, motor yakıtları için antiknock ajan, taşıyıcı solvent, köpük şişirme ajanı gibi birçok farklı alanda kullanılabilir (URL 4-6). Diğer organik bileşiklere kıyasla 1-Octene 3-ethyl imalat sektöründe daha az kullanım alanına sahiptir. Bunlara ilaveten, Heptane bileşiği de 600 ve 700°C'nin katalitik piroliz gazlarında yüksek alan yüzdesine sahiptir ve incelenen tüm piroliz sıcaklıkları için %0 K1 katalizör dozunun piroliz gazlarında bu

organik bileşik tespit edilmemiştir (Şekil 4.36, Çizelge 4.13). Heptane oldukça yanıcıdır, bu nedenle yakıt olarak kullanım da dahil olmak üzere birçok endüstride kullanılabilir. Ayrıca oktan derecesi, solvent, organik sentez (URL 4-7) tayini için standart olarak kullanılabilir.

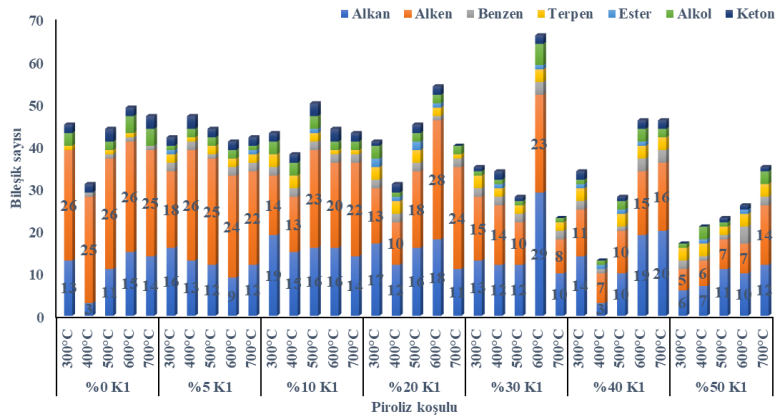
Piroliz gazlarında alifatik bileşikler dışında gözlenen diğer bileşikler keton, ester, terpen, benzen ve alkoldür. 2-Hepten-4-one 2-methyl ($C_8H_{14}O$) ve 2-Pentanone 3-[(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl ($C_{10}H_{18}O_3$) gazlarda en çok gözlenen keton bileşikleridir. Gazlarda gözlenen ester bileşikleri oldukça azdır (Çizelge E3.3). Pinene alpha ($C_{10}H_{16}$), Pinene beta ($C_{10}H_{16}$) ve Limonene ($C_{10}H_{16}$) piroliz gazlarında gözlenen başlıca terpen bileşikleridir. Piroliz gazlarında gözlenen terpen bileşikleri nispeten yüksek fiyatları ve kimya, gıda, kozmetik, ilaç, koku, aroma ve biyoteknoloji endüstrilerindeki geniş uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. α -Pinenenin ekonomik olarak umut verici biyobazlı kimyasalları tanımlayan bir çalışmada gelecek vaat eden bir kâr marjına ulaşma potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir (URL 4-8). Dahası Amerika pazarında saflık düzeyine bağlı olarak α -Pinenenin satış fiyatları 45 ile 13800 \$/kg aralığında değişmektedir (URL 4-8). OP'nin katalizörsüz (%0 K1) pirolizinden elde edilen piroliz gazlarında α -Pinene bulunmamasına rağmen, OP+K1'in piroliz gazlarının çoğunda tespit edilmiştir (Şekil 4.36, Çizelge 4.13).

Benzen grubunda Benzene ethyl ve Benzene methyl (Toluen) çoğu piroliz koşulunda gözlenmiştir (Çizelge E3.3). Terpenlere benzer şekilde gazlarda bulunan benzen grupları da sektörde oldukça önemli bir yere sahiptir. Toluenin ana kullanımı, oktan oranlarını iyileştirmek için benzine eklenerek kullanılmasıdır. Toluen ayrıca benzen üretmek için ve boyalarda, kaplamalarda, sentetik kokularda, yapıştırıcılarda, mürekkeplerde ve temizlik maddelerinde çözücü olarak kullanılır. Toluenin kullanıldığı sektör sayısının fazla olmasının yanı sıra ekonomik değeri de oldukça yüksektir. Küresel toluen pazarı 2016 yılında 21 Milyar ABD doları değerine ulaşırken, pazarın 2022 yılına kadar 28 Milyar ABD dolarından fazla bir değere ulaşması öngörülmektedir (URL 4-9).

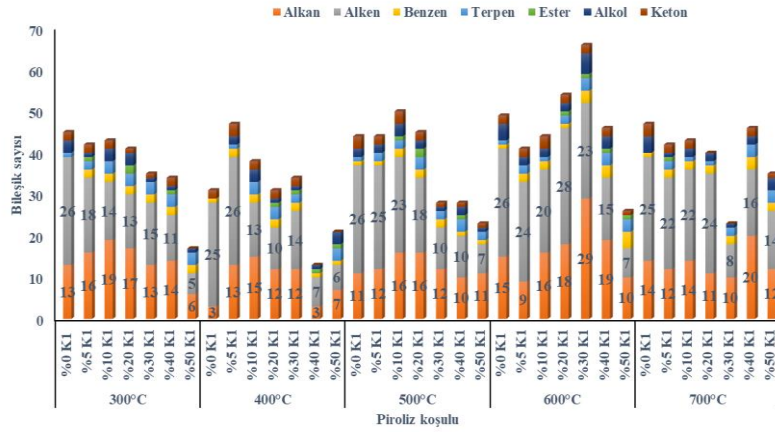
Şekil 4.37'de OP'in katalitik ve konvansiyonel piroliz gazında bulunan organik bileşiklerin katalizör dozuyla ve sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Bütün katalizör dozlarında piroliz gazlarının çoğunu alifatik bileşikler oluşturmuştur. OP+K1 piroliz yağlarına benzer şekilde piroliz gazlarında da hem alifatik hem de diğer bileşik sayılarında %40 ve %50 yüksek katalizör dozlarında çoğunlukla diğer K1 dozlarına kıyasla bir azalma gerçekleşmiştir (Şekil 4.37a, b). Yüksek K1 dozlarında piroliz edilen

OP miktarının yeterli olmaması ve ortamda OP'nin yeterli ölçüde parçalanabilmesi için gereğinden fazla katalizör olması hem piroliz yağlarında hem de piroliz gazlarında gözlenen çeşitlilik azalmasını açıklayabilir. OP+K1 piroliz gazlarındaki alifatik gruplar kıyaslandığında, çoğu piroliz koşulu için doymamış alifatik olan alken gruplarındaki çeşitliliğin alkanlara kıyasla daha fazla olduğu söylenebilir. Dahası çoğu piroliz koşulu için alken sayısı sıcaklıkla beraber artış göstermiştir. Bu durum sıcaklıkla beraber bölünme reaksiyonlarının artmasına ve daha fazla alken bileşiği oluşmasına dayandırılabilir. Benzer şekilde farklı araştırmacılar tarafından da çoğunlukla alken bileşik çeşitlerinin piroliz gazlarında alkanlardan daha fazla olduğu ve sıcaklık artışının alken çeşitliliğini arttırdığı vurgulanmıştır (Miskolczi ve Czégény, 2016; Xue, 2017). Diğer organik bileşikler için (keton, ester, terpen, benzen ve alkol) katalizör dozu ve sıcaklıkla net bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 4.38'de OP+K1 beklemesiz piroliz gazlarının yoğunlukları kıyaslanmıştır. Gaz yoğunluk bulguları GC-MS analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir. Gaz yoğunlukları gazların bileşimindeki karbon sayılarıyla yakından ilişkili olduğu için pirolitik parçalanmanın gaz bileşimine yansması ve bunun da gaz yoğunluğunu değiştirmesi muhtemeldir. OP+K1 piroliz gazlarında da hem alifatik hem de diğer bileşik sayılarında %40 ve %50 yüksek katalizör dozlarında çoğunlukla diğer K1 dozlarına kıyasla bir azalma gerçekleşmiştir. İlgili bölümlerde detayları sunulan bu bulgular Şekil 4.38 ile değerlendirildiğinde yüksek piroliz sıcaklıklarında gaz yoğunluklarının düştüğü ve kararlı hale dönüştüğü, bunun da gazın bileşiminde büyük moleküllü yapıların küçük moleküllü yapılara parçalanması ile sağlandığı görülmüştür. 500°C ve üstü katalitik piroliz sıcaklıklarında gaz ürün yoğunlukları daha kararlı halde ve yaklaşık 1-2 g/L aralığındadır.

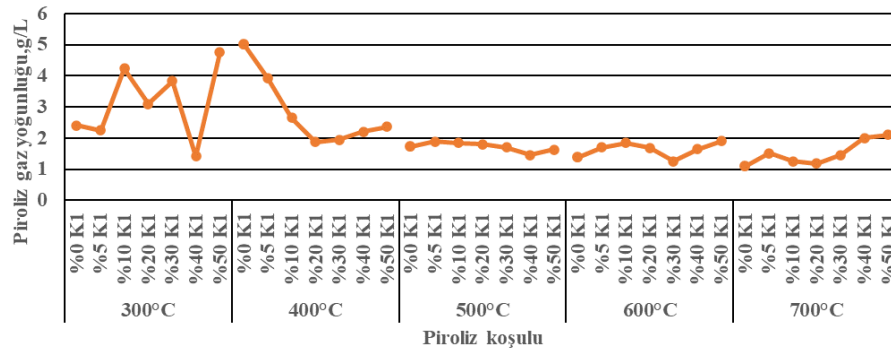


(a)



(b)

Şekil 4.37. OP'ın katalitik ve konvansiyonel piroliz gazında bulunan organik bileşiklerin katalizör dozuyla (a) ve sıcaklıkla (b) değişimi



Şekil 4.38. OP katalitik pirolizinden elde edilen piroliz gazlarının yoğunluklarının kıyaslanması

OP katalitik pirolizinde gözlenen diğer bir bulgu, en düşük gaz yoğunluğunun 500°C pirolizde %40, 600°C pirolizde %30 ve 700°C pirolizde %20K1 dozunda bulunmuş olmasıdır. Bu bulgulardan biyokütle pirolizinde K1'in yüksek dozda kullanımı ile daha düşük sıcaklıkta piroliz, veya K1'in daha düşük dozda kullanıldığında daha yüksek sıcaklıkta piroliz önerilebilmektedir.

Çalışma kapsamında CaCO₃ bazlı K1'in kullanıldığı katalitik piroliz akışkan ürünlerinde Benzene ethyl ve Benzene methyl (Toluen) bileşikleri neredeyse tüm piroliz koşullarında gözlenmiştir. Dahası bu bileşikler birçok farklı sektörde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sebeplerle çalışma kapsamında akışkan fazdaki geri kazanılabilir BTEX konsantrasyonlarının K1 ile değişiminin kıyaslanması için seçilen piroliz koşullarında kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir.

4.4.6. OP+K1 beklemesiz katalitik piroliz akışkan fazında BTEX kantitatif analizleri

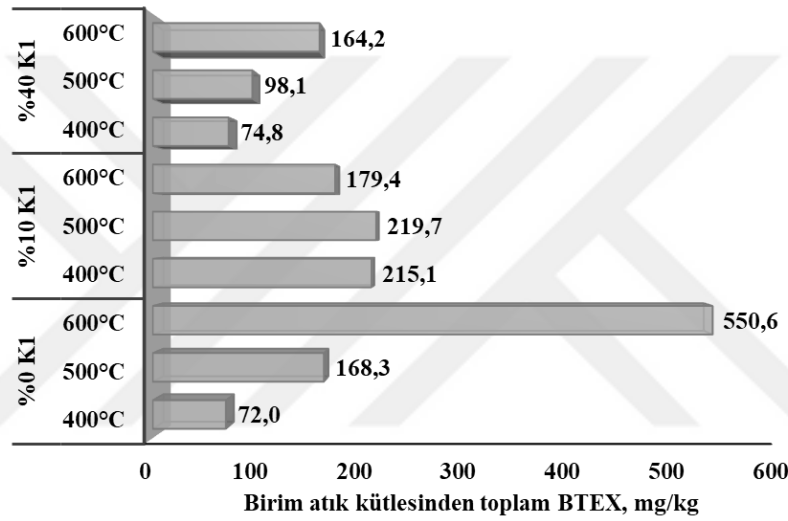
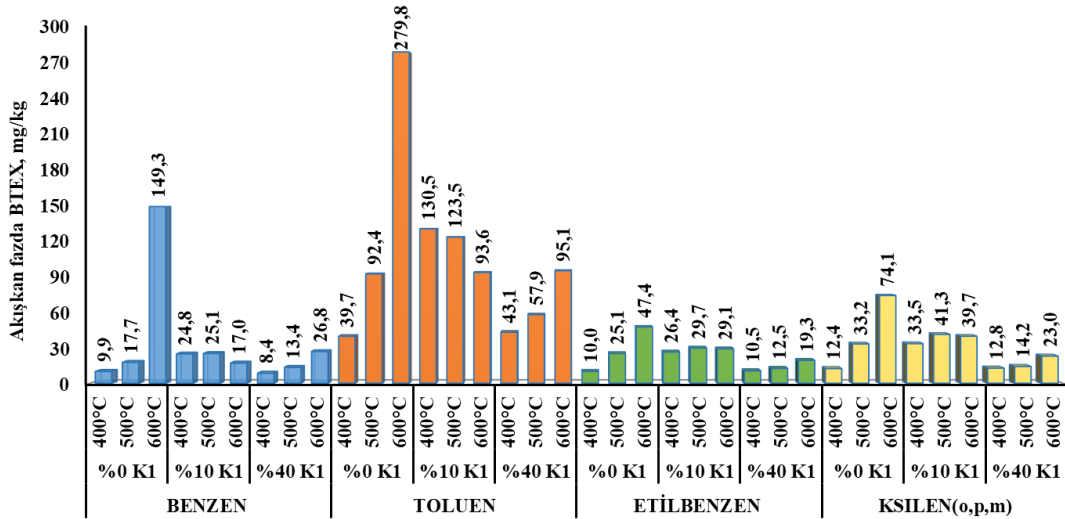
Benzen-toluen-etilbenzen-ksilen (BTEX) bileşikleri endüstriyel proseslerde reçineler, boyalar, pestisitler için solvent ve kimyasal öncüler olarak geniş kullanımları nedeniyle oldukça değerlidir (Wang vd., 2020). Benzen, plastik üretimi ve başka birçok alanda kullanılan aromatik monomerlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak önemli bir aromatik halkadır. Plastikler, sentetik deterjan, yakıtlar, boya vb. üretiminde yaygın kullanılan bir organik solventtir. Toluen, oktan oranlarını iyileştirmek için benzine eklenerek kullanılır. Toluen ayrıca benzen üretmek için ve boyalarda, kaplamalarda, sentetik kokularda, yapıştırıcılarda, mürekkeplerde ve temizlik maddelerinde çözücü olarak kullanılır. Toluenin kullanıldığı sektör sayısının fazla olmasının yanı sıra ekonomik değeri de oldukça yüksektir. Etilbenzen, benzin oktan artırıcı, olarak kullanıldığı gibi pestisit, selüloz asetat, sentetik kauçuk, boyalar ve mürekkepler gibi birçok ürün üretiminde ve doğalgaz sentezinde kullanılan bir kimyasaldır. Ksilen, kimya ve petrokimya endüstrilerinde, plastik üretiminde solvent olarak kullanılır, en önemli olumsuz etkisi ozon ile reaksiyona girerek iklim değişikliğine katkısıdır. Bu dört bileşiğin en önemli özellikleri bir arada bulunmaları ve birbirlerinin üretiminde kullanılabilmeleridir. Endüstriyel üretim olarak yaygın kullanılan ve değerli hammadde niteliği taşıyan BTEX kolaylıkla uçuculaşan, renksiz, su ile karışmayan, diğer solventlerle karışabilen, kolay alev alabilen, karakteristik belirgin kokuya sahip monoaromatik hidrokarbonlardır. Bu solventler aynı zamanda iç ve dış ortam hava kirliliğine sebep olabilen, oldukça kanserojen nitelikte hidrokarbonlardır. Kısacası, kontrol altındayken ekonomik değer, çevreye salındığında büyük maliyetli çözüm gerektiren problemler olarak karşımıza çıkmaktadır.

BTEX bileşikleri damıtma yöntemleri kullanılarak piroliz ürünlerinden kolay ayrılabilen, farklı kaynama noktalarına sahip bileşiklerdir (Da Silva vd., 2021). Bu kimyasalların ana kaynağının petrol endüstrisi olduğu düşünülürse, sıfır emisyonlu yeşil kimyasallar elde etme süreci olarak katalitik pirolizin önemli bir proses olduğu vurgulanabilir. Son yıllarda literatürde alternatif BTEX kaynakları arayışı artmıştır (Gaurh ve Pramanik, 2020). Polimerik sentetik organikler olan plastikler, özellikle de aromatik yapılı plastikler termokimyasal proseslerde önemli BTEX kaynağıdır. Lignoselülozik biyokütleler ise içerdikleri lignin yapılarından dolayı piroliz işlemi ile aromatik bileşikleri oluşturma potansiyeline sahip biyokütleler arasındadır. Piroliz

sırasında elde edilen aromatik bileşiklerin seçiciliğini artırmak için araştırmacılar çeşitli katalizörleri (özellikle zeolit) katalitik piroliz için çalışmışlardır (Luo vd., 2019; Gong vd., 2021). Pan vd., (2021) çalışmalarında atık lastiklerin katalitik pirolizi ile BTEX kazanımı için çinko yüklenmiş piroliz kokunu katalizör olarak kullanmış ve bu yöntemi umut verici ve sürdürülebilir bir yaklaşım olarak rapor etmişlerdir. Benzer şekilde atıkların katalitik pirolizi ile BTEX kazanımında başka katalizörlerin (örn. zeolit) yer aldığı yeni çalışmalar mevcuttur (Wang vd., 2020). Buradan da piroliz koklarının da yer aldığı inorganik katalizörlerin bu tür değerli bileşen kazanımı için giderek önemi artan bir uygulama olduğu anlaşılmaktadır. Lazdovica ve Kampars yaptığı çalışmada (2017), katalizör olarak CaCO_3 kullanımının gazlardaki aromatik ve toluen miktarını arttırdığını ve kalsiyumlu katalizörler arasında aromatik yapı miktarını en çok etkileyen katalizörlerden birinin CaCO_3 olduğunu vurgulamışlardır.

Normalde fiziksel karakteristiği sıvı faz olan bu benzen türlerinin kolay uçuculaşan aromatik hidrokarbonlar olması (VOC) sebebiyle maruziyeti kansere yol açan ciddi riskli hava kirleticileri olarak da anılmaktadır (Skrbic vd., 2020), yani aynı anda sıvı ve gaz fazda bulunabilmektedirler. Bu çalışmada da pirolizin hem sıvı hem gaz fraksiyonlarında gözlenmesi, piroliz reaktöründen çıkan sıcak akışkan fazın, kısmen sıvı yakalama kaplarında yoğunlaştırılıp uçucu kısmının da gaz faza geçmiş olmasıyla açıklanabilir. Bazı literatür araştırmaları da piroliz gazlarında benzen bulunmasını destekler niteliktedir (Grause vd., 2004; Du vd., 2016).

OP+K1 karışımlarının farklı katalizör dozlarının farklı piroliz sıcaklığı koşullarında pirolizi sonrasında akışkan fazdaki BTEX konsantrasyonları hizmet alımı ile ODTÜ-PAL laboratuvarında kantitatif olarak ölçülmüş ve kütle dengesi hesaplamasıyla piroliz edilen birim atık kütlesi için üretilen BTEX miktarına (mg/kg) dönüştürülmüştür (Şekil 4.39). En yüksek konsantrasyon değeri toluende gözlenirken, diğer aromatiklerin konsantrasyon değerleri birbirine yakındır. Biyokütlenin hem katalitik hem de konvansiyonel piroliz koşullarında akışkan fazda en yüksek BTEX konsantrasyonunun toluene ait olması literatürdeki diğer çalışmalarla da örtüşmektedir (Kim vd., 2013; Luo vd., 2019; Khudhair vd., 2022). Literatür ağırlıklı olarak GC pik yüzdeleri üzerinde BTEX kıyaslaması rapor etmektedir. Bu çalışmadaki kadar somut ölçekte mg/kg olarak BTEX analiz edilen ve kıyaslama yapılan bütünsel bir çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 4.39. OP+K1 katalitik piroliz denemelerinden seçilen piroliz sıcaklığı ve K1 dozu koşullarında piroliz edilen birim atık kütlesi için akışkan fraksiyonlarda geri kazanım potansiyeline sahip BTEX miktarları

OP pirolizinde öncelikle dikkat çeken bulgu K1 kullanılmayan 600°C'de konvansiyonel pirolizde bütün BTEX bileşiklerinin en yüksek kütleli konsantrasyonda olmasıdır (toplamda 550.6 mg/kg). Bu koşul istisna tutulduğunda geriye kalanların BTEX konsantrasyonları %10K1 kullanıldığında daha yüksektir ve maksimum değerden sonraki en yüksek değerler %10K1-400-500°C koşullarında görülmektedir (Şekil 4.39). Piroliz işleminin 400 ve 500°C'de gerçekleştirilmesi 600°C'ye kıyasla daha az enerji tüketimine sebep olduğu için katalitik piroliz prosesinde bu bileşikler daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek miktarda elde edilebilir önem arz etmektedir. 400 ve 500°C sıcaklıklarda K1 dozunun %40'a çıkarılmasıyla beraber konsantrasyonlar düşüş göstermiştir ve %10 K1 dozu ile katalitik pirolizde elde edilen konsantrasyondan daha düşük, konvansiyonel pirolizde üretilenlere yakın bir değer elde edilmiştir. Piroliz

sıcaklığının artmasıyla beraber bazı BTEX kütleli konsantrasyonundaki artış aromatik halkanın yoğunlaşmasına ve yeniden düzenlenmesine yardımcı olan hidrojen üretimi için daha yüksek sıcaklıkların daha iyi olmasıyla açıklanabilir (Uzun vd., 2007). OP+K1'in piroliz ürünlerinin kalitatif GC-MS bulgularında da benzer sonuçlara rastlanmıştır ve kalitatif analiz sonuçları da sıcaklıkla gözlenen bu artışı destekler niteliktedir.

Bu bölümde hem yağ hem gaz akışkan fraksiyonların her ikisinde de bu grup bileşiklerin olduğu ve OP ve OP+K1 piroliz ürünlerinden BTEX kazanımının sağlanabilme potansiyeli ortaya konulmuştur. Yağ ve gaz fraksiyonların her ikisinde de bulunan BTEX bileşiklerinin bu bölümde sunulan toplam miktarlarının kazanımı için piroliz reaktöründen çıkan akışkan faz için ayrı bir yoğunlaştırma ve sıvı yakalama işlemine gerek olmadığı çıkarımı yapılmaktadır. Geri kazanım işlemi için yine bir uçuculaştırma gerekeceğinden piroliz reaktöründen çıkan akışkan fazı yoğunlaştırmanın yapılmaması bu çalışma sonucu olarak önerilmektedir. Bu uygulama ile aynı zamanda piroliz sistemlerinde önemli bir enerji ve maliyet harcaması olan soğutma işleminden de tasarruf edileceği için elde edilen ürünlerin düşük karbonlu olma niteliğini çok daha üst seviyeye çıkaracağı öngörülmektedir. Bunun maliyet ve verimlilik analizi de bu çalışmanın devamında yapılabilecek araştırma çalışmaları niteliğinde önerilmektedir.

4.4.6.1. OP+K1 beklemesiz piroliz yağ ve gaz ürünlerinin ileri dönüşüm potansiyellerinin değerlendirilmesi

Çalışmanın önceki bölümlerinde belirtildiği üzere OP+K1 katalitik piroliz akışkan fazında (piroliz yağı ve gazı) konvansiyonel OP pirolizine kıyasla ekonomik değere ve ileri dönüşüm potansiyeline sahip, farklı sektörde ham madde olarak değerlendirilebilecek birçok organik bileşik bulunmaktadır. Katalitik piroliz yağı ve gazlarında ortak ve yüksek miktarda bulunan organik bileşiklerin eldesi için tez kapsamında çalışılan koşullar arasından önerilen optimum piroliz koşulları ve bu organik bileşiklerin kullanım alanları Çizelge 4.14'te sunulmuştur.

Çizelge 4.14. OP+K1 piroliz akışkan fazında bulunan organik bileşiklerin ileri dönüşüm potansiyelleri

Piroliz yağları		
Organik bileşik	Önerilen piroliz koşulu	Kullanım alanı/amacı
1-Pentadecanol	Tüm katalizör dozu ve sıcaklıklar	-Yüzey aktif maddelerin üretimi, -Yumuşatıcı, -Tatlandırıcı
2-Pentadecanone	Tüm katalizör dozu ve sıcaklıklar	- Tatlandırıcı -Diyabetik yara iyileştirici krem için aktif bileşen
9-Octadecenoic acid (Z) methyl ester	Tüm katalizör dozu ve sıcaklıklar	- Deterjan yapımı, -Mum yapımı, -Stabilizatörler, -Kauçuk, -Kurutma yağları
N-dekan bileşikleri (Heptadecane, Pentadecane gibi)	Tüm katalizör dozları, 400,500,600,700°C piroliz sıcaklığı	-Deterjan veya protein üretimi, -Klorlama reaksiyonları, -Hidrokraking prosesleri için stok -Mürekkep, yağ giderme ve organik madde sentezi için çözücü
Hexadecanoic acid methyl ester	Tüm katalizör dozları, 400,500,600,700°C piroliz sıcaklığı	-Aroma maddeleri, -Yumuşatıcı ve cilt bakım maddesi
Piroliz gazları		
1-Heptene	Tüm katalizör dozu ve sıcaklıklar	-Tatlandırıcı, boya, yağ gibi maddelerin sentezi
1-Octene	Tüm katalizör dozu ve sıcaklıklar	-Yüzey aktif madde, plastikleştirici, organik sentez ve polietilen üretimi
Octane	Tüm katalizör dozu ve sıcaklıklar	-Solvent, inceltici, motor yakıtları için antiknock ajan, taşıyıcı solvent, köpük şişirme ajanı
Heptane	Tüm katalizör dozları, 600,700°C piroliz sıcaklığı	-Yakıt -Oktan derecesi, solvent, organik sentez tayini için standart
Pinene alpha	Tüm katalizör dozları, 300,400,600°C piroliz sıcaklığı	-Kimya, gıda, kozmetik, ilaç, koku, aroma ve biyoteknoloji endüstrileri
Akışkan faz (Piroliz yağı + Piroliz gazı)		
BTEX	% 10K1-400,500°C	-Plastikler, sentetik deterjan, yakıtlar, boya, sentetik koku, yapıştırıcı, mürekkep üretimi, - Kimya ve petrokimya endüstrisi

Çalışma kapsamında;

-çizelgede belirtilen organik bileşiklerin atıktan elde edilmiş katalizör (K1) vasıtasıyla elde edilebilmesi,

-atığın düşük karbonlu, sürdürülebilir kaynak geri kazanım potansiyeline sahip ve ekonomik katma değeri olan organik bileşiklere dönüştürülebilmesi,

-katalizör vasıtasıyla ekonomik değeri olan organik bileşiklerin daha düşük piroliz sıcaklıklarında elde edilebilmesi gibi araştırma bulguları OP ve mermer çamurlarının simbiyotik olarak, piroliz vasıtasıyla ve ileri dönüşüm yaklaşımıyla değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir. Piroliz prosesinde ısıtma için enerji ve akışkan fazdan

organik madde kazanımı için maliyet harcamak gerekse de Çizelgede sunulan organik bileşikleri doğrudan satın almanın da ciddi bir maliyet gerektirdiği unutulmamalıdır (örneğin α -Pinenenin satış fiyatları 45 ile 13800 \$/kg aralığında değişmektedir). Bu doğrultuda tez kapsamında elde edilen piroliz akışkan fazlarından hammadde kazanımı için maliyet ve verimlilik analizi bu çalışmanın devamında yapılabilecek araştırma çalışmaları niteliğinde önerilebilir.

4.4.7. OP+K1 pirolizine bekleme süresinin etkileri

OP+K1 karışımlarının farklı K1 dozları (%5-%50) ve farklı piroliz sıcaklıklarında (300-700 °C) pirolizi sonrasında elde edilen piroliz ürünlerinin karakterizasyonu ortaya konmuştur. OP+K1 piroliz koklarının TGA, SEM, XRD ve FTIR analizleri birlikte değerlendirdiğinde her üç analizin de birbirini destekleyici sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu analizler doğrultusunda OP+K1 karışımlarının beklemeli piroliz prosesleri için en düşük K1 dozu %10, en yüksek K1 dozu ise %40 seçilmiştir. Genel anlamda %5 K1 dozunda katalizörün etkisi görülmeye başlansa da bu etki %10K1 dozunda daha belirgin hale gelmiştir. %40 dozu ve %50K1 dozu kıyaslandığında ise piroliz ürünlerindeki analiz sonuçları oldukça benzerlik göstermiştir o sebeple beklemeli piroliz deneylerini %40 K1 dozunda denemek daha uygundur. OP+K1 karışımlarının beklemeli piroliz deneyleri için seçilen piroliz sıcaklıkları ise 400°C, 500°C ve 600°C'dir. Daha önce de belirtildiği üzere OP+K1 deneylerinin piroliz ürün verimleri grafiğinde 400°C sıcaklık kritik bir geçiş sıcaklığıdır. OP+K1 piroliz ürünlerinin analiz sonuçları da bu durumu destekler niteliktedir. Piroliz koklarının TGA, SEM, XRD ve FTIR analizleri ortak olarak değerlendirildiğinde 600°C ve 700°C'de elde edilen sonuçların birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. Dolayısıyla OP+K1 pirolizlerinin beklemeli piroliz deneyleri için maksimum denenecek sıcaklık 600°C olarak seçilmiştir. 500°C sıcaklık ise 400°C ve 600°C dereceler arasında bir geçiş sıcaklığı niteliğindedir. Dolayısıyla bu sıcaklıkta beklemeli piroliz denemeleri için seçilen sıcaklık değerleri arasındadır. Bu doğrultuda seçilen bu koşullarda 10 dk ve 30 dk bekleme süresinin etkileri çalışma kapsamında incelenmiştir. Dahası, uzun bekleme süresinin etkisini gözlemlemek için 500°C sıcaklıkta, %10K1 dozunda 90 dakika bekleme süresinin piroliz ürün miktarı ve karakterizasyonu üzerindeki etkileri de değerlendirilmiştir.

4.4.7.1 OP+K1 pirolizine kısa süreli beklemenin etkileri

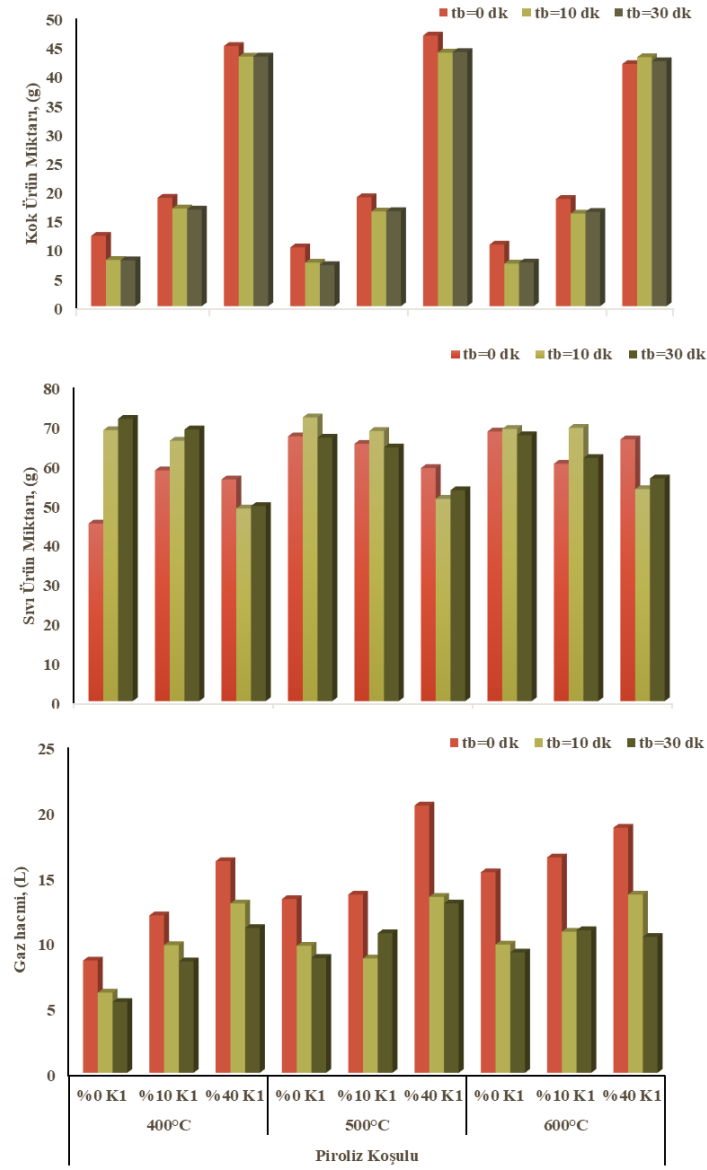
Kısa süreli beklemeli piroliz ürün fraksiyonları

OP+K1 karışımlarının belirtilen piroliz koşullarında beklemeli piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.40'daki sonuçlar elde edilmiştir. Bekleme süresinin OP+K1 karışımları piroliz ürünleri üzerindeki etkisi sıcaklığa, bekleme süresine ve K1'in karışımdaki oranına göre farklılık göstermiştir. Piroliz hedef sıcaklığına ulaştıktan sonra reaktörün sistemde bekletilmesi çoğu piroliz koşulunda piroliz kok miktarının azalmasına sebep olmuştur (Şekil 4.40). Fakat özellikle %0K1 dozunda beklemeyle beraber piroliz kok miktarındaki azalma katalizör ile gerçekleştirilen pirolizlere kıyasla daha fazla olmuştur. Bekleme süresiyle beraber kok miktarının en fazla değiştiği piroliz koşulu "OP+%0K1, 400°C" piroliz koşuludur (Şekil 4.40). Piroliz sonrası bekleme yapılması piroliz reaksiyonlarının devam etmesine sebep olduğu için piroliz kok miktarının azalmaya başlaması beklenen bir sonuçtur. Elde edilen bu bulgular literatürdeki farklı biyokütleler üzerinde bekleme süresinin etkisinin araştırıldığı diğer araştırmalarla da örtüşmektedir (Singh vd., 2015b; Wyslaska vd., 2018).

Ürün miktarlarındaki değişimler genel olarak değerlendirildiğinde katalizörsüz piroliz koşullarında bekleme süresinin etkisinin biraz daha fazla olduğu belirtilebilir. Bu bulgular aslında K1 katalizörünün OP pirolizinde etkili olarak piroliz reaksiyonlarını hızlandırdığının göstergesidir. Katalizörün kullanılmadığı piroliz proseslerinde piroliz reaksiyonları OP+K1 karışımlarına göre daha yavaş olduğundan dolayı piroliz sonrası bekletme süreleri boyunca devam eden piroliz reaksiyonları daha fazla olmaktadır. 400°C'ye kadar katalitik olmayan OP pirolizinde hem selüloz hem de hemiselüloz bozunmaları gerçekleşir, dahası 200-400°C aralığında lignin bozunmaları da birincil piroliz reaksiyonları başlar. Bu durumdan dolayı da 400°C, bekleme süresiyle beraber en çok değişimin gözlemlendiği sıcaklık olmuştur.

Bekleme süresinin piroliz yağı ve gaz ürün miktarı üzerindeki etkisi değişkenlik göstermiştir (Şekil 4.40). Piroliz sonrası reaktörün sistemde bekletilmesi %0 ve %10K1 dozundaki tüm sıcaklıklar için piroliz yağ miktarını çoğunlukla arttırmış, %40K1 dozunda ise azaltmıştır (Şekil 4.40). Piroliz gazı beklemeyle beraber tüm piroliz koşulunda azalış göstermiştir. Bu durum, OP'nin bekleme süresinin artmasıyla beraber birinci piroliz reaksiyonlarının devam etmesiyle birlikte piroliz yağının oluşmasına dayandırılabilir. %40K1 dozunda piroliz yağlarındaki azalma yüksek katalizör dozundan dolayı piroliz hedef sıcaklığına kadar daha fazla birincil parçalanma

reaksiyonu gerçekleştiği için bekleme süresiyle beraber ikincil piroliz reaksiyonlarının artmasına dayandırılabilir.

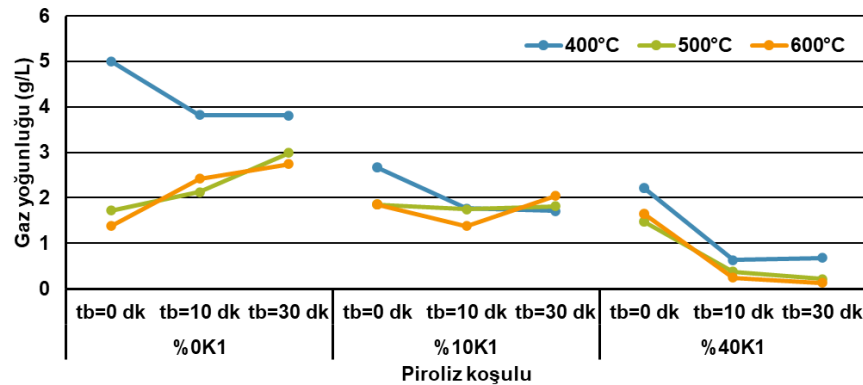


Şekil 4.40. OP ve OP+K1 piroliz ürünlerine reaktör bekleme süresinin etkisi (ürün miktarları 100g OP (Şekil 3.1) bazında hesaplanmıştır.)

Aynı piroliz sıcaklıkları ve bekleme süreleri için K1 dozunun artışı çoğunlukla piroliz yağ miktarını azaltmış, gaz ürünü arttırmıştır (Şekil 4.40). Katalizör dozunun artışıyla beraber piroliz yağ miktarında gözlenen azalış literatürdeki çalışmalarla da örtüşmektedir. Pütün (2010) lignoselülozik biyokütlenin MgO ile katalitik pirolizinde katalizör dozunun %5'den %20'ye artırılmasıyla piroliz yağ miktarının azaldığını gözlemlemiştir. Benzer şekilde Encinar vd., (2009) OP'nin katalitik pirolizinde

katalizör oranının artmasının piroliz yağ miktarını azalttığını gözlemlemiştir. Bu sonuç OP'nin farklı K1 ile karışımlarının beklemesiz pirolizlerinde elde edilen bulgularla da örtüşmektedir. Sonuç olarak OP+K1 karışımlarının pirolizlerinde bekleme süresinin yoğunlukla piroliz kokundan ziyade yağ miktarı ve gaz hacmini ciddi oranda etkilediği gözlenmiştir. 30 dakikanın yağ ve gaz ürün eldesi açısından belirgin bir avantajı görülmemiştir.

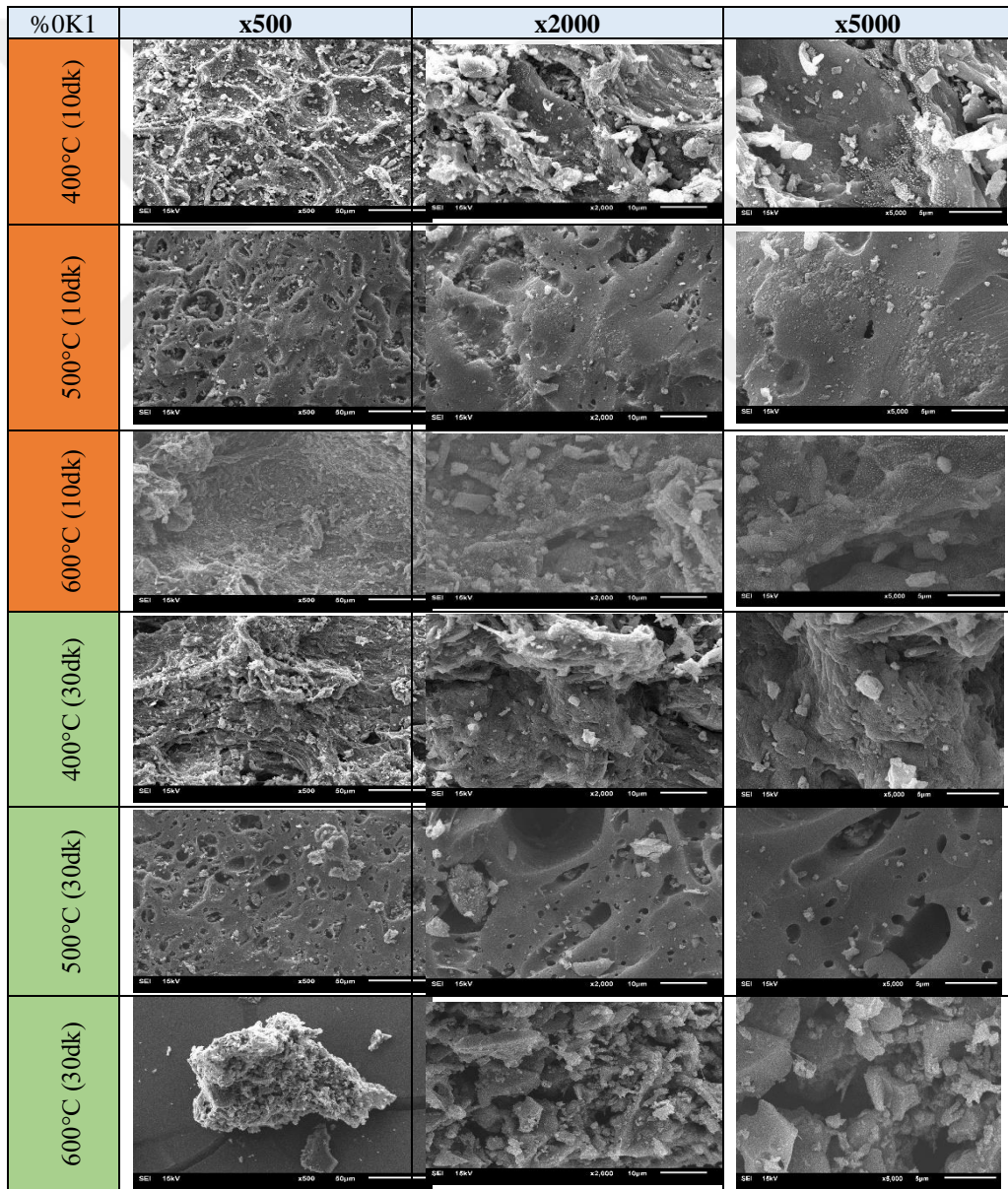
Kısa süreli beklemeli piroliz gazlarının yoğunlukları Şekil 4.41'de sunulmuştur. Gaz yoğunlukları katalizör dozunun artmasıyla beraber düşüş göstermiştir, en yüksek gaz yoğunluğu ise 400°C piroliz sıcaklığında ve %0K1 katalizör dozunun beklemesiz piroliz koşulunda gözlenmiştir. Aynı piroliz koşulu için beklemenin artmasıyla beraber gaz yoğunluklarında düzenli bir değişim trendi gözlenmemiştir fakat %0K1 dozu 400°C ve %40K1 dozu 400, 500, 600°C piroliz koşullarında beklemenin artmasıyla beraber gaz yoğunlukları azalmıştır. Benzer şekilde 400°C'nin %10K1 dozunda da kısa süreli beklemeye beraber gaz yoğunluğu azalmıştır. Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere 400°C OP pirolizinde selüloz ve hemiselülozun parçalandığı, geçiş sıcaklığı niteliğindedir. Bu sebeple hem katalizör dozunun artışı hem de piroliz sonrası reaktörün sistemde bekletilmesi bu sıcaklık için gaz yoğunluklarını ciddi oranda etkilemiştir (Şekil 4.41). Piroliz sonrası reaktörün hedef sıcaklıkta bekletilmesi 500°C ve 600°C'nin katalizörsüz koşulunda elde edilen piroliz gazlarının yoğunluğunu arttırmıştır. Beklemeli piroliz koşullarının tümü beraber değerlendirildiğinde ise bekleme süresinin %0 ve %40K1 dozlarında gaz yoğunluklarını daha fazla etkilediği, bu katalizör dozlarında kısa bekleme süresinin bile gaz yoğunluğu üzerinde belirgin bir etkisi olduğu vurgulanabilir.



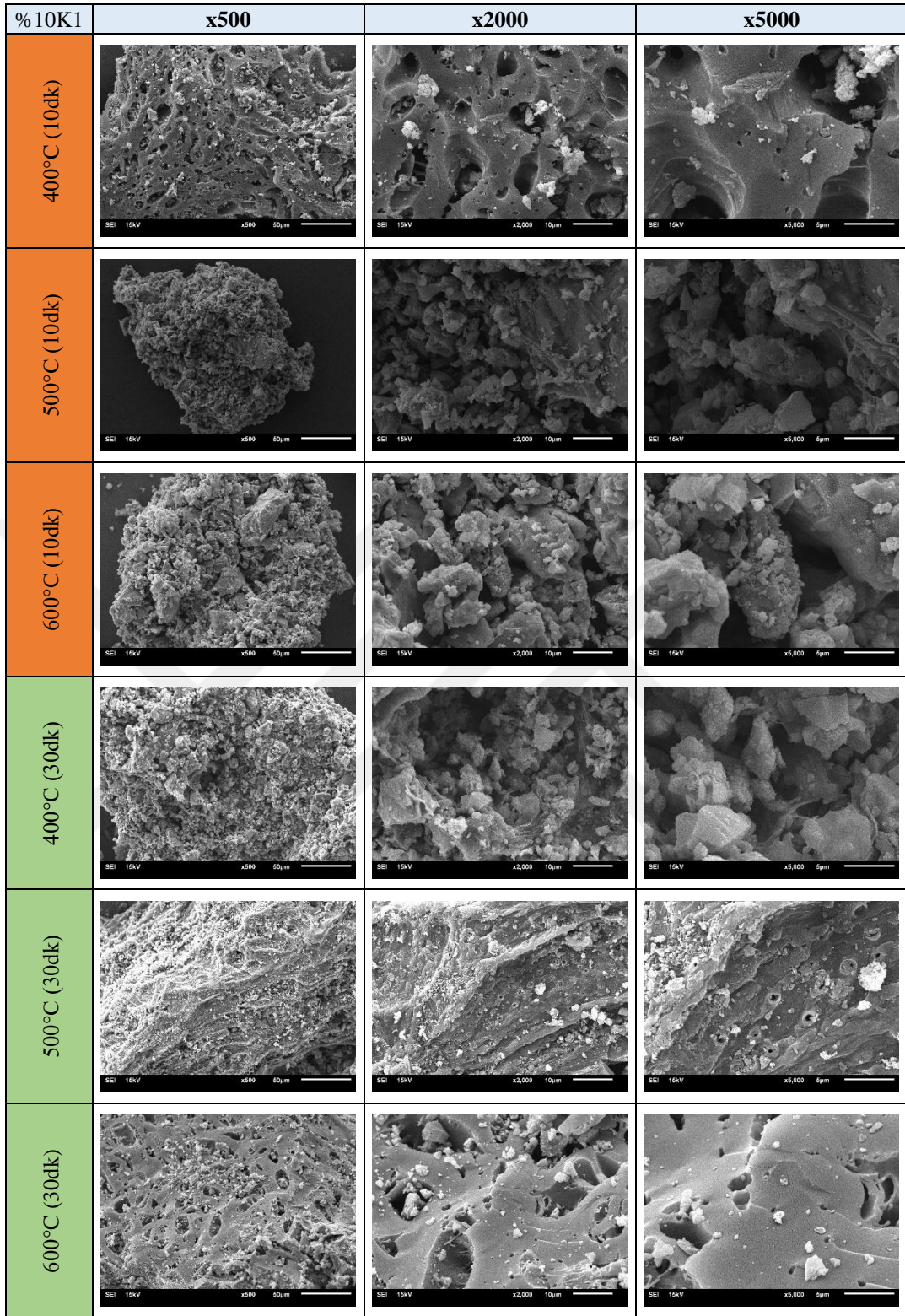
Şekil 4.41. Kısa süreli beklemeli piroliz gazlarının yoğunluklarının kıyaslanması

Kısa süreli beklemeli piroliz koklarının karakterizasyonu

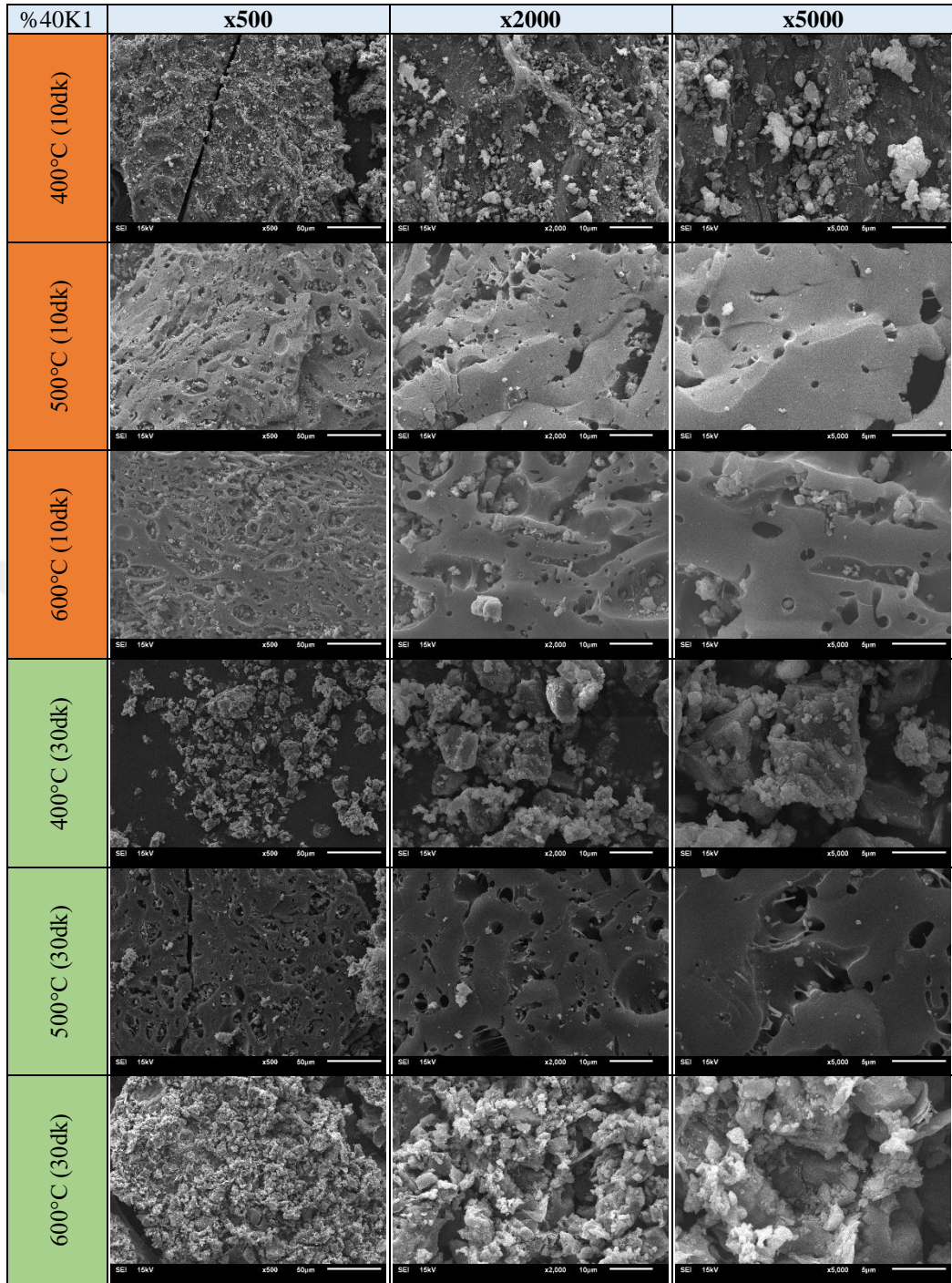
OP'nin tek başına ve 10 ve 30 dk bekleme süreli pirolizinden elde edilen kok ürünlerin yüzey yapısı Şekil 4.42a'da görülmektedir. Aynı piroliz sıcaklığında 10 dk bekleme süresine göre 30 dk bekleme süresinin etkisi çok fazla değildir, sadece gözenekliliğin biraz daha fazla olduğu gözlenmiştir. 400°C'ye kadar katalitik olmayan OP pirolizinde hem selüloz hem de hemiselüloz bozunmaları gerçekleşir, birincil piroliz reaksiyonları sırasında lignin bozunmaları da başladığı için Şekil 4.42a'da 400°C koklarında 10 dakika bekleme süresinde gözlenen liflerin 30 dakikada belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. 30 dakika bekleme süresinde 500 ve 600°C koklarında pürüzlülük ve gözenekler artmıştır.



Şekil 4.42. (a) OP+%0K1 Beklemeli piroliz koklarının SEM görüntüleri



Şekil 4.42. (b) OP+%10K1 Beklemeli piroliz koklarının SEM görüntüleri



Şekil 4.42. (c) OP+%40K1 Beklemeli piroliz koklarının SEM görüntüleri

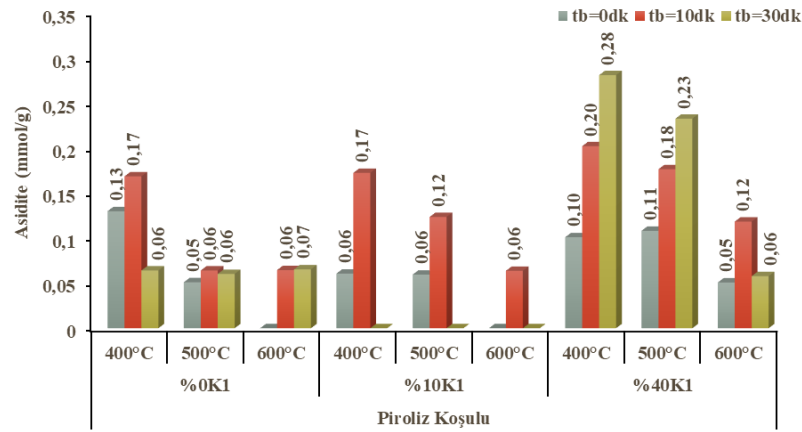
Şekil 4.42a, Şekil 4.42b ile kıyaslandığında katalizörsüz 500°C'de 30 dakika bekleme süresinde elde edilen yapıya %10K1 ile 400°C'de ve 10 dakika bekleme ile ulaşıldığı açıkça görülmektedir. Benzer şekilde başka bir örnekte katalizörsüz 600°C'de 30 dakika bekleme süresinde elde edilen yapıya %10K1 ile 500°C'de ve 10 dakika bekleme ile ulaşılmıştır. Bu örnekler K1'in katalitik etkisini net bir şekilde doğrulamaktadır. %10K1 dozu ile 500 ve 600°C'de yüzeydeki pürüzlülüğün, gözenek

sayısının ve gözenek çaplarının belirgin şekilde değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.42a-b). Buradan aynı piroliz sıcaklıklarında fakat katalizörün kullanıldığı piroliz denemelerinde reaksiyon hızının artarak lignoselülozik yapının daha hızlı parçalandığı söylenebilir. Her iki bekleme süresi ve farklı katalizör dozları için genel olarak yüksek piroliz sıcaklıklarında gözeneklilik daha fazla gözlenmiştir.

Şekil 4.42b ile Şekil 4.42c kıyaslamasında da katalitik etkinin örneklenmesi mümkündür. %10K1 ile 600°C’de 30 dakika bekleme süresinde elde edilen yapıya %40 K1 ile 500°C’de ve 10 dakika bekleme ile ulaşılmıştır. %40K1 ile 10 dakika bekleme süresinde 500 ve 600°C’de elde edilen kokların yüzey morfolojisinin birbiriyle çok benzer olmasına karşılık aynı sıcaklıklarda 30 dakika bekleme süresinde kok yapıları belirgin şekilde farklı görüntü vermiştir (Şekil 4.42c). %40 K1 dozu için 400°C piroliz sıcaklığına göre 600°C piroliz sıcaklığında kok yüzeyi daha düz yapıdan boşluklu ve gözenekli bir yapıya dönüşmüştür. Fenoller ve fenolik bileşikler zeytin pirinasında en baskın fonksiyonel gruplardır. Fenol pirininin önemli bir yapısı olan ligninin ayrışması ile oluşur (Wang vd., 2015). Katalizör dozunun artışına bağlı olarak artan metal konsantrasyonu ile fenol verimi dolayısıyla OP’ nin parçalanması da artış gösterir. Dehidrasyon ve demetilasyon reaksiyonları ile bu parçalanmalar gerçekleşir (Kawamoto vd., 2017; Duan vd., 2019). Buradan OP’nin %40 katalizör dozunda ve 600°C piroliz sıcaklığında daha iyi parçalanma verimi gösterdiği söylenebilir.

%0-%10-%40K1 oranları için üç farklı piroliz sıcaklık koşulunda gerçekleştirilen (400-500-600°C) beklemesiz ve beklemeli piroliz çalışmalarından elde edilen kok ürünlerinin yüzey asit değerleri Şekil 4.43’te sunulmuştur. K1 içermeyen OP pirolizinde bekleme 400°C, 30 dakika piroliz koşulu hariç piroliz koklarındaki asidite miktarını arttırmıştır. Benzer şekilde, katalitik piroliz koklarında da piroliz sonrası reaktörün hedef sıcaklıkta piroliz sisteminde bekletilmesi çoğunlukla koklardaki asiditeyi arttırmıştır. Bu durum, piroliz sonrası beklemeyle beraber reaktördeki OP’nin birincil ve ikincil parçalanma reaksiyonlarının (Şekil 2.1b) devam ederek OP yapısındaki asit bileşiklerinin piroliz kokuna geçiş asitliği arttırmasına dayandırılabilir. OP+K1 numuneleri ile gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında %40K1, 400/500°C piroliz sıcaklıklarında bekleme işlemi ile kok yüzey asitliği artarken diğer tüm koşullar için 10 dk bekleme süresi ile yüzey asitliğinde bir miktar artış gözlenmekle birlikte 30 dk bekleme süresi kok yüzey asit değerini düşürmüştür. En yüksek yüzey asit değerine sahip kok numunesi 400°C piroliz sıcaklığında %40K1 oranında 30 dk bekleme süresinde 0,28 mmol/g olarak elde edilmiştir. Özellikle 10 dakika bekleme süresinde

bütün piroliz sıcaklıklarında K1 dozu arttıkça asiditenin artması dikkat çekicidir (Şekil 4.43). Yapısı mermer tozu olan, pH değeri 8 civarındaki bir materyalin ortamda asiditeyi düşürmesi beklenirken kokların asiditesinde görülen artış, asidik bir biyokütle olan zeytin pirinasının eklenen katalizör ile reaksiyonuna işaret etmektedir. Fenolik bileşikler zeytin pirinasında en baskın fonksiyonel gruplardır. Fenol pirininin önemli bir yapısı olan ligninin ayrışması ile oluşur (Wang vd., 2015). Katalizör dozunun artışına bağlı olarak artan metal konsantrasyonu ile fenol veriminin artmasından dolayı OP' nin parçalanması da artış göstermektedir ve bu durumda piroliz koklarındaki asiditeyi etkilemektedir.

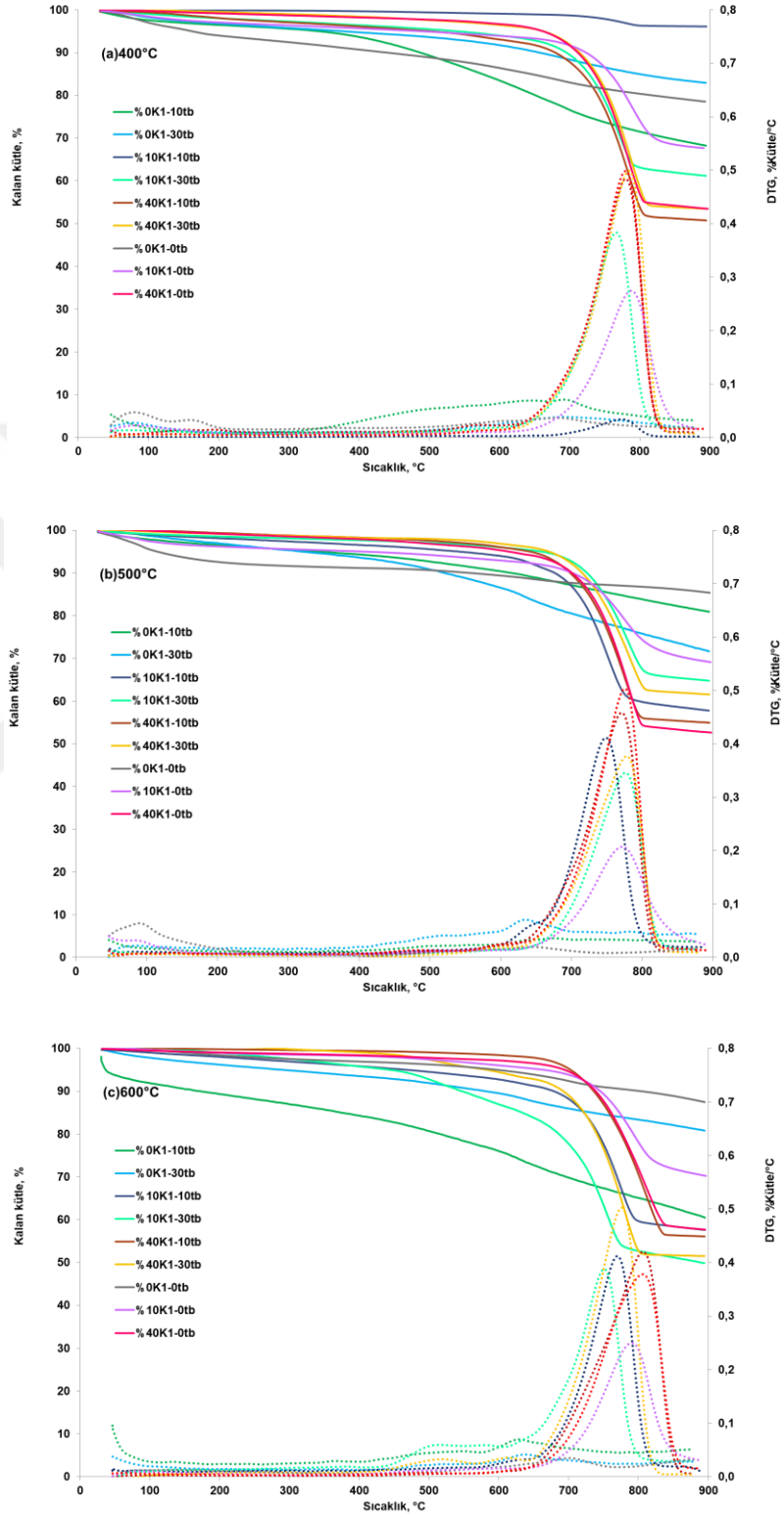


Şekil 4.43. Beklemesiz ve beklemeli OP+K1 pirolizi çalışmalarından elde edilen kok ürünlerin yüzey asit değerleri

OP+K1 beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının aynı K1 dozunda farklı piroliz sıcaklıkları ve bekleme sürelerine göre değişen TGA eğrileri Şekil 4.44'te verilmiştir. Bu verilerden elde edilen termal dayanım değerleri Çizelge 4.15'te özetlenmiştir.

OP'nin katalizörsüz (%0K1) beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.44), beklemeli piroliz koklarının termal dayanımlarının daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. %0K1 dozu beklemesiz piroliz koklarının BBS ve IBS değerleri, sırasıyla 91-144°C ve 348-518°C aralığında değiştiği halde, aynı dozdaki 10 dk ve 30 dk beklemeli piroliz kokları için bu değerler sırasıyla 71-168°C/347-403°C ve 112-119°C/348-459°C olarak belirlenmiştir. Beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının TGA değerleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.15), genel olarak beklemeli piroliz koklarının termal dayanımlarında azalma olduğu, bozunma sıcaklıklarının

düştüğü söylenebilir. Katalizör yokluğunda nihai kalıntı oranlarında beklemenin belirgin bir etkisi görülmemiştir.



Şekil 4.44. OP+K1 beklemesiz ve 10-30 dakika beklemeli piroliz koklarının TGA-DTG eğrileri
a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C

Çizelge 4.15. OP ve OP+K1 karışımlarının beklemeli piroliz koklarının termogravimetrik bulguları

Türü	Numune		Termal dayanım değerleri					850°C'da kalıntı (%)	
	K1 dozu ve bekleme süresi (tb)	Piroliz sıcaklığı	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)		
OP-K1-5°C/dk Beklemesiz/Beklemeli piroliz kokları	%0 (tb: 0)	400°C	104,0	348,0	161,1	439,3	-	79,4	
		500°C	91,0	449,0	115,1	557,0	-	86,2	
		600°C	144,0	518,0	596,8	804,0	-	88,9	
	%0 (tb: 10 dk)	400°C	128,0	347,0	340,9	487,0	-	69,7	
		500°C	168,0	403,0	342,5	615,0	-	82,3	
		600°C	71,0	366,0	36,5	172,3	-	62,8	
	%0 (tb: 30 dk)	400°C	117,0	459,0	374,6	656,4	-	83,7	
		500°C	112,0	348,0	319,6	520,5	-	73,6	
		600°C	119,0	424,0	289,1	581,0	-	82,1	
	%10 (tb: 0)	400°C	141,0	632,0	485,0	723,1	-	68,5	
		500°C	132,0	625,0	407,6	701,4	-	70,6	
		600°C	174,0	635,0	663,6	745,4	-	71,8	
		%10 (tb: 10 dk)	400°C	558,0	-	-	-	-	96,2
			500°C	252,0	567,0	541,4	676,4	-	58,6
			600°C	219,0	574,0	466,4	678,7	-	58,4
		%10 (tb: 30 dk)	400°C	174,0	597,0	536,8	695,3	-	61,9
			500°C	225,0	614,0	658,2	721,7	-	65,4
			600°C	224,0	441,0	443,3	547,1	889,4	51,2
	%40 (tb: 0)	400°C	199,0	605,0	661,4	711,5	-	54,2	
		500°C	203,0	565,0	611,5	701,1	-	53,3	
		600°C	215,0	629,0	693,9	738,8	-	58,4	
		%40 (tb: 10 dk)	400°C	193,0	604,0	499,6	679,5	-	51,2
			500°C	252,0	608,0	641,6	698,1	-	55,4
			600°C	511,0	616,0	702,6	735,9	-	56,3
%40 (tb: 30 dk)		400°C	304,0	575,0	662,1	714,0	-	53,8	
		500°C	288,0	595,0	668,5	715,2	-	62,0	
		600°C	269,0	589,0	582,1	692,2	-	51,7	

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

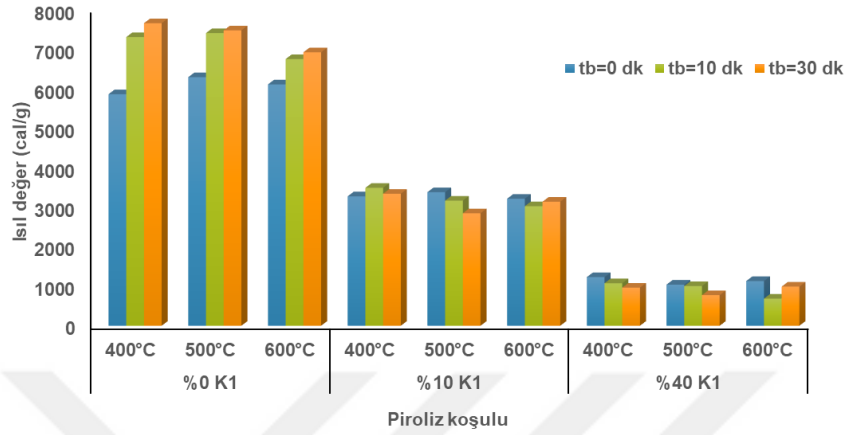
OP'nin %10K1 dozundaki beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.44), kokların termal dayanımları arasındaki farkın biraz daha azaldığı gözlenmiştir. Bu katalizör dozunda kokların termal dayanımları %0K1 dozu koklarından yüksek olup yaklaşık 450°C'a kadar termal dayanımların yakın olduğu, fakat kalıntı kütlelerinde düşüş olduğu görülmüştür. %10K1 dozu için sadece 600°C 30 dakika beklemeli piroliz kokunda T₅₀ değeri görülse de bu değer 889.4°C olarak fazlaca yüksek olmuştur. Pirolizde katalizör kullanımı, %0K1 dozu ile karşılaştırıldığında hem beklemesiz hem de beklemeli piroliz koklarının çoğu BBS, İBS, T₅ ve T₁₀ değerlerinde önemli artışa neden olmuştur; buna karşın kalıntı yüzdelerindeki az düşüş katalizör etkisinin devam etmesi ile daha fazla parçalanma gerçekleştiği yönünde açıklanabilir.

OP'nin %40K1 dozundaki beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.44), kokların termal dayanımları arasındaki farkın daha da azalması, eğrilerin birbirine daha da çok yaklaşmış olmalarından anlaşılmaktadır. Bu

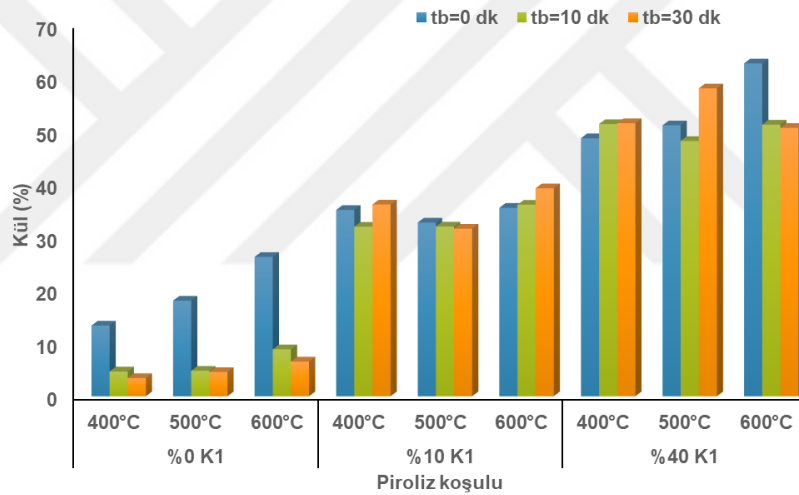
durum, %40K1 dozunda artık katalizörün daha etkili olduğunu ortaya koymaktadır. %10K1 dozuna göre kalıntı yüzdelerindeki düşüş eğiliminin devam etmesi kok yapısındaki daha yüksek katalizör dozunun daha fazla etkili olduğu şeklinde yorumlanabilir. %40K1 dozu için beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının TGA değerleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.15), bu dozda da beklemesiz piroliz koklarına göre beklemeli piroliz koklarının termal dayanımlarında hafif bir azalma eğilimi devam etmiştir. Tüm beklemesiz ve beklemeli piroliz koklarının T_{10} değerleri bulunmaktadır. 850°C kalıntı yüzdeleri beklemesiz piroliz kokları için %53,4-58,4; 10 dakika beklemeli piroliz kokları için %51,2-56,4; 30 dakika beklemeli piroliz kokları için %51,7-62,0 olup, bu değerler %10K1 dozu ile elde edilenlerden daha düşüktür. Beklemeli %10K1 dozu kokları ile karşılaştırıldığında, %40K1 dozu beklemeli kokların TGA verileri genelde daha yüksek olmuştur. K1 katalizörü yaklaşık 600°C ve üzeri bozunmaya başlar (Şekil 4.44). Bu nedenle, %40K1 dozunda beklemeli kokların önemli kısmını parçalanmamış katalizörün oluşturmasının termal değerlerde yükselmeye neden olduğu değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, OP için beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının TGA değerleri karşılaştırıldığında genel olarak beklemeli piroliz koklarının termal dayanımlarında hafif bir azalma olduğu söylenebilir.

%0-%10-%40K1 oranları için üç farklı piroliz sıcaklık koşulunda gerçekleştirilen (400-500-600°C) beklemesiz ve beklemeli piroliz çalışmalarından elde edilen kok ürünlerinin ısı değerleri ve kül içerikleri Şekil 4.45'te sunulmuştur. Piroliz sonrası reaktörü hedef piroliz sıcaklığında bekletmenin piroliz koklarının ısı değerleri üzerindeki en belirgin değişiklik katalizörsüz piroliz koşulunda gözlenmiştir. Örneğin, 400°C piroliz sıcaklığında %0K1 oranında beklemesiz piroliz koku ısı değeri 5858 cal/g iken, 10 ve 30 dakika bekleme süresi kok ısı değerleri sırasıyla 7300-7653 cal/g olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde 500°C ve 600°C'nin katalizörsüz piroliz koklarının ısı değerleri de bekleme ile artış göstermiştir. Katalizörsüz piroliz koklarında bekleme ile gözlenen bu artış oranı 400°C'den 600°C'ye doğru azalış göstermiştir. Bu durum OP içerisindeki hemiselüloz, selüloz ve uçucu maddelerin 177°C-380°C sıcaklık aralığında bozunmasına ve hedef piroliz sıcaklığı arttıkça OP yapısındaki maddelerin daha çok parçalanmasına dayandırılabilir. %10K1 ve %40K1 katalitik piroliz koklarının ısı değerlerinde ise bekleme ile birlikte çok fazla değişiklik gözlenmemiştir. OP+K1 numuneleri ile gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında düşük ısı değere sahip K1'in artan oranı ile birlikte çalışılan tüm koşullarda elde edilen piroliz koklarında termal dayanımı artırması nedeniyle kok ısı değerleri düşmüştür (Şekil 4.45a) Sonuç olarak, katalitik

olmayan pirolizde reaktörün hedef sıcaklığında kısa sürelerde bekletilmesinin piroliz koklarının ısı değerleri üzerinde belirgin bir etkisi varken, katalitik pirolizde kısa bekleme sürelerinin ısı değeri üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.



a



b

Şekil 4.45. Bekleme süresinin OP+K1 piroliz kok ürünlerinin (a) ısı değerleri (b) kül oranları üzerine etkileri

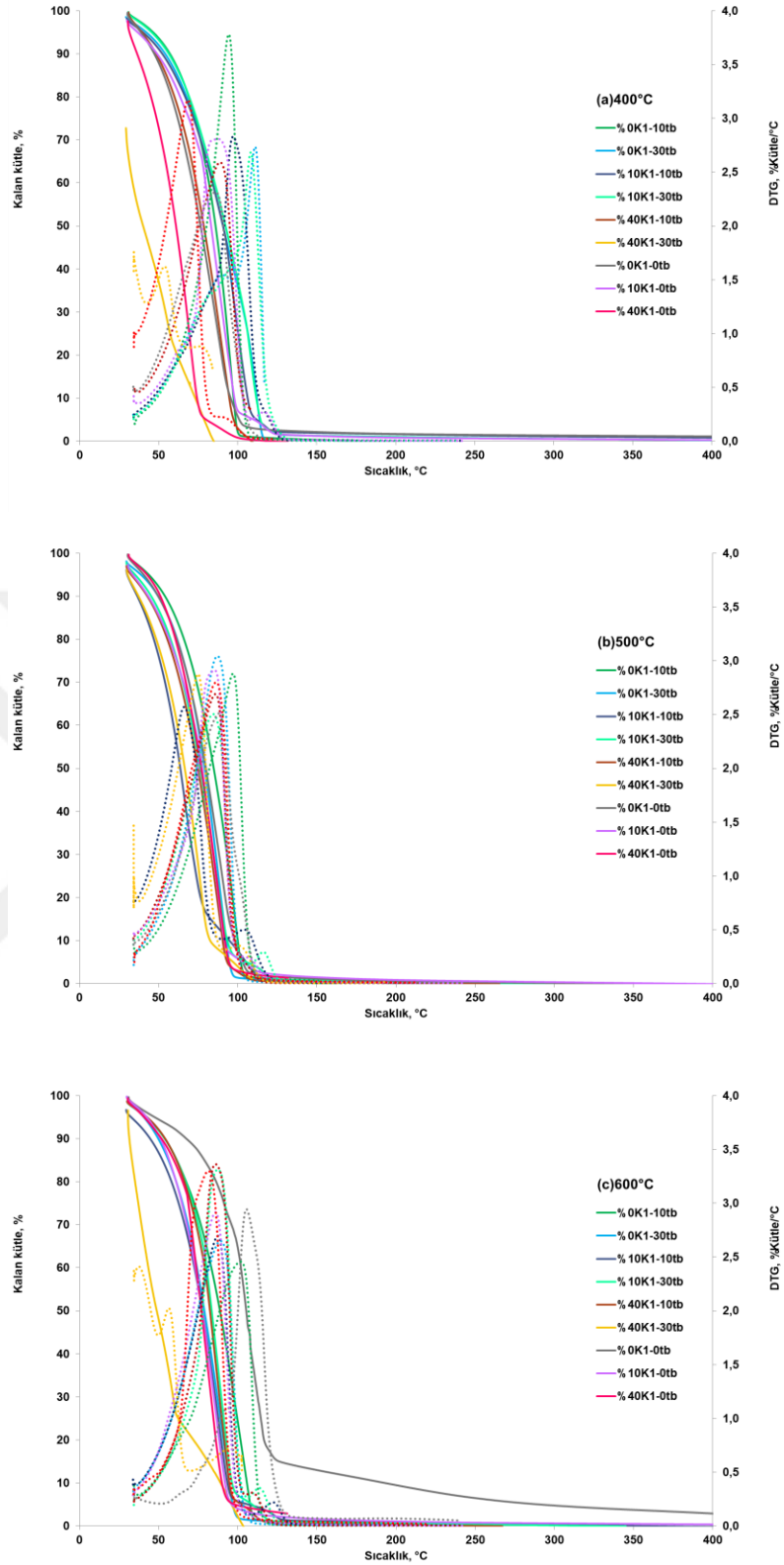
Katalizör yokluğunda beklemeli piroliz, kok ısı değerini artırırken buna paralel olarak kok kül içeriklerinde düşüş gözlenmiştir. Katalizör yokluğunda beklemesiz pirolizde %13-26 arasında değişen kül içeriğine sahip kok ürünler elde edilirken, beklemeli pirolizde %3,5-8,8 aralığında kül içeriğine sahip kok ürünler elde edilmiştir. OP+K1 pirolizlerinde beklemeli piroliz ve bekleme süresinin kok kül içeriği üzerinde K1 dozu kadar etkisi olmamış, çalışılan tüm koşullar için %10K1 oranında %32-39; %40K1 oranında ise % 48-62 kül içeriğine sahip kok ürünler elde edilmiştir (Şekil 4.45b). Aslında oransal olarak düşünüldüğünde %10 ve %40K1 ile elde edilen kokların kül içeriklerinde daha büyük bir fark olması beklenebilir. Ancak sonuçların TGA

analizleri ile de uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. TGA analizlerinde *%40K1 dozu hariç genelde piroliz sıcaklığı arttıkça termal değerlerde bir artış olduğu belirlenmiş ve %40K1 oranında daha düşük kalıntı yüzdeleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak OP pirolizinde katalizör yokluğunda kısa süreli bekleme pirolizin, kok ısı değerini artırdığı ve kok kül içeriğini önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir. Buna karşılık katalizör varlığında kısa süreli bekleme pirolizin kok ısı değeri ile kül içeriği üzerine bir etkisi gözlenmemiştir. Fakat, konvansiyonel ve katalitik piroliz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, K1 varlığında hem ısı değeri hem de kül miktarlarında belirgin bir değişim her üç sıcaklık için de gözlenmektedir ve katalitik pirolizde konvansiyonel pirolize kıyasla değişen bekleme koşullarına karşı daha stabil bir dağılım gözlenmektedir. Piroliz koklarının ileri dönüşüm potansiyeli açısından değerlendirildiğinde, eğer koklardan miktar azlığı sebebi ile herhangi bir kazanım yapılamayacak ve bu sebeple yakıt olarak değerlendirilecek ise konvansiyonel piroliz ve ısı değerinin yüksek kül oranının düşük olduğu bekleme piroliz koşulu seçilmelidir.*

Kısa süreli bekleme piroliz yağlarının ve gazlarının karakterizasyonu

OP+K1 kısa süreli bekleme piroliz yağlarının termal dayanım grafikleri Şekil 4.46'da sunulmuştur. OP'nin 600°C bekleme piroliz yağına ait TGA eğrisi hariç, katalizörsüz (%0K1) bekleme ve bekleme piroliz yağlarının hepsinin TGA eğrilerinin birbirine yakın olduğu ve yaklaşık 165°C ve üzeri sıcaklıklarda neredeyse kalıntı kalmadığı (<%1) görülmektedir (Şekil 4.46a). %0K1 dozu bekleme ve bekleme piroliz yağlarının BBS ve T₅ değerleri yakındır, İBS değeri ise sadece bekleme 600°C için tespit edilmiştir (Çizelge 4.16). Bekleme piroliz ile karşılaştırıldığında, bekleme piroliz yağlarının T₁₀ ve T₅₀ değerleri arasında da dikkate değer bir fark bulunmamaktadır, ancak 400°C'da bekleme piroliz yağlarında az da olsa kalıntı varken bekleme yağlarında kalıntı tespit edilmemiştir (Çizelge 4.16). Bekleme süresine göre değerlendirildiğinde, termal değerlerde süreye bağlı fazla bir değişikliğin olmadığı, piroliz sıcaklığına bağlı belirgin bir farkın olmadığı söylenebilir.

%10K1 ile OP'nin bekleme ve bekleme piroliz yağlarının TGA eğrileri oldukça yakındır (Şekil 4.46b). 220°C ve üzeri sıcaklıklarda piroliz yağında kalıntı kalmamıştır. %10K1 dozunda bekleme ve bekleme piroliz yağlarının BBS, T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri karşılaştırıldığında, bekleme piroliz yağlarının termal dayanımının çok az yüksek olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.16).



Şekil 4.46. OP+K1 beklemesiz ve 10-30 dakika beklemeli piroliz sıvılarının TGA eğrileri
a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C

Çizelge 4.16. OP ve OP+K1 karışımlarının beklemesiz ve beklemeli piroliz sıvılarının termogravimetrik bulguları

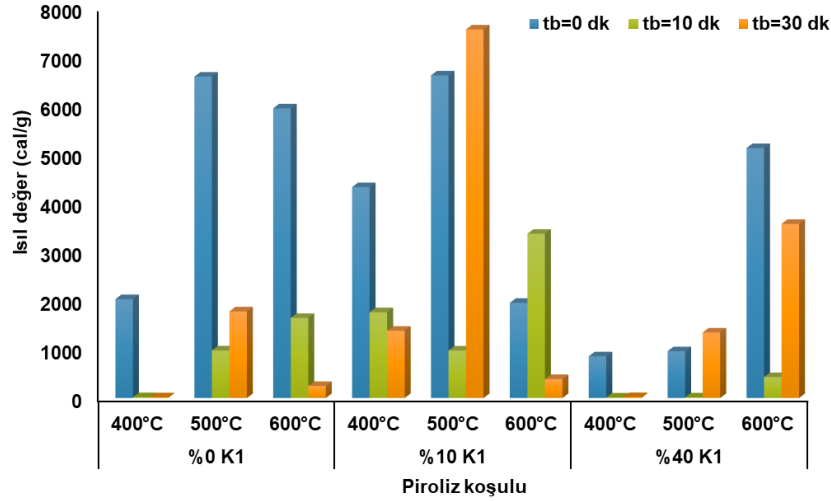
Türü	Numune		Termal dayanım değerleri					400°C'da kalıntı (%)
	K1 dozu ve bekleme süresi (tb)	Piroliz sıcaklığı	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	
OP-K1-5°C/dk Beklemesiz/Beklemeli piroliz yağları	%0 (tb: 0)	400°C	42,0	-	38,7	47,2	76,5	1,1
		500°C	42,0	-	40,5	49,8	79,9	0,0
		600°C	45,0	138,0	47,4	67,5	105,3	2,9
	%0 (tb: 10 dk)	400°C	43,0	-	46,4	57,1	85,9	0,0
		500°C	44,0	-	43,7	54,0	84,8	0,0
		600°C	46,0	-	42,3	53,8	88,7	0,0
	%0 (tb: 30 dk)	400°C	46,0	-	42,1	53,9	90,7	0,0
		500°C	45,0	-	38,8	49,6	79,1	0,0
		600°C	46,0	-	42,3	53,8	88,7	0,0
	%10 (tb: 0)	400°C	43,0	-	36,6	48,9	83,1	0,3
		500°C	39,0	-	33,6	43,4	77,5	0,0
		600°C	38,0	-	42,3	51,0	77,5	0,4
	%10 (tb: 10 dk)	400°C	42,0	-	39,9	52,2	90,7	0,8
		500°C	33,0	-	30,2	36,5	63,7	0,0
		600°C	43,0	-	32,6	44,6	77,6	0,0
	%10 (tb: 30 dk)	400°C	45,0	-	45,5	56,3	92,3	0,2
		500°C	44,0	-	35,1	45,3	76,2	0,0
		600°C	43,0	-	41,8	53,8	83,5	0,0
	%40 (tb: 0)	400°C	33,0	78,0	31,5	36,3	61,0	0,0
		500°C	42,0	-	42,6	51,1	76,9	0,0
		600°C	40,0	-	40,8	51,8	77,0	0,0
	%40 (tb: 10 dk)	400°C	42,0	-	39,3	48,3	78,5	0,0
		500°C	41,0	-	32,6	42,8	74,8	0,0
		600°C	40,0	-	42,6	54,1	82,4	0,0
%40 (tb: 30 dk)	400°C	39,0	-	-	-	40,3	0,0	
	500°C	36,0	88,0	30,5	37,3	66,5	0,0	
	600°C	34,0	62,0	30,7	31,5	48,8	0,0	

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

%10K1 dozu beklemesiz piroliz sıvılarının BBS değerleri 38-43°C aralığında değiştiği halde, aynı dozdaki 10 dk ve 30 dk beklemeli piroliz yağları için bu değerler sırasıyla 33-43°C ve 43-45°C olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.16). OP pirolizinde 10 dakika bekleme süresinin 30 dakikaya kıyasla daha hızlı bozunan yağ ürünler ürettiği, bunun da madde geri kazanımı için avantajlı olduğu söylenebilmektedir. K1 dozunun %40 olması elde edilen piroliz yağlarının termal davranışını daha çok etkilemiş ve TGA eğrilerini birbirinden uzaklaştırmıştır (Şekil 4.46c). %10K1 dozundaki durumun tersine, burada beklemeli piroliz yağlarının BBS, T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerlerinin 10 dakika bekleme süresi için az daha yüksek, 30 dakika bekleme süresi için daha düşük olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.16). K1 katalizörlü ve bekleme süreli piroliz uygulamalarının çoğunlukla hepsinin arasında en düşük termal dayanım değerlerine sahip piroliz yağları 500°C pirolizde elde edilmiştir.

OP+K1 karışımlarının beklemesiz ve kısa süreli beklemeli pirolizinden elde edilen yağ ürünlerin ısıl değerleri Şekil 4.47'de sunulmuştur. K1 içermeyen OP pirolizinden elde edilen yağ ürünlerin ısıl değerleri beklemeli pirolizde önemli ölçüde

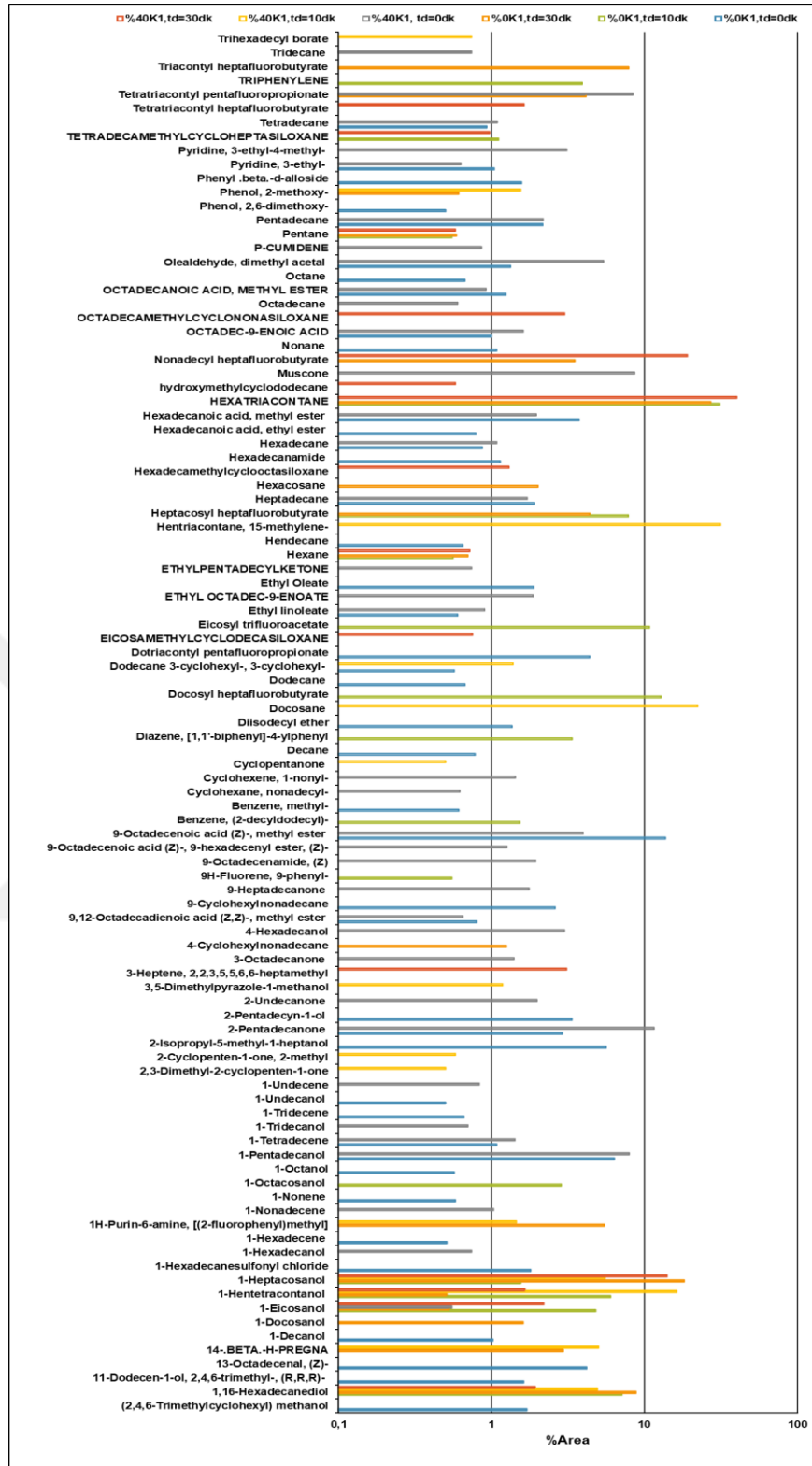
düşüş göstermiştir. 400°C piroliz sıcaklık koşulunda beklemesiz pirolizde elde edilen yağ ürünün ısı değeri 2031 cal/g iken 10 ve 30 dk beklemeli piroliz yağ ürün ısı değerleri sırasıyla 17,7-14,2 cal/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.47. Bekleme süresinin OP+K1 piroliz yağ ürünlerinin ısı değerleri üzerine etkileri

500°C piroliz sıcaklık koşulunda ise beklemesiz pirolizde elde edilen yağ ürünün ısı değeri 6599 cal/g iken 10 ve 30 dk beklemeli piroliz yağ ürün ısı değerleri sırasıyla 977-1778 cal/g olarak ölçülmüştür. 600°C piroliz sıcaklık koşulunda beklemesiz pirolizde elde edilen yağ ürünün ısı değeri 5949 cal/g; 10 ve 30dk beklemeli piroliz yağ ürün ısı değerleri sırasıyla 1645-247 cal/g olarak belirlenmiştir. OP+ K1 pirolizlerinde 400°C piroliz sıcaklığında bekleme süresi ile yağ ürünlerin ısı değerleri azalırken 500-600°C piroliz sıcaklık koşulları için yağ ürün ısı değeri üzerine bekleme ve bekleme süresinin sistematik bir etkisi gözlenmemiştir.

OP+K1 karışımlarının 500°C piroliz sıcaklığında ve %0 ve %40K1 dozlarında elde edilen kısa süreli beklemeli (10 ve 30 dk bekleme süresi) ve beklemesiz piroliz yağlarının GC-MS bulguları Ek 4'de karşılaştırılmıştır. Kısa süreli beklemeli piroliz yağlarının gaz kromatografi analizleri sadece ara sıcaklık ve yüksek K1 dozu olan 500°C, %40K1 dozları için yapılmıştır. İlavenen, Şekil 4.48'de kısa süreli beklemeli ve beklemesiz piroliz yağlarının GC-MS analizinde pik alan yüzdesi %0,5'ten büyük olan organik bileşiklerin dağılımı, Çizelge 4.17'da ise bu grafiğe göre alan yüzdesi yüksek olan bileşikler üzerinde piroliz sonrası kısa süreli beklemenin etkisi kıyaslanmıştır.



Şekil 4.48. Beklemesiz ve kısa süreli beklemeli piroliz yağlarında pik alan yüzdesi 0,5'ten büyük olan organik bileşiklerin kıyaslanması

Çizelge 4.17. Beklemesiz ve kısa süreli beklemeli piroliz yağlarında bulunan organik bileşiklerin pik alan yüzdelilerinin kıyaslanması (Yüksek oran: pik alanı 1-10 arasında değişen bileşikler; Orta seviye oran: pik alanı 0,1-1 arasında değişen bileşikler)

Piroliz koşulu	Organik bileşikler
500°C, %0 ve %40K1 dozu beklemesiz piroliz yağlarında oranı yüksek olan organik bileşikler	1-Pentadecanol 2-Pentadecanone 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester Heptadecane 1-Tetradecene Olealdehyde, dimethyl acetal Hexadecane Hexadecanoic acid, methyl ester Octadecanoic acid, methyl ester Pentadecane
500°C, %0 ve %40K1 dozu beklemesiz piroliz yağlarında oranı orta seviyede olan organik bileşikler	Dodecane 3-cyclohexyl Ethyl linoleate
500°C, %0 ve %40K1 dozu kısa süreli beklemeli piroliz yağlarında oranı yüksek seviyede olan organik bileşikler	1-Hentetracontanol 1-Heptacosanol 1,16-Hexadecanediol Hexatriacontane

Beklemeli piroliz yağlarında alken, benzen, asit ve aldehit gibi organik bileşiklere rastlanmamıştır. Bu sebeple E4.1’de sunulmuş olan çizelgede alkan, keton, ester, alkol, furan ve fenol bileşikleri karşılaştırılmıştır. Kısa süreli beklemeli piroliz yağlarında beklemesiz piroliz yağlarından farklı olarak furan bileşiklerine rastlanmıştır.

Hem %0 hem de %40K1 dozlarının kısa süreli beklemeli ve beklemesiz piroliz yağlarının organik bileşik dağılımı birbirinden oldukça farklıdır. Genel anlamda beklemeli piroliz ile elde edilen yağlarda beklemesiz pirolize kıyasla tüm organik bileşik çeşitlerinde azalma meydana gelmiştir. En az değişimin gözlemlendiği bileşik grubu ise fenollerdir (Çizelge E4.1). Beklemesiz piroliz yağlarında alkan gruplarında gözlenen bileşikler çok daha fazlayken, beklemeli piroliz sonucunda alkan bileşiklerinin sayısı oldukça azalmıştır. Dahası beklemesiz piroliz yağlarında bulunan alkan bileşiklerinin karbon sayıları yüksekken (çoğunluğu 7-17 karbon aralığında), beklemeli piroliz yağlarında “Pentane, 3-bromo” ve “Hexane” gibi 5 ve 6 karbonlu doymuş alkan bileşiklerine rastlanmıştır (Şekil 4.48, Çizelge E4.1). Beklemesiz piroliz yağlarında ise doymamış organik bileşikler olan cyclohexane ve cyclopentane türevleri gibi halkalı yapıya sahip bileşikler gözlenmiştir (Çizelge E4.1).

Kısa süreli beklemeli OP piroliz yağlarında aromatik organik bileşiklerde beklemesiz piroliz yağlarından farklı olarak benzen yokken, furan bileşikleri gözlenmiştir. Bu durum literatür bilgisiyle örtüşmektedir. Furan pirolizi sonucunda ortaya çoğunlukla su, metan, etilen, asetilen ve benzen bileşikleri ortaya çıkmaktadır (Moldoveanu vd.,2019). Çoğunlukla beklemeli piroliz yağlarında gözlenen furan türleri tetrahidrofuran ve türevleridir (Furan, tetrahydro-2,5-dimethyl-, cis; Furan, tetrahydro-

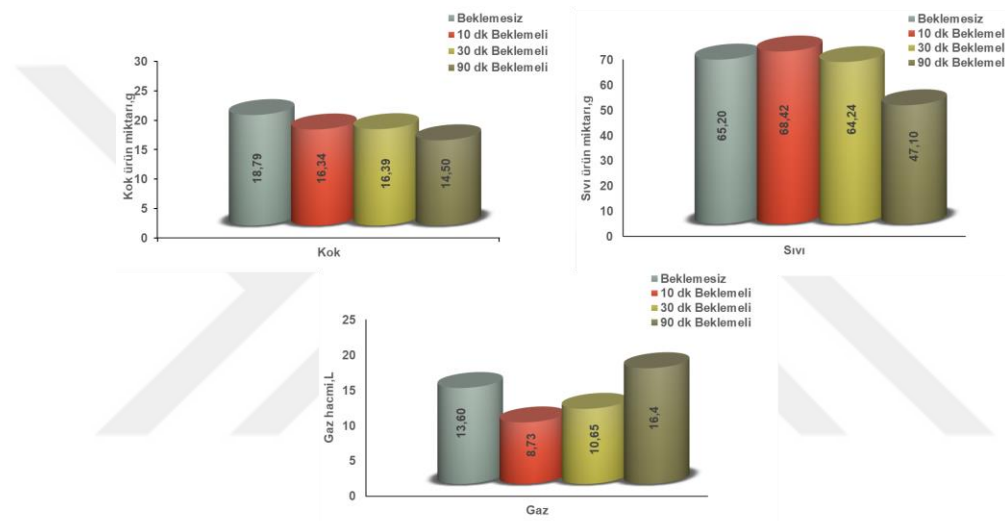
2-methyl; Furan, 2-butyltetrahydro; Furan 2-acetyl ve Tetrahydrofuran 2-propyl gibi) (Çizelge E4.1). Beklemeli piroliz yağlarında gözlenen furan bileşiklerinin OP yapısındaki hemiselülozların dehidrasyonu sonucunda oluşması muhtemeldir (Şekil 4.34). Dahası, beklemeli piroliz yağlarında beklemesizlere kıyasla çok daha az keton, aldehit, ester; daha çok alkol bileşiklerinin gözlenmesi de beklemeli piroliz yağlarında gözlenen furan bileşiklerini destekler biçimdedir. Furanlar, aldehitler ve ketonlarla yoğunlaşarak ikincil ve üçüncül alkoller verebilirler dahası oluşan alkoller tekrar furan ile reaksiyona girerek sıvı ürünler/oligomerler oluşturabilirler (Ram vd., 2019). 500°C,%40K1 dozunun piroliz ürün miktar grafiği de bu durumu destekler biçimdedir (Şekil 4.40). Bu piroliz koşulunda bekleme ile beraber piroliz yağ miktarı beklemesiz pirolize kıyasla azalış göstermiştir. Dolayısıyla sonuç olarak furan bileşiklerinin piroliz esnasında aldehit, keton ve alkol bileşikleri ile bahsedilen reaksiyonları gerçekleştirebilmesinden ötürü beklemeli ve beklemesiz piroliz yağlarının organik bileşik çeşitliliğinde farklılıklar gözlenmiş olabileceği vurgulanabilir. Beklemeli piroliz yağlarında gözlenen fenol gruplarında ise daha çok “Phenol 2,6-dimethoxy” ve “Phenol 4-ethyl-2-methoxy” gibi S ve G tipi fenoller gözlenmiştir.

Kısa süreli beklemeli OP piroliz yağlarında en çok gözlenen grup oksijenli bileşiklerdir. Keton, ester, alkol gibi oksijenli bileşiklerde beklemeli ve beklemesiz piroliz yağlarında ortak olarak gözlenen bileşik sayısı oldukça azdır (Şekil 4.48, Çizelge E4.1). 1,16-Hexadecanediol (C₁₆H₃₄O), 1-Hentetracontanol (C₄₁H₈₄O) ve 1-Heptacosanol (C₂₇H₅₆O) kısa süreli beklemeli yağlarında beklemesiz piroliz yağlarından farklı olarak gözlenen alkol bileşikleridir. Dahası karbon sayıları yüksek ve uzun zincirli bir yapıya sahip olan bu organik bileşikler kısa süreli beklemeli piroliz yağlarında yüksek alan yüzdesine sahiptir (Çizelge 4.17). Bu durum bekleme ile hedef piroliz sıcaklığında oluşan akışkan fazdaki methoxyphenol organik bileşiklerinin alkollere dönüşümünün artmasıyla ve furanların aldehitler ve ketonlarla yoğunlaşarak ikincil ve üçüncül alkoller oluşturabilme potansiyeli ile ilişkilendirilebilir (Şekil 4.34). Sonuç olarak beklemeli OP+K1 piroliz yağlarında organik bileşik çeşitliliği beklemesiz pirolize kıyasla oldukça azalmıştır ve kısa süreli beklemeli piroliz yağlarında uzun zincirli alkol grupları beklemesiz pirolizden farklı olarak gözlenmiştir.

4.4.7.2 OP+K1 pirolizine uzun süreli beklemenin etkileri

Uzun süreli beklemeli piroliz ürün fraksiyonları

Piroliz hedef sıcaklığına ulaştıktan sonra reaktörü hedef sıcaklığında uzun süreli bekletmenin etkisini gözlemlemek için 500°C sıcaklıkta, %10K1 dozunda 90 dakika bekleme süresinde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir ve piroliz ürün dağılımları Şekil 4.49'da sunulmuştur. Yüksek katalizör dozunda karışımdaki OP miktarı daha düşük olacağı için uzun bekleme süresinin etkisi düşük katalizör dozunda (%10K1) araştırılmıştır.

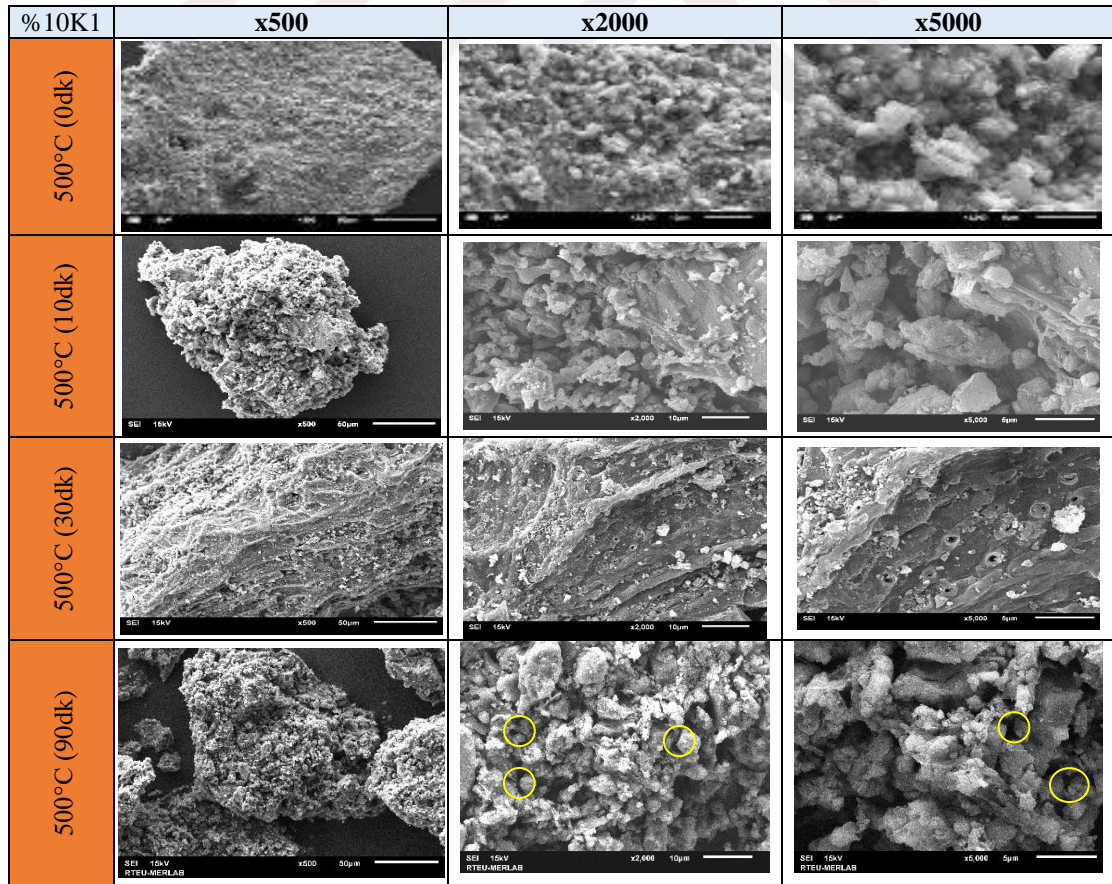


Şekil 4.49. OP+K1'in uzun süreli beklemeli pirolizinin ürün fraksiyonlarının kıyaslanması (ürün miktarları 100g OP (Şekil 3.1) bazında hesaplanmıştır.)

Uzun süreli beklemeli piroliz kok ve yağ ürün miktarını azaltırken, gaz ürün miktarını arttırmıştır. Kısa süreli beklemeli pirolize kıyasla yağ ve gaz ürün miktarlarında uzun süreli beklemeyle beraber ciddi oranda bir değişim gözlenmiştir. Çalışmanın literatür kısmında da sunulduğu üzere piroliz sonrası uzun süreli bekleme ile birlikte birincil piroliz reaksiyonları ile oluşan kalıcı gaz, yağ ve kok ürünlerin ikincil reaksiyonlar ile (cracking, decarboxylation, dehydration gibi) gaz ürünlere dönüşmesi sonucu (Şekil 2.1(b)) piroliz kok ve yağ ürün miktarı azalırken, gaz miktarında artış meydana gelmiştir. Bu bulgular OP+K1 pirolizinde daha fazla ikincil piroliz reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için kısa süredense daha uzun beklemenin gerektiğini göstermektedir.

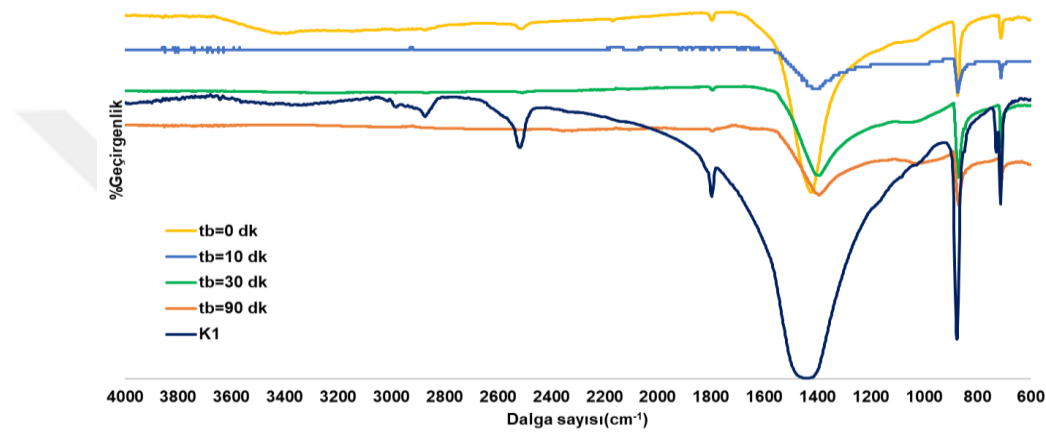
Uzun süreli beklemeli piroliz koklarının karakterizasyonu

Uzun süreli beklemenin piroliz koku üzerindeki etkisini gözlemlemek için SEM görüntüleri çekilmiş ve Şekil 4.50’de sunulmuştur. 90 dakika bekleme sonunda piroliz kokunun yüzeyi 30 dakika beklemeli piroliz kokundan oldukça farklıdır. Uzun beklemenin etkisi ile kok yüzeyinde daha büyük çaplı gözenekler oluşmuştur. Fakat bazı bölgelerde kokların sinterlenerek oluşan gözeneklerin dolmasına ve kok yapısında kümeli bir yapının gözlenmesine sebep olmuştur (Şekil 4.50). Diğer göze çarpan bir bulgu ise 30 dakika beklemeli piroliz kokunda lifli yapıların 90 dakika piroliz kokuna nazaran daha fazla gözlenmesidir. Uzun bekleme süresi ile bu yapılar ortadan kaybolmuştur. Bu durum daha uzun süre beklemeyle OP yapısındaki hemiselüloz ve selüloz yapılarının K1 etkisiyle daha fazla bozunmasına dayandırılabilir. Genel olarak beklemeli ve bekleme-siz piroliz kokları kıyaslandığında ise bekleme-siz piroliz koklarının yüzey morfolojisinin beklemeli piroliz koklarından oldukça farklı olduğu, beklemeyle beraber piroliz koklarında gözenekliliğin arttığı, bekleme süresinin çok uzatıldığı durumda ise koklarda sinterlenme meydana geldiği vurgulanabilir.



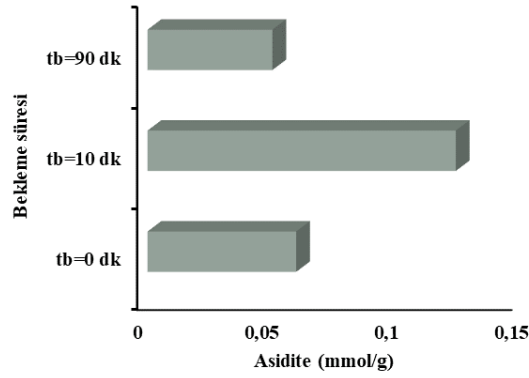
Şekil 4.50. Uzun bekleme süresinin piroliz koku yüzey morfolojisi üzerindeki etkisinin kıyaslanması

500°C sıcaklıkta, %10K1 dozunda uzun beklemenin piroliz kokundaki organik yapılarıdaki etkisini kıyaslamak için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.51’de sunulmuştur. FTIR spektrumlarında görülen 712 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , $1423\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$, 1796 cm^{-1} ve 2516 cm^{-1} ’deki bantlar katalizördeki karbonata ait bantlardır. Tüm bekleme sürelerinde piroliz koklarında bu bantlar gözlenmiştir. Genel olarak bekleme sürelerinin piroliz koklarının FTIR grafiği değerlendirildiğinde, koklarda katalizöre ait bantların mevcut olduğu ve uzun bekleme sürelerinde de elde edilen kokların yapısında önceki bölümlerdeki sonuçlara benzer olarak K1 olduğu vurgulanabilir.



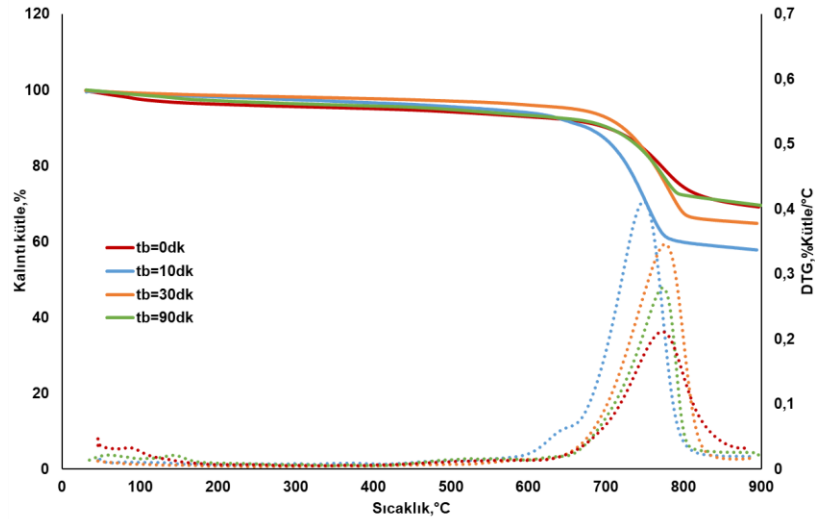
Şekil 4.51. Uzun bekleme süresinin piroliz koku FTIR spektrumu üzerindeki etkisinin kıyaslanması

Piroliz sonrası kısa ve uzun süreli bekleme sürelerinin piroliz koklarının yüzey asitlik değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.52’de kıyaslanmıştır. Piroliz sonrası reaktörün hedef sıcaklıkta uzun süreli bekletilmesi piroliz kokunun asiditesini 10dk bekleme süresine kıyasla azaltmıştır ve bekleme süresiz piroliz koşulunda elde edilen asidite değerine yakın bir değer elde edilmiştir. Piroliz kokunun yüzey fonksiyonel grupları yüzey asitlik değerini etkilemektedir. Karboksilik ve fenolik gruplar koktaki asitliğinin artmasına sebep olurken, karbonil grupları baz değerini arttırmaktadır. Bekleme süresiyle beraber asidite değerinde sistematik bir değişimin gözlenmemesinde ise OP’nin heterojen yapısının etkili olduğu vurgulanabilir.



Şekil 4.52. Uzun bekleme süresinin piroliz kokunun yüzey asitliği üzerindeki etkisinin kıyaslanması

OP'nin %10K1 dozu ve 500°C piroliz sıcaklığında piroliz sonrası farklı bekleme süreleri ile elde edilen piroliz koklarının termal dayanım grafikleri Şekil 4.53'te, bu grafiklerden faydalanılarak oluşturulan termal dayanım değerleri ise Çizelge 4.18'de sunulmuştur. Bekleme ile birlikte kokların termal dayanım değerlerinde farklılıklar gözlenmektedir. Kokların TGA analizinde 900°C sonunda elde edilen kalıntı yüzdeleri birbirine yakın değerler olmasına rağmen; BBS, İBS, T₅ ve T₁₀ bozunma sıcaklıkları arasında belirgin farklılıklar mevcuttur. DTG grafiğinde de açıkça görüldüğü gibi bekleme süresinin 10 dakikadan 30 ve 90 dakikaya çıkarılmasıyla beraber bozunmanın en yüksek oranda gözlendiği sıcaklık değerinde de ötelenme meydana gelmiştir (Şekil 4.53). İBS değerleri de beklemesiz piroliz kokuna kıyasla beklemeli piroliz koklarında daha düşüktür ve en düşük İBS değeri piroliz sonrası 10 dakika bekleme ile elde edilmiştir (Çizelge 4.18). BBS değeri piroliz sonrası bekleme ile birlikte artış göstermiştir (Çizelge 4.18). Sonuç olarak piroliz sonrası reaktörün hedef sıcaklıkta uzun süreli bekletilmesi kokların termal dayanımının az bir oranda azalmasına sebep olmuştur. En düşük termal dayanım 10 dakika bekleme sonucunda elde edilen piroliz koklarında gözlenmiştir. Bu sonuçları kokların FTIR grafikleri de destekler niteliktedir. FTIR grafiğinde de K1 katalizörüne ait piklerde en düşük pik şiddeti 10 dakika beklemeli pirolizde gözlenmiştir (Şekil 4.51).



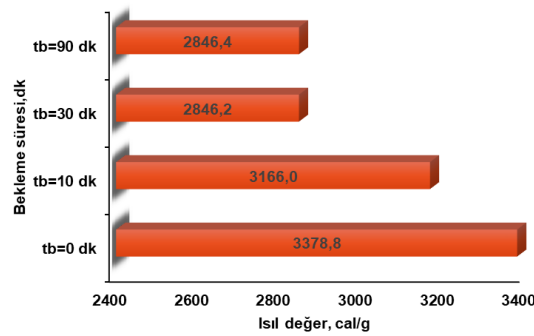
Şekil 4.53. OP+K1 beklemesiz ve 10, 30 ve 90 dakika beklemeli piroliz koklarının TGA-DTG eğrilerinin kıyaslanması

Çizelge 4.18. Uzun bekleme süresinin piroliz koku termal dayanım değeri üzerindeki etkisinin kıyaslanması

Numune	Bekleme süresi	Termal dayanım değerleri					900°C'da kalıntı (%)
		BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	
%10K1 dozu, 500°C piroliz sıcaklığı	tb=0dk	132,0	625,0	407,6	701,4	-	69,1
	tb=10dk	252,0	567,0	541,4	676,4	-	57,8
	tb=30dk	225,0	614,0	658,2	721,7	-	64,8
	tb=90dk	153,0	618,0	487,4	703,7	-	69,5

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

OP'nin %10K1 dozu ve 500°C piroliz sıcaklığında piroliz sonrası farklı bekleme süreleri ile elde edilen piroliz koklarının ısıl değerleri Şekil 4.54'te sunulmuştur. Piroliz sonrası kısa süreli bekleme ile beraber ısıl değerde düşüş gözlenmiştir fakat bekleme süresinin artırılması ısıl değeri değiştirmemiştir.



Şekil 4.54. OP+K1 beklemesiz ve 10-30-90 dakika beklemeli piroliz koklarının ısıl değerlerinin kıyaslanması

Uzun süreli beklemeli piroliz yağlarının ve gazlarının karakterizasyonu

Şekil 4.55'te OP'nin %10K1 dozu ve 500°C piroliz sıcaklığında beklemesiz ve 10-30-90 dakika bekleme koşullarında elde edilen piroliz yağlarının GC-MS analizinde alanı %0,5'ten büyük olan organik bileşiklerinin dağılımı sunulmuştur. Çizelge 4.19'da ise bu grafiğe göre alan yüzdesi yüksek olan bileşikler üzerinde piroliz sonrası uzun süreli beklemenin etkisi kıyaslanmıştır. Kısa süreli bekleme pirolize benzer şekilde 90 dakika bekleme piroliz yağının organik bileşik çeşitliliği beklemesiz pirolize kıyasla azalma göstermiştir (Şekil 4.55).

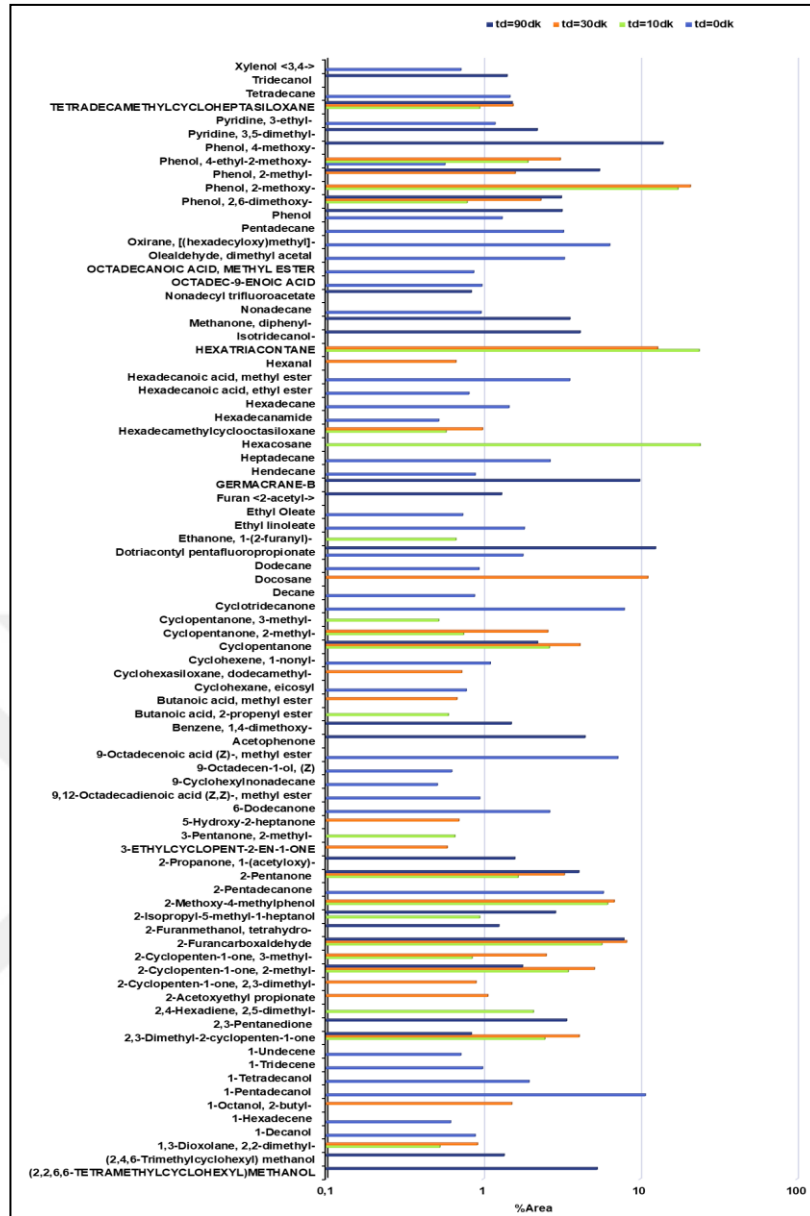
Hem kısa hem de uzun bekleme piroliz yağları beklemesiz piroliz yağlarıyla kıyaslandığında ilk göze çarpan bulgu fenol ve furan gruplarının (Phenol, 2,6-dimethoxy, Phenol, 2-methoxy-,Phenol, 4-methoxy, Furan 2-acetyl gibi) beklemesiz pirolize kıyasla daha fazla, alkan ve alken gibi organik bileşiklerin ise daha az gözlenmesidir (Şekil 4.55,Çizelge 4.19). Dahası, kısa ve uzun süreli bekleme piroliz yağlarında bulunan organik bileşikler beklemesiz pirolize kıyasla çoğunlukla karbon sayısı yüksek ve halkalı yapıya sahip bileşiklerdir. Bu durum bekleme pirolizde beklemesiz pirolize kıyasla OP yapısındaki ligninin ikincil piroliz reaksiyonları ile daha fazla parçalanmasına ve methoxyphenol türevi halkalı organik bileşiklerin daha fazla üretilmesine dayandırılabilir (Şekil 4.34). Bunun yanı sıra, özellikle uzun bekleme piroliz yağlarında kısa süreli ve beklemesiz pirolize kıyasla “azaarenes (Pyridine grupları) ve siloksan” gibi kompleks organik bileşik gruplarının daha fazla pik alan yüzdesine sahip olduğu vurgulanabilir.

Azaarenes grupları yapısında azot içeren aromatik heterosiklik organik gruplardır ve yaygın kimyasal öneme sahiptir. Bu bileşikler farmasötiklerde, tarım kimyasallarında ve doğal ürünlerde belirgin bir şekilde bulunurlar (Best vd.,2014). Siloksanlar ise yapılarında silikon, oksijen ve alkan içeren uçucu ve kalıcı kompleks bileşiklerdir. Düşük yüzey gerilimleri, yüksek termal stabiliteleri ve yağlama özellikleri nedeniyle polisiloksanlar, ev ürünleri, inşaat malzemeleri, elektronik, enerji, ulaşım ve tekstil gibi birçok ürün ve uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Xiang vd.,2021). Dahası dünya çapında kullanım oranı oldukça yüksektir (örneğin; 2019 yılında, polisiloksanların küresel satışı 6,75 milyon ton olmuştur.) (Xiang vd.,2021). Sonuç olarak piroliz sonrası uzun süre bekleme piroliz yağlarında uzun zincirli ve kompleks yapıya sahip organik bileşiklerin artmasına sebep olurken, organik bileşik çeşitliliğini beklemesiz piroliz yağlarına kıyasla azaltmıştır.

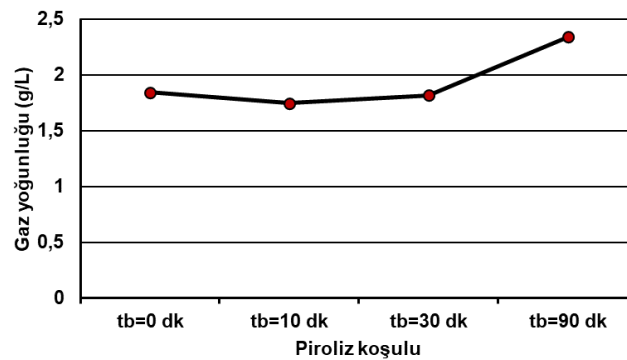
Çizelge 4.19. 500°C, %10K1 dozu beklemesiz ve uzun süreli beklemeli piroliz yağlarında bulunan organik bileşiklerin kıyaslanması(Yüksek oran: pik alanı 1-10 arasında değişen bileşikler)

Piroliz koşulu	Organik bileşikler
Sadece beklemesiz piroliz yağlarında oranı yüksek olan organik bileşikler	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 1-Pentadecanol ✓ 1-Tetradecanol ✓ 2-Pentadecanone ✓ 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester ✓ Cyclohexene, 1-nonyl ✓ Cyclotridecanone ✓ Ethyl linoleate ✓ Heptadecane ✓ Hexadecane ✓ Hexadecanoic acid, methyl ester ✓ Olealdehyde, dimethyl acetal ✓ Oxirane, [(hexadecyloxy)methyl] ✓ Pentadecane ✓ Tetradecane
Beklemesiz piroliz yağlarında gözlenmeyip beklemeli piroliz yağlarında oranı yüksek olan organik bileşikler	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one ✓ 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- ✓ 2-Furancarboxaldehyde ✓ Cyclopentanone ✓ Phenol, 2,6-dimethoxy- ✓ Tetradecamethylcycloheptasiloxane
Sadece kısa beklemeli piroliz yağlarında gözlenen yüksek orana sahip organik bileşikler	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- ✓ 2-Methoxy-4-methylphenol ✓ Cyclopentanone, 2-methyl- ✓ Hexatriacontane ✓ Phenol, 2-methoxy-
Sadece uzun beklemeli piroliz yağlarında gözlenen yüksek orana sahip organik bileşikler	<ul style="list-style-type: none"> ✓ (2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl)methanol ✓ (2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol ✓ 2,3-Pentanedione ✓ 2-Furanmethanol, tetrahydro- ✓ 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol ✓ 2-Propanone, 1-(acetyloxy)- ✓ Acetophenone ✓ Benzene, 1,4-dimethoxy- ✓ Dotriacontyl pentafluoropropionate ✓ Furan <2-acetyl-> ✓ GERMACRANE-B ✓ Isotridecanol- ✓ Methanone, diphenyl- ✓ Phenol, 4-methoxy- ✓ Pyridine, 3,5-dimethyl- ✓ Tridecanol

Piroliz sonrası 10, 30 ve 90dk beklemeli piroliz gazlarının yoğunlukları Şekil 4.56'da kıyaslanmıştır. Piroliz sonrası reaktörün hedef piroliz sıcaklığında uzun süreli bekletilmesi gaz yoğunluğunu arttırmıştır. Beklemesiz piroliz koşulunda gaz yoğunluğu 1,5-2 g/L aralığında iken, bu değer 90 dakika beklemeli piroliz koşulunda 2-2,5 g/L'ye yükselmiştir. Beklemeli piroliz yağlarında bulunan organik fraksiyonların çeşitliliğinin azalması ve beklemeli piroliz gazlarında gaz yoğunluğunun daha yüksek olması bir arada yorumlanacak olursa, beklemeli pirolizde beklemesiz pirolize kıyasla piroliz esnasında ortaya çıkan akışkan fazdaki bileşiklerin daha uçucu olabileceği ve bundan dolayı da yoğunlaşma yüzdelerinin daha düşük olabileceği sonucuna varılabilir. Uçuculuğu yüksek olan organik bileşikler daha zor yoğunlaşarak sıvı yakalama kapları yerine gazometrede toplanacaktır.



Şekil 4.55. OP'nin %10K1 dozu ve 500°C piroliz sıcaklığında beklemesiz ve 10-30-90 dakika beklemeli koşullarda elde edilen piroliz yağlarının GC-MS analizinde pik alanı %0,5'ten büyük olan organik bileşiklerinin dağılımı



Şekil 4.56. Piroliz sonrası farklı bekleme sürelerinin piroliz gaz yoğunluğu üzerindeki etkisinin kıyaslanması (Piroliz koşulu: 500°C, %10K1 dozu)

4.5. Plastik, Pirina, Mermer Çamurları ve Piroliz Kokları ile Kompozit Hazırlanması

Tezin amaç ve önem bölümünde belirtildiği üzere tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda esas amaç atık ve nihai ürünlerin ileri dönüşüm yaklaşımıyla değerlendirilme potansiyellerini ortaya koymaktır. Bu doğrultuda özünde atıkları sistemde daha uzun süre tutmayı hedefleyen endüstriyel simbiyoz anlayışı önem taşımaktadır. Atık durumuna dönüşmüş malzemeleri veya içeriğindeki bileşenlerini endüstriyel simbiyoz yaklaşımıyla kazanmak ve dahası ileri dönüşüm sağlamak için uygulanabilecek pek çok alternatif işlemden söz edilebilir. Önceki bölümlerde bulguları sunulan piroliz prosesi, katı ve akışkan ürünlerinin ayrı ayrı ileri dönüşüm potansiyeli ile bu konuda önemli alternatiflerden biridir. Çalışmanın önceki bölümlerinde OP+MÇ katalitik piroliz akışkan fazlarının (piroliz yağı ve gaz ürünler) detaylı bir şekilde karakteristik özellikleri sunulmuş ve bu ürünlerden nelerin kazanılabileceğinin araştırılması için literatüre veri birikimi sağlanmıştır. Tez kapsamında piroliz çalışmalarına ilaveten ikinci simbiyotik ileri dönüşüm yaklaşımı olarak OP, MÇ ve plastik malzemeleri birlikte değerlendirerek kompozit üretilebilirliği çalışılmıştır. PP matrisli ve MÇ, OP ve Piroliz Koku katkılı farklı özelliklere sahip kompozit ürünler üretilmiştir ve karakterize edilmiştir. Böylece piroliz katı son ürünü olan piroliz kokları da hibrit kompozit çalışmalarında denenerek bir simbiyotik çözüm daha denenmiştir. Sonuç olarak tez kapsamında piroliz sonrası elde edilen tüm nihai ürünlerin farklı amaç ve proseslerde ileri dönüşüm potansiyelleri değerlendirilmiş olup, çeşitli sektörel uygulamalarda kullanılabilmesi için farklı kombinasyonlar sunulmuştur.

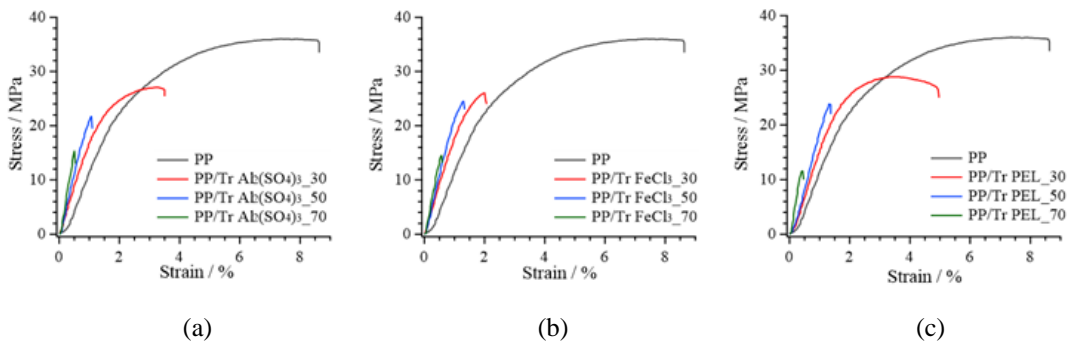
Kompozit çalışmalarında plastik malzeme polimerik yapıda olduğu için polimer baz olarak plastik kullanılmıştır. Sektörde yaygın olarak PP bazlı kompozitler kullanıldığı için tez kapsamında PP matris faz olarak kullanılmıştır. PP ile yapılan kompozitlerde kontrol numunesi yani referans numune ticari PP ile hazırlanan kompozittir. Yaklaşım olarak, önce kompozitlerin içerisine katılacak MÇ ve OP katkılarının dozlarının ve kompozit hazırlama koşullarının etkilerinin ortaya konulması ile çalışmaya başlanmıştır. PP'nin hem MÇ hem de OP atıklarla ayrı ayrı kompozit özelliklerinin çalışılmasının ardından üç atık tipinin ve seçilen koşullarda üretilen piroliz koklarının birleştiği hibrit kompozitler çalışılmıştır.

4.5.1. PP+MÇ_{traverten} kompozitleri

Mermer işleme atıksularından elde edilen ve çalışmada piroliz katalizleme özellikleri araştırıldığı için önceki bölümlerde ‘katalizör’ olarak adlandırılan mermer çamurları, bu bölümde polipropilen matrisli kompozit üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Traverten türü mermer işleme tesisi atıksularının üç farklı kimyasal ile fizikokimyasal arıtımından elde edilen MÇ’lerden %30, 50 ve 70 oranlarında karıştırılarak kompozitler hazırlanmıştır. Kompozit üretiminde çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanan her PP kompozit malzemeden sıcak presleme ile kompozit tabakalar elde edilip bunlardan test parçaları hazırlanmıştır (Şekil 4.57). Dambıl şeklinde kesilen numunelerin mekanik dayanım özellikleri için gerilme testi yapılarak çekme mukavemeti, uzama ve elastisite modülü verileri elde edilmiştir (Şekil 4.58 ve 4.59). Gerilme gerinim eğrilerinin altındaki alan tokluk değeri olarak tanımlanmaktadır. Üretilen kompozit numunelerde katkı malzemeleriyle birlikte grafiğin altında kalan alanın azaldığı ve en yüksek tokluk değerinin tek başına PP kompozite ait olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.58).

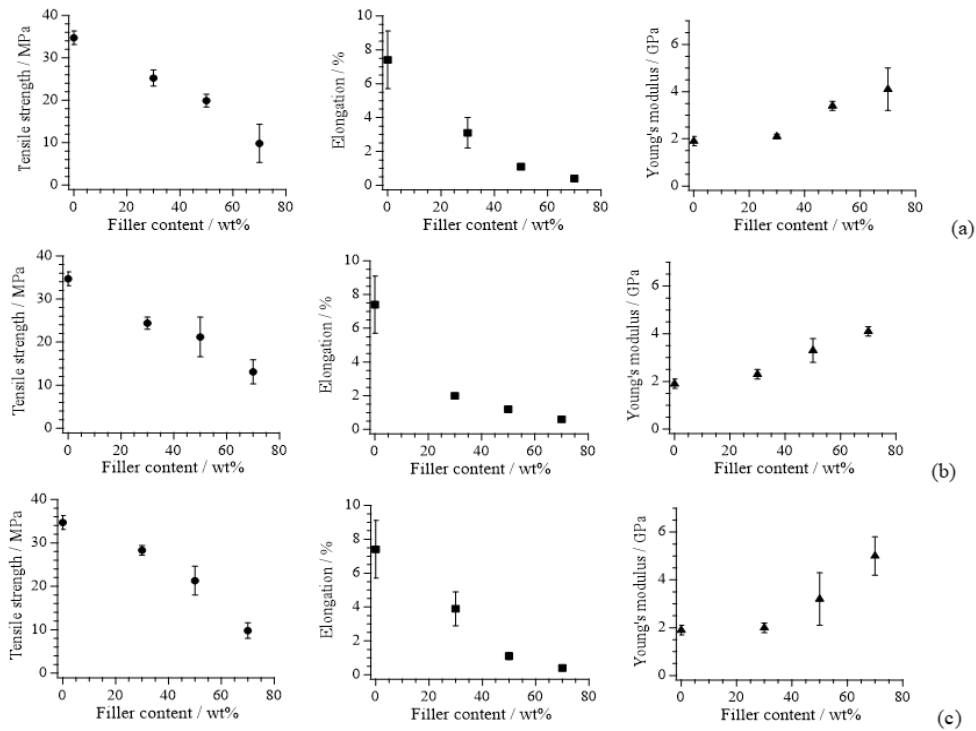


Şekil 4.57. PP ve MÇ_{traverten} ile hazırlanan kompozitlerin örnekleri



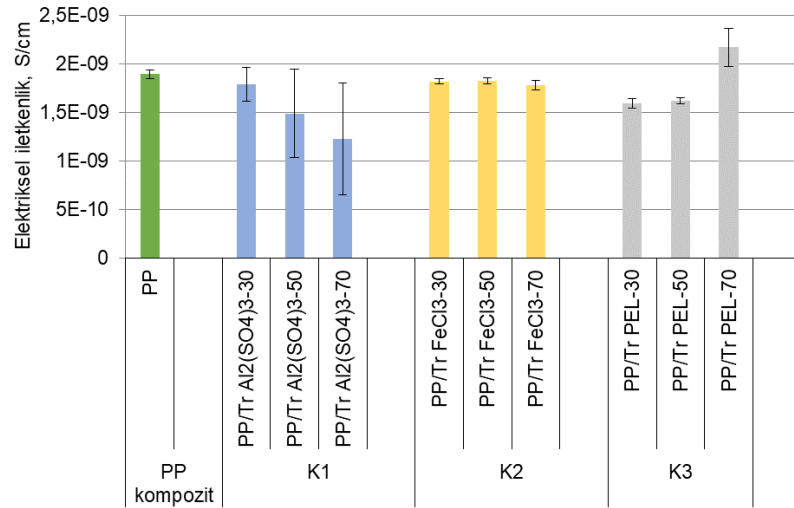
Şekil 4.58. PP + MÇ_{traverten} kompozitlerin (a) K1 (b) K2 (c) K3 kullanıldığında Gerilme-Gerinme diyagramları

PP ile $M\dot{C}_{traverten}$ katkılı hazırlanan kompozitlerin çekme testi sonucunda, $M\dot{C}_{traverten}$ içeriği arttıkça, gerilme mukavemeti ve uzama azalmıştır, elastisite modülü değerleri ise yükselmiştir. $M\dot{C}$ dozu miktarı arttıkça test parçası kırılma eğilimi artmıştır, bu da mermer tozu ile PP arasındaki ara yüz yapışmasının düşük olduğunu göstermiştir. Çalışmada K1, K2 ve K3 diye adlandırılan toz haldeki traverten bazlı mermer çamurları sırasıyla alum, $FeCl_3$ ve fabrikanın arıtma tesisinde PEL kullanılarak yapılan koagülasyon-flokülasyon işlemleri sonucunda elde edilen çamurlardır. Kompozit örneklerinin mekanik özellikleri anlamında, $M\dot{C}$ elde edilen arıtımda bu üç tür kimyasalın kullanımı arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. $M\dot{C}_{traverten}$ katkı miktarı artırıldığında, $M\dot{C}$ ile PP bazı arasındaki ara yüz yapışması zayıfladığından kırılma eğilimi artmaktadır. Ek olarak, içerik arttıkça hata artma eğilimi gösterdiğinden, PP ve $M\dot{C}$ taneleri arasındaki düşük uyumluluk gerilme dayanımları açısından bir sorundur. Genelde kompozit üretiminde bu gibi sorunlar için uyumlaştırıcı veya bağlayıcı ajan kimyasal kullanılmaktadır. Başlangıç aşamasından bu tercih edilmemiştir, çünkü öncelikle tüm karışımların mevcut durumunun ortaya konulması hedeflenmiştir. Daha sonra kompozit numunelerde katkı malzemesi ve matris faz arasındaki ara yüzey bağlanmasını kuvvetlendirmek amacıyla uyumlaştırıcı kimyasal denemeleri de yapılmıştır.



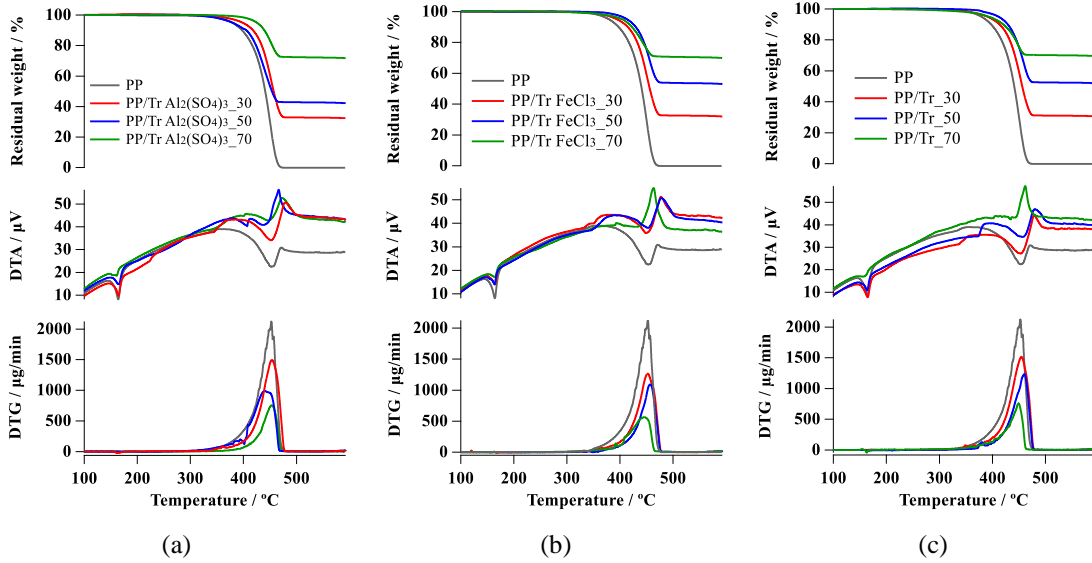
Şekil 4.59. PP+ $M\dot{C}_{traverten}$ kompozitlerin (a) K1 (b) K2 (c) K3 kullanıldığında mekanik özellikleri

Tek başına PP ve MÇ_{traverten} katkılı kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri Şekil 4.60'da kıyaslanmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümü kompozit yüzeyinde dört farklı noktadan üçer ölçümün ortalaması olarak alınmış ve her bir numune için bu dört değer ortalaması ve standart sapması grafiklere aktarılmıştır. MÇ dozunun artmasıyla iletkenlikteki değişim alum ve PEL ile artım çamurlarında gözlenmiştir. Demir klorür ile artım çamurlarının kompozit elektriksel iletkenliğini saf PP kompozite kıyasla bir miktar artırmış, ancak artan MÇ dozu ile bir etki gözlenmemiştir. Alum ile elde edilen MÇ dozu arttıkça kompozitin iletkenliği düşmüştür, ancak grafikte standart sapmalara göre yerleştirilen hata çubuklarından aslında %70 MÇ-alum içeren numunenin de diğerlerine yakın iletkenliğe sahip olabileceği görülmektedir. PEL çamurlarında ise durum tam tersidir. Bütün kompozitlerin elektriksel iletkenlik seviyeleri $2 \cdot 10^{-9}$ S/cm aralığındadır ki bu da kompozitlerin yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir (Şekil 4.60).

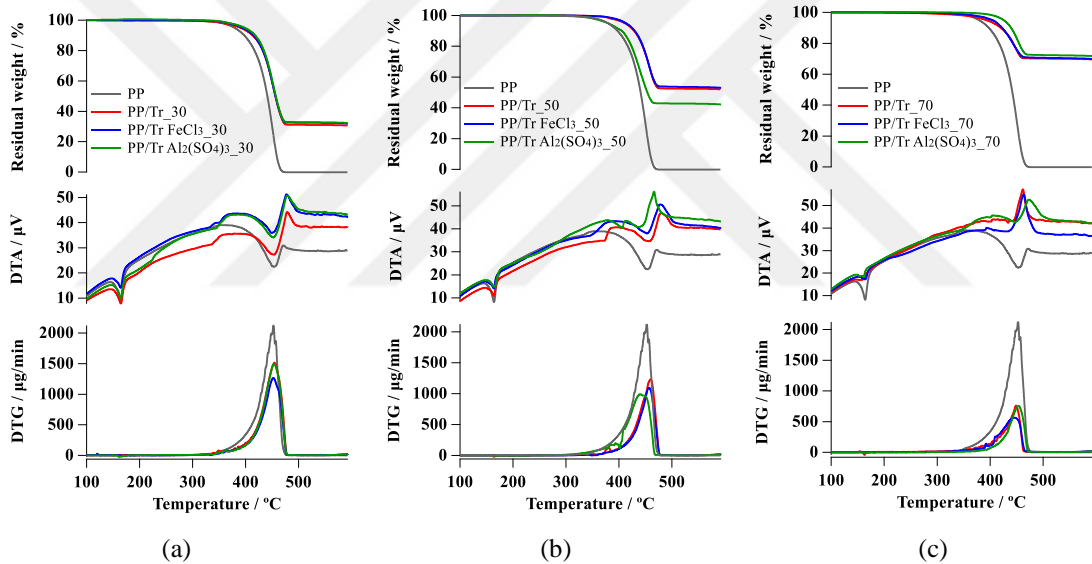


Şekil 4.60. PP + MÇ_{traverten} kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

Kompozitlerin termal özellikleri TGA ile incelenmiştir. Eklenen MÇ dozunun termal özellikler üzerine etkileri Şekil 4.61'de, MÇ_{traverten} türünün termal özellikler üzerine etkileri Şekil 4.62'de sunulmuştur.



Şekil 4.61. a) K1 (b) K2 (c) K3 için MÇ_{traverten} dozunun kompozit termal özellikleri üzerine etkileri



Şekil 4.62. (a) %30 (b) %50 (c) %70 dozda MÇ_{traverten} türünün kompozit termal özellikleri üzerine etkileri

PP'nin kendisinin ve ağırlıkça farklı dozlarda MÇ (K1, K2, K3) içeren PP kompozit malzemenin termal ayrışma davranışı TGA ile incelenmiştir (Şekil 4.61). DTA eğrilerinden kompozitlerin endotermik oldukları görülmektedir. Sonuçlardan K1, K2, K3 eklenmesinin PP kompozitin ısıl direnci açısından birbirine yakın sonuçlar verdiği ve her üç MÇ_{traverten} malzemede de termal bozunma sıcaklığının birbirinden küçük farklarla saf PP kompozite kıyasla yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 4.61 (a), (b), (c)). Mermer tozunun eklenmesi, PP'nin termal bozunma başlangıç sıcaklığını arttırmıştır. Spesifik olarak, PP'nin 397°C olan %10'luk termal ayrışma sıcaklığının yaklaşık 30°C daha yükselerek 429°C olduğu bulunmuştur. Ağırlıkça MÇ_{traverten} dozu

artıkça PP kompozit malzemenin termal ayrışma başlangıç sıcaklığının saf PP kompozitinin değerine kıyasla yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca, alum koagülant kullanılarak üretilmiş olan traverten işleme atıksuyu MÇ %70 dozda kullanılarak elde edilen PP kompoziti en yüksek ısı direnci göstermiştir (Şekil 4.62 (c)). %10 termal ayrışma sıcaklıkları 440°C'ye kadar yükselmiştir. Sonuçta MÇ_{traverten}'lerin hangi koagülant/flokülantla elde edilirse edilsin PP kompozitine katıldığında malzemenin ısı direncini geliştirdiği ve bu yüzden PP'ye ısı direnci kazandırmak için bir katkı maddesi olabileceği belirlenmiştir. Mermer işleme atıksuyundan koagülant olarak alum kullanılarak üretilen K1 numunesiyle elde edilen kompozitler düzenliliğe sahiptir ve doz arttıkça termal bozunma başlangıç sıcaklığı artmaktadır. Öte yandan, kompozit örnekleri üzerindeki şekilsel gözlemlerden mermer tozunun PP reçine içindeki dağılılabirliğinin etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple homojen dağılım sağlayacak modifikasyonlar üzerinde çalışılmıştır.

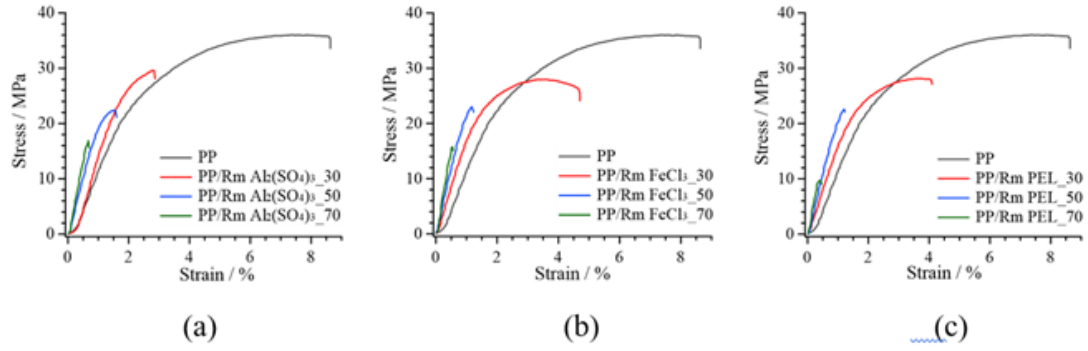
Özetle PP kompozit içerisinde traverten işleme atıksuyundan üretilen K1, K2 ve K3 kodlu MÇ'lerin kullanımının kompozitin mekanik dayanımını düşürdüğü, ancak termal dayanımını arttırdığı belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlik açısından ise MÇ dozunun artmasıyla beraber alum ve PEL ile arıtım çamurlarında değişim gözlenirken, demir klorür ile arıtım çamurlarının artan dozu ile bir etki gözlenmemiştir.

4.5.2. PP+MÇ_{beyazmermer} kompozitleri

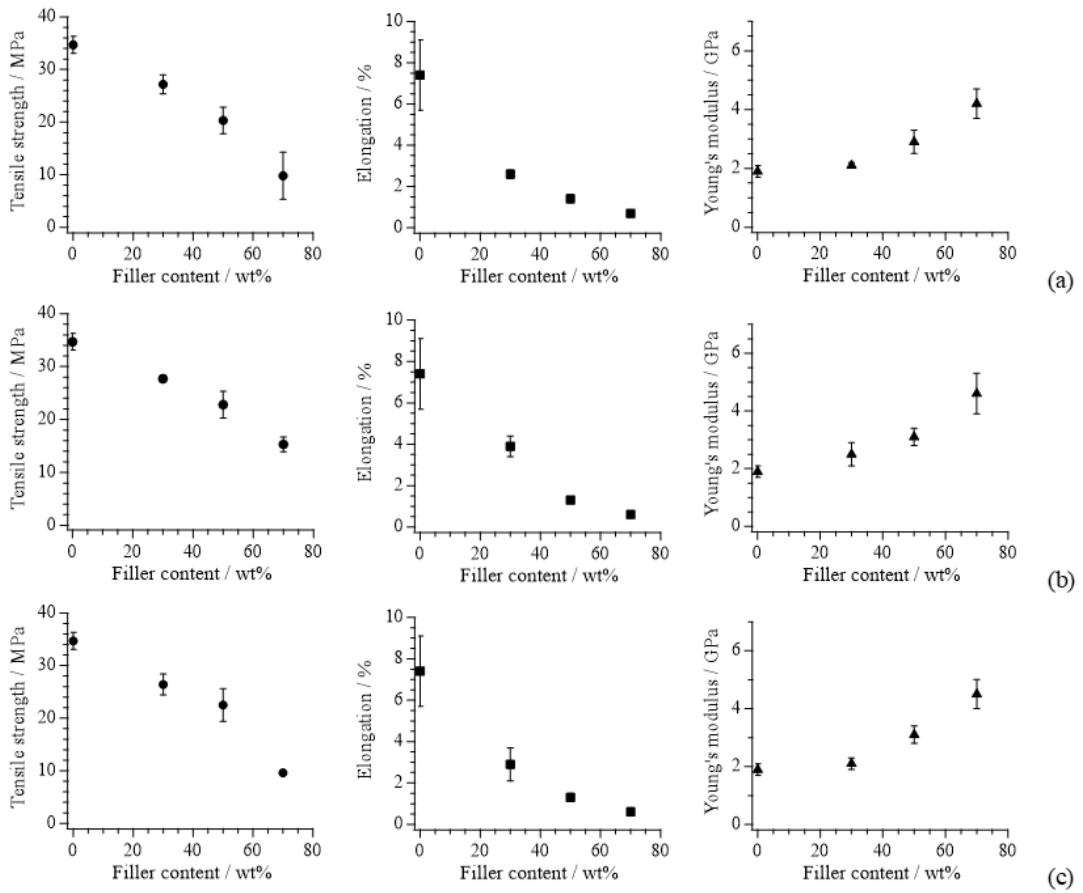
K4, K5 ve K6 kodlu malzemeler beyaz mermer mermer işleme atıksularına sırasıyla alum, FeCl₃ ve fabrikanın arıtma tesisinde PEL kullanılarak yapılan koagülasyon-flokülasyon işlemlerinin uygulanması sonucunda elde edilen mermer çamurlardır. K4, K5 ve K6 kullanılarak elde edilen kompozit numunelerinin (Şekil 4.63) gerilme diyagramları ve mekanik dayanımları Şekil 4.64 ve 4.65'te sunulmuştur.



Şekil 4.63. PP+MÇ_{beyazmermer} kompozitleri



Şekil 4.64. PP+MÇ_{beyazmermer} kompozitlerin (a) K4 (b) K5 (c) K6 kullanıldığında Gerilme-Gerinme diyagramları

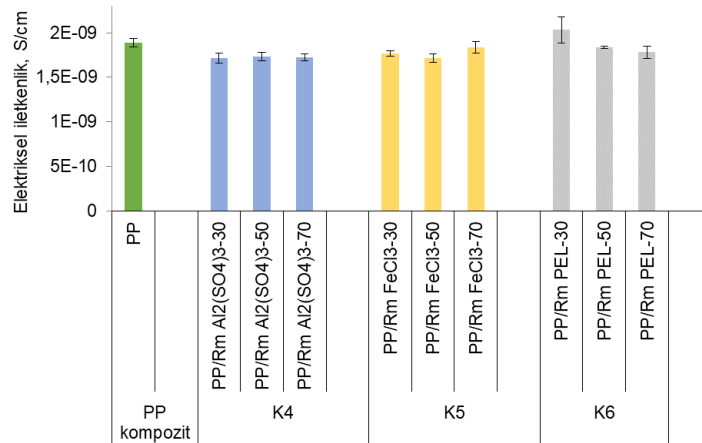


Şekil 4.65. PP+MÇ_{beyazmermer} kompozitlerin (a) K4 (b) K5 (c) K6 kullanıldığında mekanik özellikleri

Traverten işleme atıksuyu arıtma çamurlarına benzer şekilde, beyaz mermer çamurları için de PP matrisli kompozitlerde K4, K5 ve K6 miktarları arttıkça kompozit malzemenin çekme dayanımı, tokluk değeri ve çekmede uzama yüzdesi azalmış, elastisite modülü ise artmıştır (Şekil 4.64). Her üç MÇ türü için de, %30 MÇ dozunda elde edilen kompozit materyaller, PP'nin tek başına kompozitinin gerilme diyagramına

biraz daha benzer olup, plastik (elastik) materyaller için olan bükülme noktasını geçebilmişlerdir, fakat MÇ dozunun artmasıyla MÇ ile PP reçine arasındaki ara yüzey yapışması zayıfladığından dolayı kompozitler çok daha kırılğan hale gelmiştir (Şekil 4.65). Mekanik özelliklerin değişimi anlamında, K4, K5 ve K6 arasında çok ciddi bir fark gözlenmemiş olup, en yüksek çekme dayanımı değeri K4'ün %30 oranda PP matrisli kompozitlerde katkı malzemesi olarak kullanıldığı durumda gözlenmiştir (Şekil 4.64).

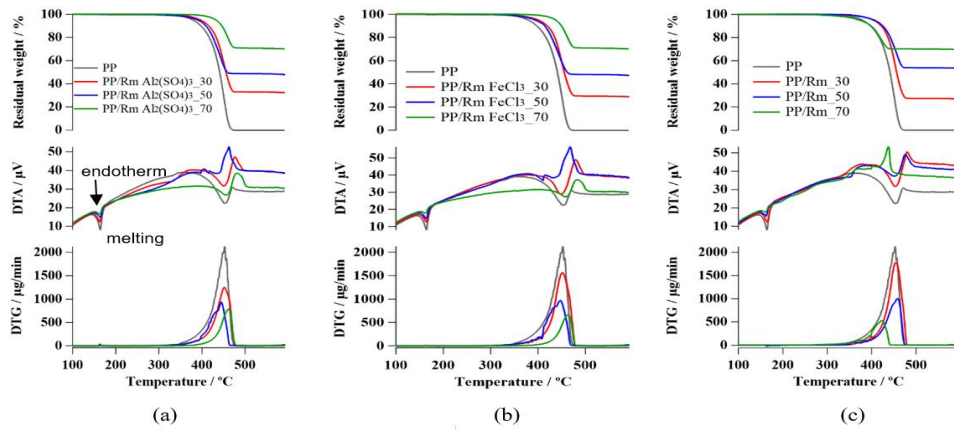
Tek başına PP ve MÇ_{beyazmermer} katkıli kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri Şekil 4.66'de kıyaslanmıştır. MÇ türünün veya dozunun kompozit elektriksel iletkenliğini saf PP kompozite kıyasla değiştirmedığı görülmüştür. Bütün kompozitlerin ortalama elektriksel iletkenlik seviyeleri $2 \cdot 10^{-9}$ S/cm civarındadır ki bu da kompozitlerin MÇ_{traverten} kompozitler gibi yalıtkan özellikte olduğunu göstermektedir (Şekil 4.66). Polimer bazlı kompozitlerin tüm MÇ türleri için yukarıdaki bulgularda katkı ile bağlanmanın zayıflığı sebebiyle mekanik dayanımlarında düşüş olduğu yorumlanmıştır. Aslında elektriksel iletkenlikte değişimin olmaması da yapıya yerleşme (percolation) yeterince olmadığı için polimer bazın devamlılığını korumasıyla ilişkilendirilebilmektedir.



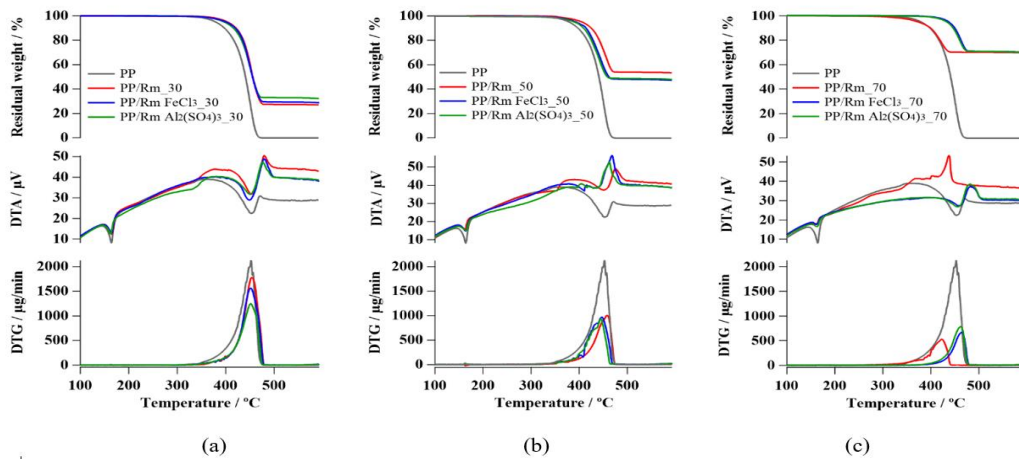
Şekil 4.66. PP+MÇ_{beyazmermer} kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

Elde edilen kompozitlerin termal özellikleri TGA ile incelenmiş olup, MÇ dozunun ve MÇ türünün kompozitlerdeki termal özellikler üzerindeki etkileri sırasıyla Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'de gösterilmiştir. Bütün MÇ türleri PP matrisli kompozitlerde katkı malzemesi olarak kullanıldıklarında saf PP kompozite kıyasla termal bozunma başlangıç sıcaklığını arttırmış ve MÇ dozu arttıkça bozunma için gerekli olan başlangıç

sıcaklık değeri ötelenmiştir (Şekil 4.67). Kompozit malzemelerin TG analizindeki 600°C sonundaki kütlece yüzdeleri kıyaslandığında beyaz mermer mermer işleme atıksuyunun arıtımında kullanılan koagülanta ve flokülanta göre çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek ısıl dayanım %70 K4 ve K5 dozlarında gözlenmiş olup, kütlece %70,05'ı bozunmamıştır (Şekil 4.67). PP-TR kompozit numunelerine benzer şekilde, beyaz mermer atıksuyundan elde edilen numunelerin kullanıldığı kompozit malzemelerin de DTA eğrilerinden endotermik olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.67 ve Şekil 4.68). PP plastiğinin maksimum bozunma sıcaklığı olan 456°C derece civarlarında PP matrisli kompozitlerde de DTA grafiklerinde endotermik bir bozunma gerçekleşmiştir (Şekil 4.67). Sonuç olarak, PP-TR kompozit numunelerine benzer şekilde K4, K5 ve K6'nın da PP matrisli kompozitlerde katkı maddesi olarak kullanıldıklarında, malzemenin mekanik dayanımını azalttığı fakat termal dayanımını arttırdığı elektriksel iletkenliği ise değiştirmedığı ifade edilebilir.



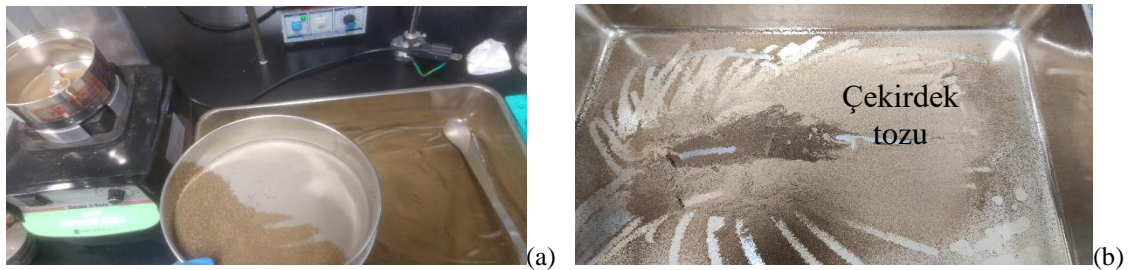
Şekil 4.67. (a) K4 (b) K5 (c) K6 için $MC_{beyazmermer}$ dozunun kompozit termal özellikleri üzerine etkileri



Şekil 4.68. (a)%30 (b)%50 (c)%70 dozda $MC_{beyazmermer}$ türünün kompozit termal özellikleri üzerine etkileri

4.5.3. PP+OP kompozitleri

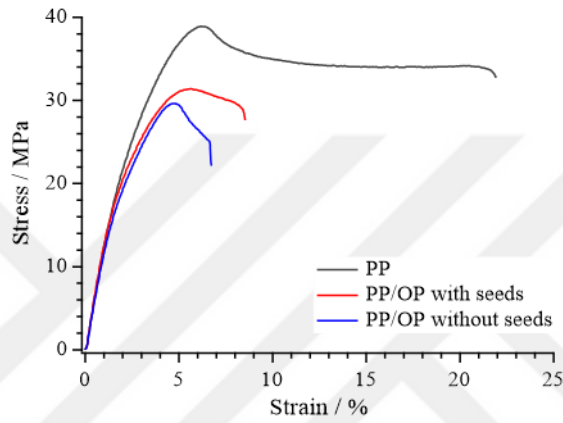
PP matrisli kompozitlerde mermer çamurlarından sonra katkı maddesi olarak ham pirina (OP) da çalışma kapsamında denenmiştir. OP MÇ katkı maddesine göre karakteristik özellikler bakımından daha farklı bir yapıdadır. OP zeytinyağı üretim sürecinin katı atığı olduğu için yapısında genellikle zeytin çekirdekleri, zeytin kabuğu, su, zeytin meyve eti ve yağdan oluşur. OP'nin yapısındaki bu bileşenler kompozit üretiminde homojen karışmayı ve dağılımı etkileyeceği için, kompozit üretim aşamasından önce bu lignoselülozik biyokütleyle bazı ön işlemler gerekmektedir. Bu sebeple, çalışma kapsamında OP numuneleri önce kurutulmuş, sonra öğütücü yardımıyla içerisindeki çekirdeklerin boyutları iyice küçülünceye kadar öğütülmüştür (Şekil 4.69 (a)). Daha sonra 250 mikronluk elek yardımıyla öğütülen OP iyice elenerek, tam öğütülmemiş olan OP çekirdekleri ayrılmış ve bu çekirdekler tekrar öğütücü yardımıyla öğütme işleminden geçirilmiştir. (Şekil 4.69 (b)). OP'nin meyve eti kısmı ve çekirdek kısmı arasında oldukça belirgin bir renk farkı mevcuttur ve Şekil 4.69(b)'de de görüldüğü üzere elek üzerinde kalan OP çekirdeklerinin tekrar öğütülmesinden elde edilen OP tozu oldukça açık bir renktir. Çalışma kapsamında PP-OP kompozitleri denemelerinde, OP'nin içerisinde bulunan çekirdeklerin kompozitin mekanik özellikleri etkisini gözlemlemek için, kurutulan OP elenerek çekirdekleri ayrılmış ve hem çekirdekli hem de çekirdeksiz OP numuneleri PP matrisli kompozit üretiminde katkı malzemesi olarak denenmiştir. PP-OP ekstrakte numuneleri çift vidalı ekstruder sisteminde üretilmiş olup (Şekil 4.70 (a)), daha sonra bu numunelerden sıcak presleme ile kompozit tabakalar elde edilip bunlardan dambıl şeklindeki test parçaları hazırlanmıştır (Şekil 4.70 (b)). Elde edilen dambıl şeklindeki PP-OP kompozit numunelerinin çekme basma testi ile elde edilen gerilme diyagramları ve mekanik özellikleri Şekil 4.71 ve 4.72'de sunulmaktadır.



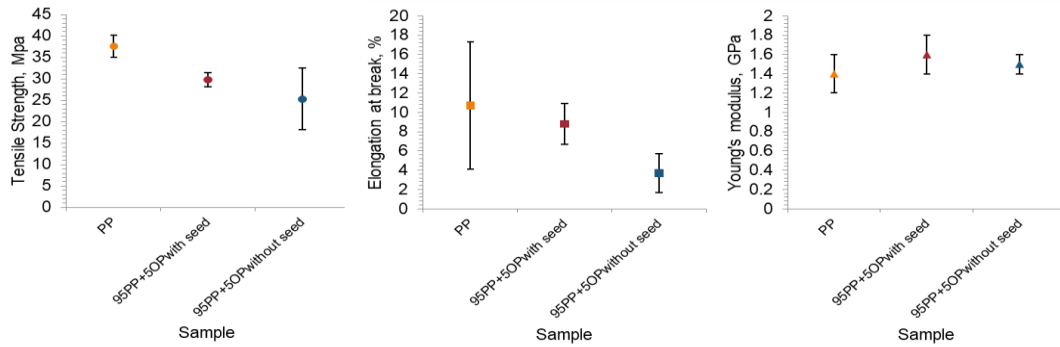
Şekil 4.69. (a) OP'nin öğütülmesi sırasında tam parçalanamayan çekirdeklerin ayrılması, (b) Öğütülemeyen OP çekirdeklerinin ikinci kez öğütülmesi



Şekil 4.70. (a) PP+OP (çekirdekli ve çekirdeksiz) ekstrakte kompozit numuneleri (b) Dambıl şeklindeki PP+OP kompozit numuneleri



Şekil 4.71. PP+OP kompozit numunelerinde OP atığı çekirdeklerinin gerilme diyagramı üzerindeki etkisi

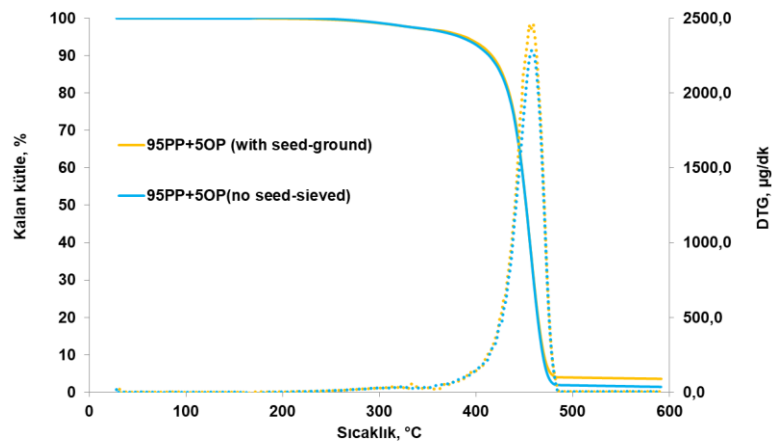


Şekil 4.72. PP+OP kompozitlerde çekirdekli/çekirdeksiz OP'nin katkı maddesi olarak kompozit malzemenin mekanik özelliklerine etkisi

PP-OP kompozit üretiminde OP'nin çekirdek kısmının kompozit malzemenin özellikleri üzerindeki etkisinin gözlenebilmesi için, ağırlıkça %5 oranında çekirdekli ve çekirdeksiz OP kullanılarak kompozit numuneleri üretilmiştir. Görüldüğü üzere, çekirdeksiz OP çekirdekli OP'ye kıyasla daha düşük çekme dayanımına ve tokluk değerine sahiptir (Şekil 4.71 ve Şekil 4.72). Dahası, OP içerisindeki çekirdeklerin

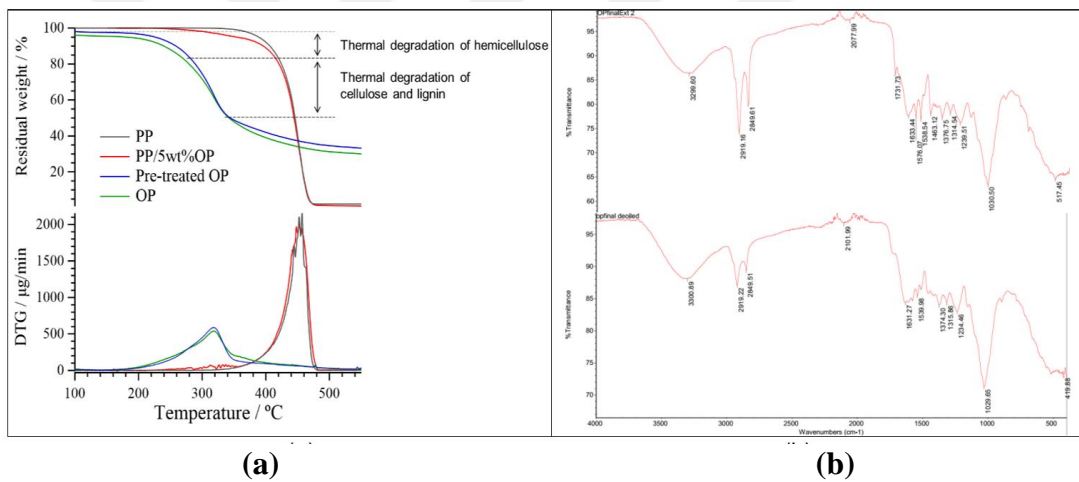
kompozitin kopma süresini biraz daha arttırdığı ve kompoziti kırılmaya daha dayanıklı hale getirdiği görülmektedir (Şekil 4.71). PP-MÇ_{traverten} ve PP- MÇ_{beyazmermer} kompozitlerinde kullanılan ticari PP tükendiği için PP-OP kompozit çalışmalarında yeni satın alınan ticari PP ile çalışılmıştır. Bu sebeple de, sadece PP kullanılarak yapılan kompozit malzemelerin de çekme diyagramı ve mekanik özellikleri yeniden incelenmiştir ve bu değerler Şekil 4.72’de gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, tek başına PP’den üretilmiş olan kompozit numunesinin çekme dayanımı, çekmede uzama ve elastisite modülü değeri çok az da olsa bir önceki kısımda elde edilen değerlerden farklılık göstermektedir (Şekil 4.71 ve 4.72).

OP çekirdeklerinin üretilen kompozit numunelerin termal özellikleri üzerindeki etkileri Şekil 4.73’te gösterilmiştir. Kompozit numunelerdeki OP yüzdesi çok düşük olduğu için (%95PP-%5OP), TG grafiğinde çekirdekli ve çekirdeksiz OP kullanılarak elde edilen kompozit numunelerde çok ciddi bir fark gözlenmemesine rağmen, OP içerisindeki çekirdeklerin termal dayanımı biraz da olsa arttırdığı görülmektedir. Bu sebeplerle, çalışmanın devamında üretilecek olan PP+OP kompozit numuneleri, OP atığının çekirdekleri ayrılmadan katkı malzemesi olarak kullanılmasıyla üretilmiştir. Bu bulgu çalışmanın diğer aşamaları için büyük önem taşımaktadır. OP atığının özünde zaten çekirdek kısmı bulunduğu için kompozit çalışmalarında bu çekirdeklerin OP atığından ayrılmadan kullanılabilir olması gerçek ölçekteki kompozit üretim uygulamalarına enerji, işgücü ve zaman tüketimi açısından olumlu bir şekilde katkı sağlayacaktır.



Şekil 4.73. Ticari PP+OP kompozit numunelerinde OP atığı çekirdeklerinin termal özellik üzerindeki etkisi

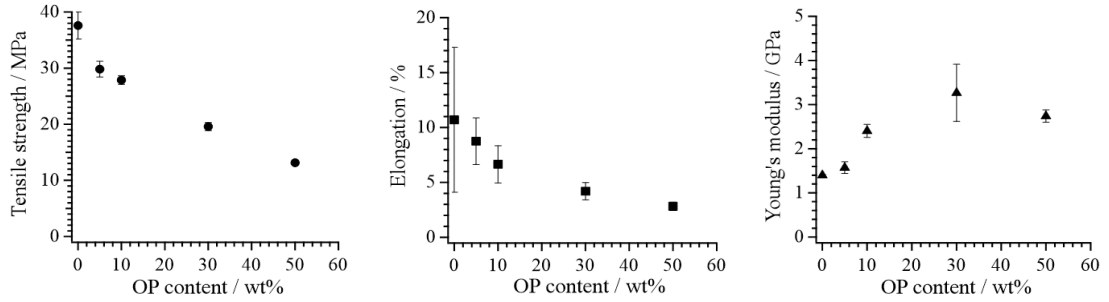
Farklı oranlarda OP kullanarak PP matrisli kompozit üretimine geçmeden önce çalışma kapsamında denenen bir diğer ön işlem OP'nin n-hekzan kullanımı ile yağının ayrılmasıdır. Kompozit üretiminde en önemli faktörlerden birisi matrisin ve katkı malzemesinin ara yüzey bağının olabildiğince güçlendirilmesidir. Bu doğrultuda da OP'nin yağının uzaklaştırılmasının karakteristik özellik üzerinde etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. OP, n-hekzan ile karıştırılarak içerisindeki yağ uzaklaştırılmıştır. Hekzan ile ön işlem uygulanmış OP ve ön işlem uygulanmamış OP'nin termal davranışları ve kimyasal yapısı Şekil 4.74'te karşılaştırılmıştır. Görüldüğü üzere, OP'ye ön işlem uygulamak termal davranış açısından bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bundan dolayı da OP'nin daha önceki kısımlarda da anlatılan öğütme işlemi dışında herhangi bir ön işlem uygulanmadan PP matrisli kompozit üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmasına karar verilmiştir.



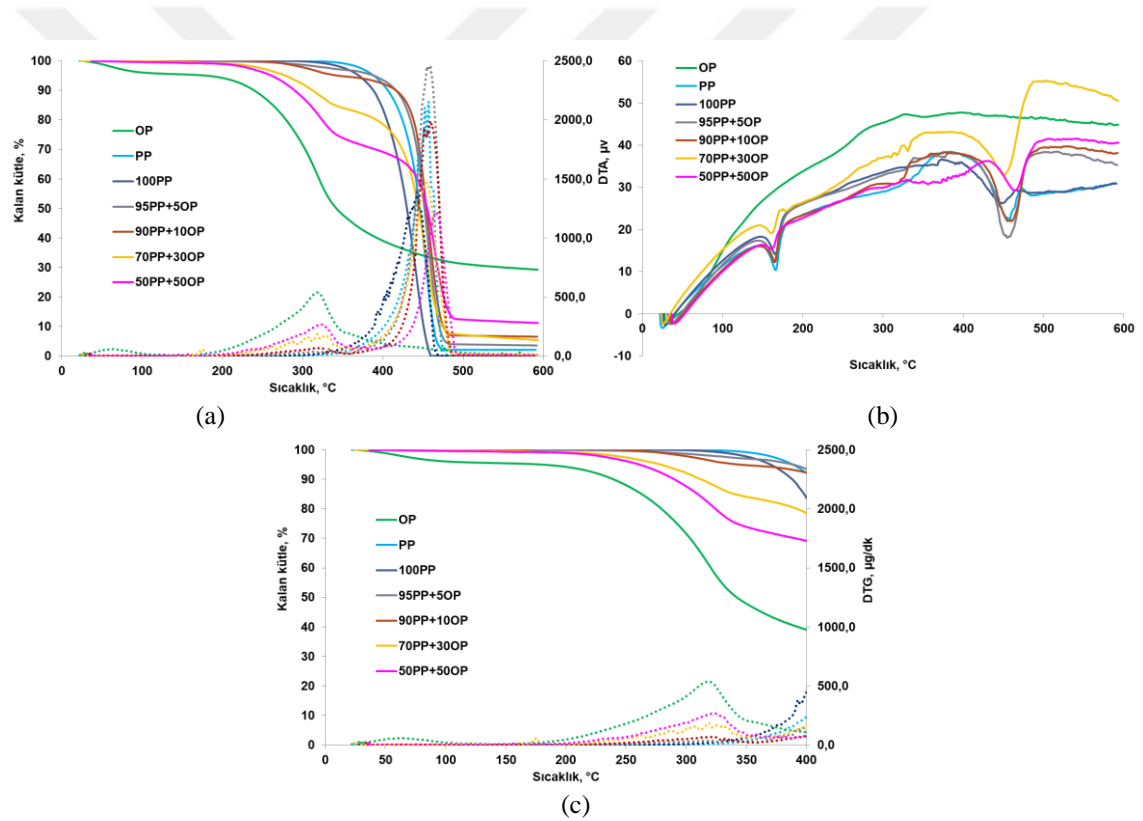
Şekil 4.74. Ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış OP numunelerinin (a) termal davranışlarının (b) FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

Çalışma kapsamında öğütülmüş OP numunesi %5, %10, %30 ve %50 oranlarında PP matrisli kompozitlerde katkı maddesi olarak denenerek, elde edilen dambıl şeklinde kompozit malzemelerin mekanik özellikleri ve termal dayanımları incelenmiştir (Şekil 4.75 ve 4.76). PP matrisli kompozitlerde OP yüzdesi arttıkça çekme dayanımı giderek azalarak, %50 OP oranında yaklaşık 13 ± 0.38 MPa değerine düşmüştür (Şekil 4.75). En yüksek çekme dayanımı en düşük doz olan %5 OP dozunda gözlenmiş olup, çekme dayanımı bu OP dozu için $29,8 \pm 1,4$ MPa olarak bulunmuştur. PP matrisli kompozitlerde artan OP katkı maddesiyle birlikte çekme gerilmesinin

azalması OP içerisindeki lignin ile ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde, çekmede uzama da OP dozunun artışıyla beraber azalış göstermiştir.



Şekil 4.75. Ticari PP+OP kompozit numunelerinde OP miktarının malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.76. PP+OP kompozit numunelerinde OP miktarının malzemelerin termal özellikleri üzerindeki etkisi (a, b) 600 °C (c) 400 °C

Elastisite modülünün OP katkı maddesinin artmasıyla beraber artış gösterdiği söylenebilir (Şekil 4.75). Yani yüksek dozda OP katkı malzemesi kullanılan PP matrisli kompozit malzemelerin daha rijit olduğu ve elastik birim şekil değiştirmesinin de daha küçük olduğu vurgulanabilir. Yapılan çalışmalarda, lignoselülozik malzemelerde yüksek lignin oranının biyokütlenin kırılabilirliğini arttırmasından dolayı kompozit malzemelerde lignin miktarı ne kadar azaltılırsa, çekme dayanımının daha iyi

olabileceği vurgulanmıştır. Dahası, yüksek miktarda selülozun da yapısındaki OH grubundan dolayı kompozit üretiminde iki faz arasındaki yapışmayı kuvvetlendirerek çekme dayanımını arttıracakları belirtilmiştir (Mirmehdi vd., 2017; Viretto vd., 2020). OP lignoselülozik bir atık türü olup, karakteristik özellikleri çeşitli faktörlere göre (iklim, zeytin ağacı türü, topografya vb.) değişiklik gösterse de yapısında büyükten küçüğe olmak üzere sırayla lignin, hemiselüloz ve selüloz bulunmaktadır (Albuquerque vd., 2006). Elastisite modülünün katkı maddesinin yapısındaki selüloz ve/veya lignin miktarıyla net bir bağlantısı olmadığı literatürde vurgulanmıştır (Mirmehdi vd., 2017; Viretto vd., 2020).

OP ve PP'nin termal bozunma grafikleri birbirinden oldukça farklılık göstermektedir. PP'nin bozunması tek aşamada gerçekleşirken, OP iki aşamalı bir bozunma grafiğine sahiptir. 600°C sonunda PP tamamen tükenmişken, OP'nin yaklaşık %30'u hala bozunmamış vaziyettedir (Şekil 4.76 (a)). OP ve PP atıklarının termal bozunma grafiklerinin birbirinden oldukça farklılık göstermesi, bu iki atıktan elde edilen kompozit numunelerinin de termal grafiklerini etkilemektedir. Şekil 4.76'da görüldüğü üzere PP-OP kompozit numunelerinde OP'nin kompozitteki yüzdesi arttıkça, kompozit malzemenin termal dayanımında doğrusal bir değişim gözlenmese de 600°C sonunda en yüksek kalıntı %50 OP koşulunda gözlenmiştir (Şekil 4.76(a)). Bu durum daha fazla OP katkısı içeren kompozitlerde daha fazla lignin olmasıyla açıklanabilir. Lignin birçok aromatik grup, eter, ester ve C-C bağları içeren bir yapı olduğu için bozunma sıcaklığı da oldukça geniş bir sıcaklık aralığına yayılmaktadır (Peng vd., 2018). Bu sebeple de yapısında daha fazla lignin bulunduran PP matrisli kompozitlerin 600°C sonunda bozunmadan kalan lignin bileşenleri daha fazladır. Bunlara ilaveten, OP ilavesi özellikle %5 ve %10 OP dozunda tek başına PP kompozitine göre termal bozunma sıcaklığını ötelemiştir (Şekil 4.76(a)). Daha iyi arayüzey etkileşimi, parçacıkların bir polimer zincirinin hareketi için kısıtlayıcı olarak davranmasını sağlar (Sözen vd., 2017). Bu da bir polimer zincirinin daha düşük sıcaklıkta kopmasını zorlaştırır ve dolayısıyla malzemenin bozunma sıcaklığını daha yüksek bir sıcaklığa taşır. Kompozitlerin termal bozunma grafikleri 400°C'ye kadar incelendiğinde ise 600°C'deki durumun tam tersi gözlenmektedir (Şekil 4.76(d)). En yüksek OP dozuna sahip PP matrisli kompozit en düşük termal dayanıma sahiptir. Bu durum OP'nin yapısındaki hemiselüloz ve selülozun 250-350°C sıcaklık aralıklarında bozunmaya başlamasına dayandırılabilir (Şekil 4.76(a),(c)). Yapısında daha fazla OP içeren PP

matrisli kompozitlerde bu sebeple 400°C sonunda daha fazla bozunma gözlenmesi beklenen bir durumdur.

OP yüzdesinin düşük olduğu koşullarda (%5 ve %10) kompozitlerin termal dayanım grafikleri yüksek dozundan ötürü PP'nin grafiğine benzerlik gösterirken, 600°C sonunda bu kompozitlerin kalan kütle miktarları tek başına PP'den yüksek çıkmıştır. Düşük OP dozlu bu numunelerde termal bozunum tek aşamada gerçekleşmiştir. %30 ve %50 OP dozlu PP matrisli kompozit malzemelerde termal bozunum grafikleri OP'ye benzer şekilde iki aşamalı olup, 250-350°C aralıklarında birinci bozunma gözlenmiştir. 400-450°C aralığında yapılarındaki PP'den kaynaklı ikinci bozunma gerçekleşmiştir (Şekil 4.76).

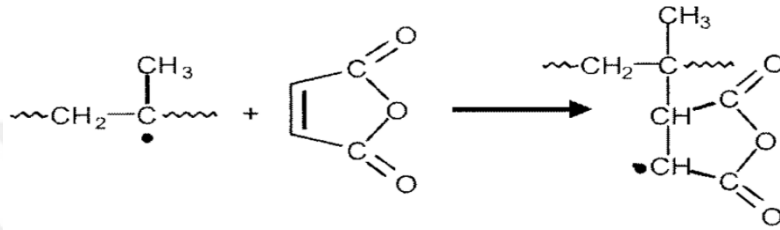
PP matrisli kompozitlerin ve OP'nin DTA eğrileri incelenirse, OP lignoselülozik materyalinin elde edilen kompozitlere göre farklı bir eğilim gösterdiği vurgulanabilir (Şekil 4.76(b)). OP katkılı PP matrisli kompozitlerin hepsinde DTA grafiklerinde mermer çamuru ilaveli kompozitlerdekine benzer şekilde iki önemli nokta gözlenmektedir: erime ve bozunma sıcaklıkları. Yaklaşık 165°C sıcaklıkta (erime noktası) ve 450-460°C sıcaklıklarında (bozunma noktası) endotermik pik gözlenmektedir (Şekil 4.76(b)). Elde edilen OP katkılı kompozitler endotermik bir eğilimde iken, OP'nin tek başına DTA eğrisinde ekzotermik bir eğilim gözlenmiştir. Sonuç olarak, ticari PP matrisli kompozitlerde OP'nin katkı maddesi olarak kullanılması mekanik dayanımı azaltırken, malzemenin termal dayanımını arttırmaktadır.

4.5.3.1 OP kompozitte maleik anhidritle modifiye PP kullanımı

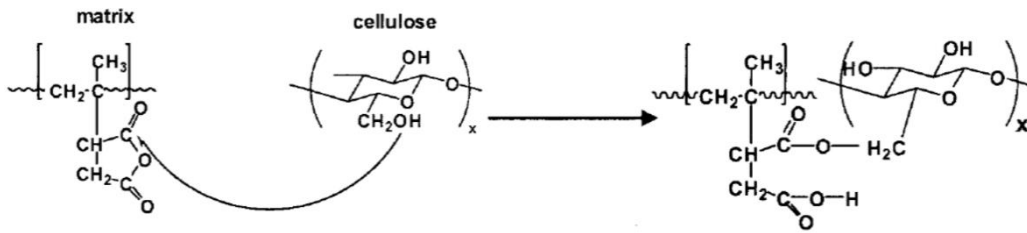
Lignoselülozik biyokütlelerin katkı malzemesi olarak kullanıldığı kompozitlerde en kritik ve zor kısımlardan birisi apolar PP matrisi ve lignoselülozik biyokütledeki polar selüloz arasındaki bağların kuvvetlendirilmesini sağlayabilmektir. Bu bağların sağlamlığı elde edilen kompozitlerin mekanik dayanımı etkilemektedir.

Literatürde biyofiber ve PP arasındaki bağları kuvvetlendirmek için sıkça kullanılan metotlardan birisi maleik anhidrit modifiye PP (MAPP) kullanımudur (Bullions vd.,2004; Zhou vd., 2013; Haque vd., 2017). MAPP, maleik anhidritin PP ile bir başlatıcı yardımıyla reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir ve bu reaksiyonun şematik olarak gösterimi Şekil 4.77'de verilmiştir (Bullions vd.,2004). Kompozit üretiminde MAPP grubu bir yandan hidrofilik lignoselülozik fiberdeki OH grubuna bağlanarak daha güçlü bir ara yüzey bağı oluşmasına yardımcı olurken diğer yandan

hidrofobik yapıdaki PP'nin ıslanmasını hızlandırır (Bullions vd.,2004; Yang vd.,2007). Biyofiberdeki hidroksil grubu maleik anhidritte bulunan C-O bağlarından birinin kırılmasını sağlayarak, MAPP'deki karbon atomlarından birisi ve selülozdaki oksijen arasında yeni bağlar oluşturur (Şekil 4.78) (Bullions vd.,2004). Bu doğrultuda, çalışma kapsamında en yüksek mekanik dayanıma sahip olan kompozit numunelerde (yani %5 OP dozlu PP matrisli kompozitlerde (Şekil 4.75)) %0,5, %1, %2 ve %3 oranında MAPP ilave edilerek, MAPP'nin uyumlaştırıcı (compatibilizer) olarak üretilen kompozit malzemeler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.



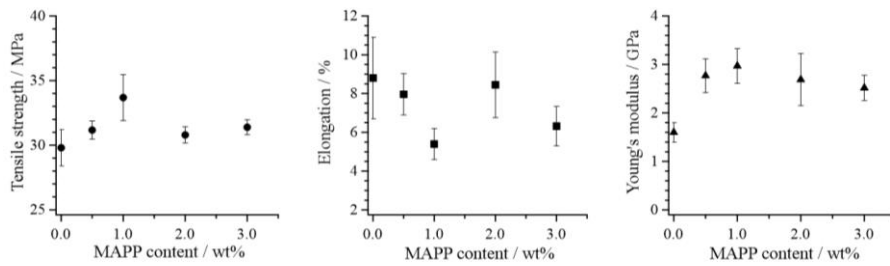
Şekil 4.77. PP plastiğinin maleik anhidrit grubuyla modifikasyonun şematik gösterimi (Bullions vd.,2004)



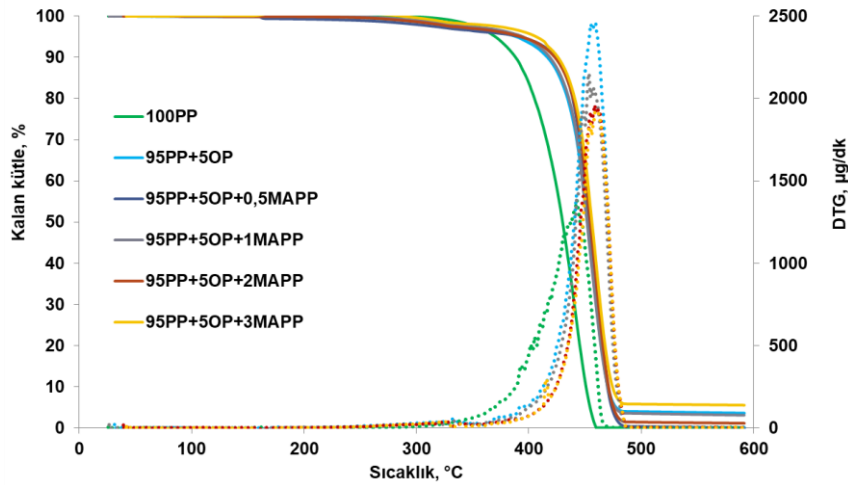
Şekil 4.78. Maleik anhidrit ve selüloz hidroksil grubu arasında gerçekleşen bağlanma reaksiyonunun şematik gösterimi

Çalışma kapsamında farklı yüzdelerde MAPP eklenmesiyle elde edilen PP matrisli ve OP katkılı kompozit malzemelerin mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.79 ve Şekil 4.80). Bu kapsamda MAPP'nin %1 oranına kadar kompozitlerdeki çekme dayanımı değerini arttırdığı, %1 oranından daha fazla MAPP kullanıldığında ise çekme dayanım değerini düşürdüğü gözlenmiştir (Şekil 4.79). MAPP katkısı olmayan %5OP-%95PP kompozitlerin çekme dayanımı 30 MPa civarlarında iken, %1 MAPP ilavesi bu değeri yaklaşık 34 MPa değerine yükseltmiştir (Şekil 4.79). Benzer şekilde, bambu tozu ve PP kullanılarak üretilen kompozitlerde farklı yüzdelerde MAPP ilavesinin kompozit malzemenin mekanik özellikler üzerindeki etkisinin değerlendirildiği bir çalışmada, MAPP yüzdesinin belli bir orana kadar mekanik

özellikleri iyileştirdiği daha sonrasında ise düşürdüğü vurgulanmıştır (Zhou vd., 2013). MAPP uyumlaştırıcısının %1 oranında %5 OP-%95 PP kompozit malzemelere ilavesi her ne kadar mekanik dayanımı arttırmış olsa da tek başına PP kullanılarak üretilmiş olan kontrol kompozit numunelerinin çekme dayanımından çok az düşüktür. Ancak bu durum beklenen bir durumdur çünkü yapılan ön işlemlerle biyofiber ve matris arasındaki optimum yapışma miktarını ayarlayabilmek çok basit bir işlem değildir. Bu durum literatürde biyofiber kullanılarak üretilmiş olan PP matrisli diğer kompozit çalışmalarında da vurgulanmıştır (Cantero vd., 2003; Zahedi vd., 2013).



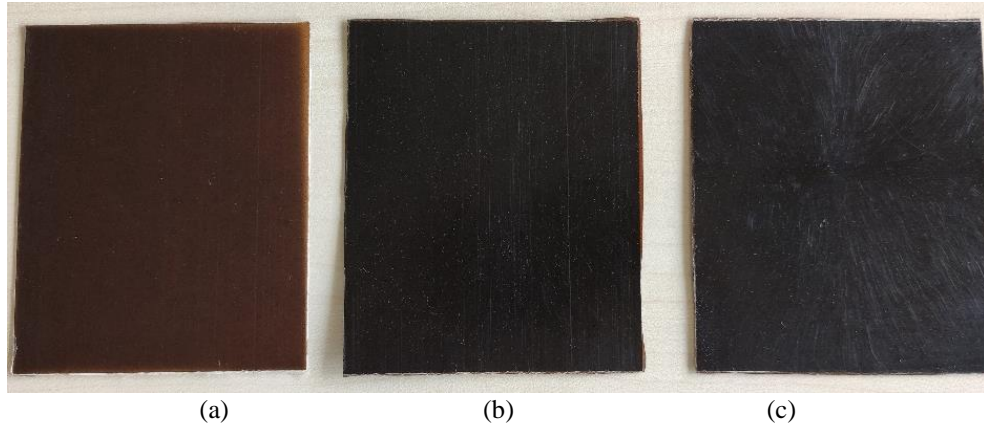
Şekil 4.79. MAPP dozunun %5 OP katkı PP matrisli kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi



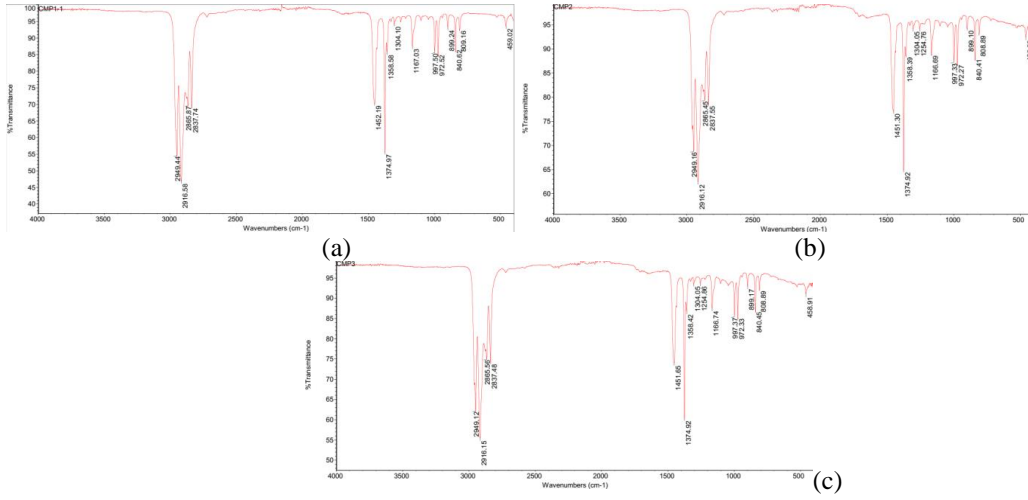
Şekil 4.80. MAPP dozunun %5 OP katkı PP matrisli kompozit malzemelerin termal özellikleri üzerindeki etkisi

MAPP uyumlaştırıcısının kompozit malzemelerdeki termal etkisi değerlendirildiğinde dozlar arasında çok ciddi bir fark gözlenmemiştir (Şekil 4.80), fakat en yüksek termal dayanım az farkla da olsa %3 MAPP dozunda elde edilmiştir. Tüm bu sebeplerden ötürü, %5OP-%95PP kompozitleri için en optimum MAPP

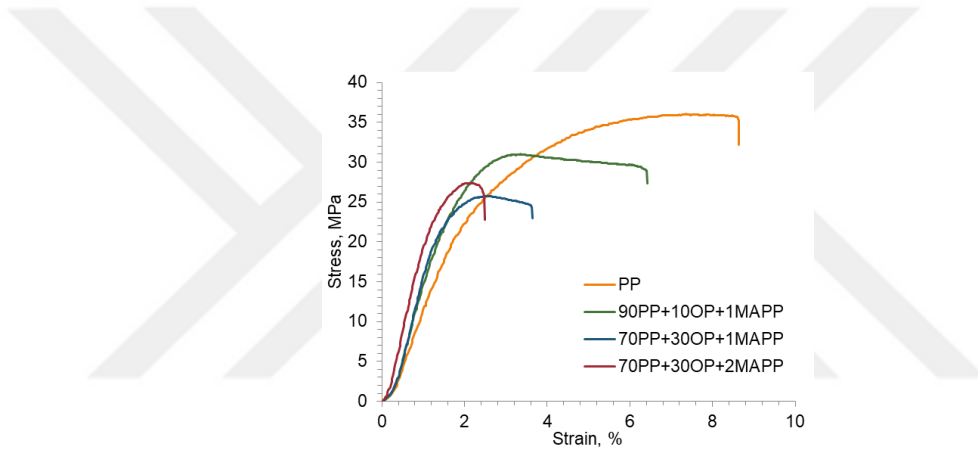
uyumlaştırıcı dozu %1 olarak seçilmiştir. Sıradaki aşamada %1 ve %2 MAPP kullanımını farklı PP+OP karışım oranlarında denemiştir (Şekil 4.81). Kompozit kimyasal yapılarında karışım dozuna bağlı değişim olup olmadığı FTIR spektrumları ile kontrol edilmiştir ve Şekil 4.82’de görüldüğü gibi bu grupta denemesi yapılan üç kompozitin kimyasal yapısında bir değişim olmadığı ve spektrum piklerinin aynı dalga sayılarında çıktığı gözlenmiştir. Gerilme diyagramlarından karışımdaki OP dozunun artmasıyla dayanımın azaldığı ve kopmanın daha erken olduğu, tokluk değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.83) ve dahası, yüksek OP oranlarında MAPP arttırmanın dayanımı çok az artırmaya karşılık kopmayı daha erken sağladığı ve bu sebeple gerilme üzerine MAPP etkisinin daha az olduğu söylenebilmektedir. Bu üç farklı kompozisyonun mekanik dayanımları arasında tek başına PP kompozite en yakın karışım yine 90PP+10OP+1MAPP olarak bulunmuştur. Önceki aşamada 95PP+5OP ile farklı MAPP dozları denemeleriyle kıyaslandığında (Şekil 4.79 ve 4.84) OP oranının artmasının MAPP’den bağımsız olarak mekanik özelliklerde çok az düşüşe sebep olduğu ancak örneğin tüm çekme dayanımlarının 20 MPa’dan yüksek olduğu görülmektedir. PP+OP kompozitlerde uyumlaştırıcı olarak MAPP kullanılması elektriksel iletkenlik üzerinde önemli etkiye sahip olmuştur (Şekil 4.85). Karışımdaki dozlar belirleyici bir unsur olarak yorumlanmaktadır. PP dozu %70’e düştüğünde veya diğer bir deyişle OP dozu arttığında iletkenlik değerleri düşmüştür.



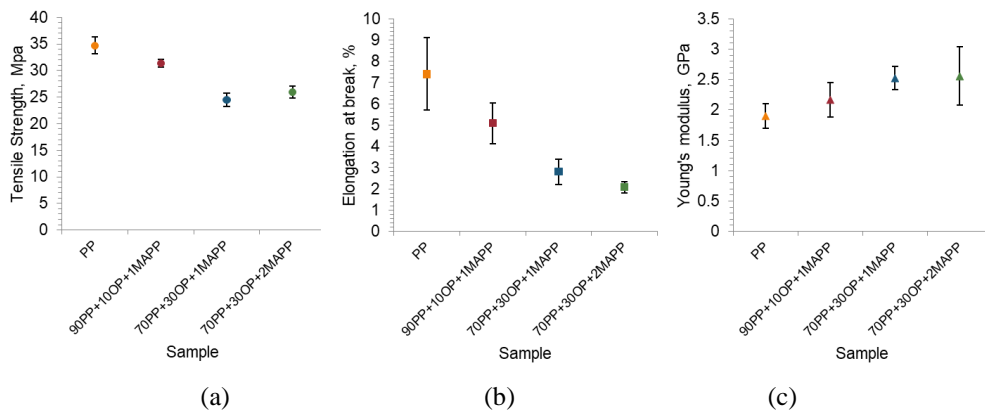
Şekil 4.81. (a) 90PP+10OP+1MAPP (b) 70PP+30OP+1MAPP (c)70PP+30OP+2MAPP kompozitleri



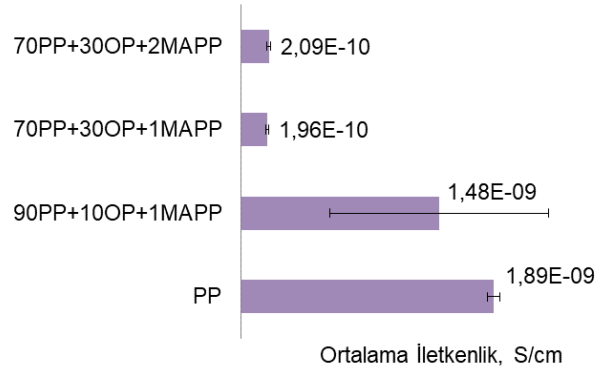
Şekil 4.82. (a) 90PP+10OP+1MAPP (b) 70PP+30OP+1MAPP (c) 70PP+30OP+2MAPP kompozitlerinin kimyasal yapıları



Şekil 4.83. PP+OP+MAPP kompozitlerinin Gerilme-Gerinme diyagramlarına karışım oranlarının etkisi

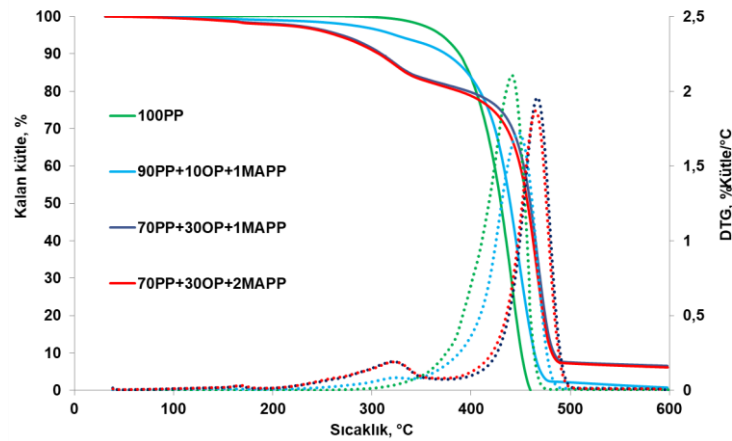


Şekil 4.84. Farklı karışım oranlarında PP+OP+MAPP kompozitlerinin mekanik özellikleri



Şekil 4.85. PP+OP+MAPP kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

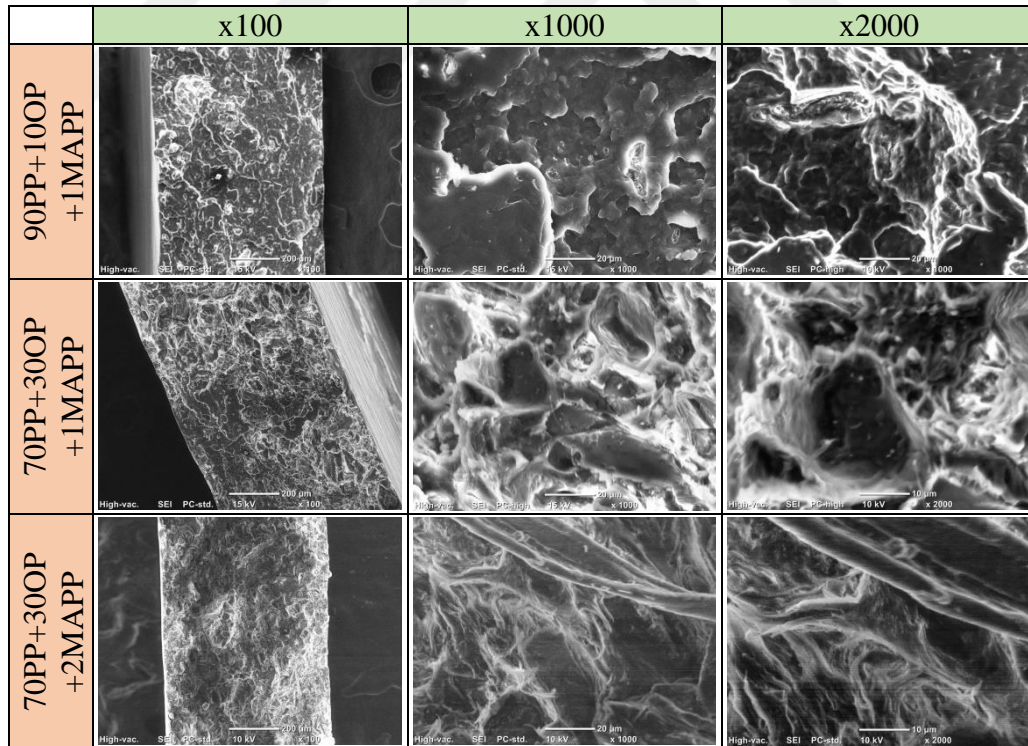
PP+OP kompozitlerine uyumlaştırıcı olarak %1-2 oranında MAPP eklenmesinin kompozitlerin termal dayanımına etkileri Şekil 4.86’da görülmektedir. 70PP+30OP karışımına MAPP’nin %1 eklenmesi ile %2 eklenmesi arasında bir fark görülmemektedir. Bu durum yukarıda yorumlanan mekanik özellikler ve elektriksel iletkenlik için de benzer bir sonuçtur. Burada belirleyici olan karışım oranıdır. 90PP+10OP karışımına MAPP eklenmesi termal dayanım olarak referans kompozite yakın iken 70PP+30OP karışımının MAPP ile kompoziti referans ve 90PP+10OP karışımına kıyasla daha yüksek termal dayanıma sahip olmuştur. DTG termogramında bozunma pikinin daha yüksek sıcaklığa kayması ve TGA eğrisinde daha yüksek kalıntı bırakması bunun göstergesidir. Karışımdaki OP arttıkça termal bozunma reaksiyonunun iki aşaması daha belirginleşmiştir.



Şekil 4.86. PP+OP+MAPP kompozitlerinin termal özellikleri

Kompozitlerin çekme testinde dayanımı katkı ile polimer bazının uyumlanmasına ve katkının polimer yapı içerisine dağılması ve yerleşmesiyle

(dispersibility) ilgilidir ve bu durum yukarıdaki bölümlerde açıklanmıştır. Kompozit plakalarının çekme testindeki kırılma noktalarında kopma yüzeylerinin SEM görüntülerine bakılmış ve SEM’de özellikle katkı malzemesi ile polimer interfazında neler olduğu, bağlanmanın nasıl olduğu, kopma yüzeyinin durumu incelenmiştir (Şekil 4.87). SEM görüntülerinde x100 büyütmede kompozitin kesit yüzeyi daha belirgin görülürken daha yüksek büyütmelerde yüzey durumu anlaşılacaktır. %30OP içeren numunelerdeki yüzey farklılığı Şekil 4.84’te elastisite modülündeki artışları da açıklamaktadır. %10OP içeren numunede daha belirgin kırılma-ayırışma yüzeyleri görünmekle birlikte polimer ile katkı taneciklerinin yer yer ayrık duruşu göze çarpmakta ve kontrol numunesinden daha düşük çekme dayanımı bununla ilişkilendirilmektedir. %2 MAPP içeren numunenin SEM görüntüsünde parçacıklar matris faza ve dolayısıyla birbirine ipliksi görüntüyle daha iyi bağlanmış gibi görünmektedir (Şekil 4.87). Çekme dayanımı grafiğinde de (Şekil 4.83 ve 4.84) 70PP+30OP+1MAPP numunesine kıyasla %2 MAPP varlığında dayanımın biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. SEM görüntüsü de bunu destekler niteliktedir.



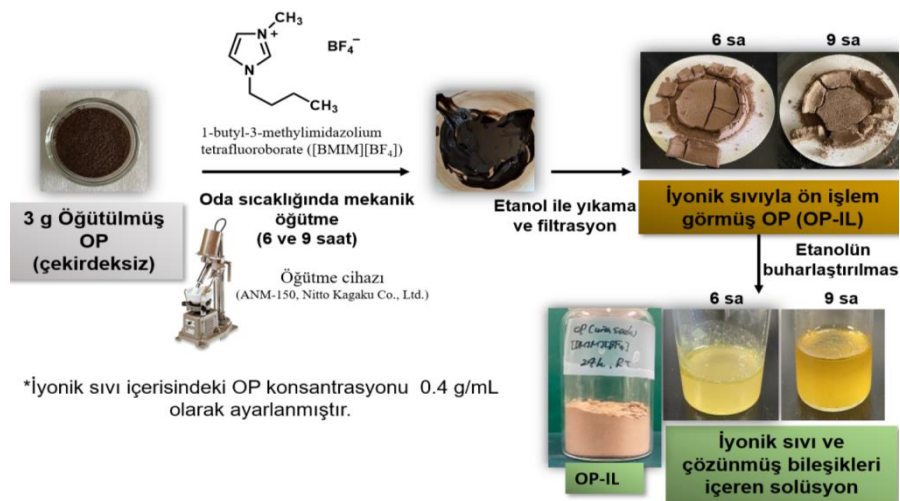
Şekil 4.87. PP+OP+MAPP kompozitlerinin SEM Görüntüleri

4.5.3.2 OP'ye alternatif modifikasyonlar ve kompozitlerde kullanımı

Pirinanın iyonik sıvı ile mekanik öğütme yoluyla fibrilasyonu ve dolgu olarak kullanımı

Son yirmi yıldır iyonik sıvı (IL) teknolojilerinin ilerlemesi, ilgi çekici bilimsel fırsatlar sunması nedeniyle çok geniş bir uygulama yelpazesinde yenilikler sağlamıştır. Özellikle, oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar (IL'ler), organik sentezde ve lignoselülozik biyokütlenin ön arıtımında kullanılan geleneksel zararlı çözücüler yerine sıkça kullanılmaya başlamıştır. İyonik sıvıların temel rolü, yanmaz olmaları ve çevre ve insan sağlığına düşük etkileri nedeniyle 'yeşil çözücü' olmalarıdır. Dahası, geri dönüştürülebilirliğe, belirli zayıf koordineli iyonik yapıya, yüksek termal stabiliteye ve polariteye sahiptirler (Eksiler vd.,2017). Tüm bu sebeplerden ötürü çalışma kapsamında OP numunelerinin kompozitlerde kullanımından önce iyonik sıvı ile ön işlem denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Lignoselülozik maddeleri çözmek için imidazolyum bazlı iyonik sıvılar araştırmacılar tarafından yaygınca kullanılmaktadır. 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM][Cl]), 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate ([DMIM] [MeSO₄]) ve 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF₄]) iyonik sıvıların en bilenenleri arasındadır (Eksiler vd.,2017; Mahmood vd.,2017). Çalışma kapsamında oda sıcaklığında sıvı halde olan ve açık atmosferde çalışmaya imkân veren yüksek stabiliteye sahip (Hallett ve Welton, 2011) [BMIM][BF₄] iyonik sıvısı yeşil çözücü olarak OP ön işleminde kullanılmıştır. Öncelikle OP numunesinin [BMIM][BF₄] ile fibrilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.88).

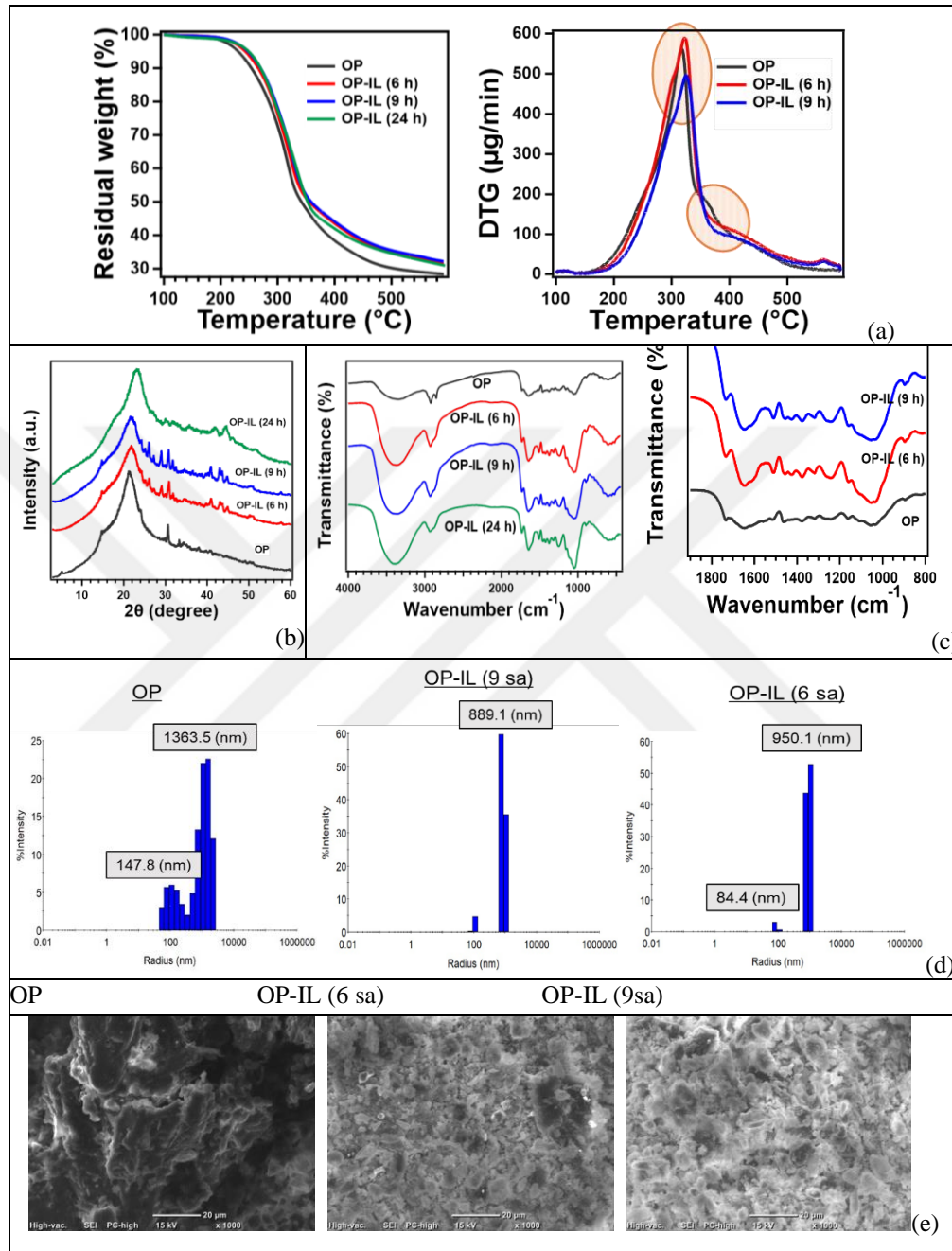


Şekil 4.88. OP'nin iyonik sıvı ile fibrilasyon işlemi

İyonik sıvıyla ön işlem görmüş OP'nin (OP-IL) karakteristik özelliklerindeki değişimini gözlemek için termal analiz, FTIR, XRD, DLS ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir ve bu analizlerin sonuçları Şekil 4.89'da gösterilmiştir. Şekil 4.89a'ya göre OP'de ana bozunmanın meydana geldiği sıcaklık iyonik sıvıyla ön işlem sonrası artış göstermiştir. İyonik sıvıyla işlem görmüş OP'ye kıyasla tek başına OP'nin TG/DTG spektrumunda yaklaşık 370°C'de önemli ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Dahası DTG grafiğinde de açıkça görüldüğü üzere OP yapısındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin kompozisyonlarında iyonik sıvı ön işlemiyle birlikte değişiklik meydana gelmiştir. Termal analizde OP yapısında gözlenen bu değişiklikleri FTIR analizi de desteklemektedir. Hem ön işlemlili hem de ön işlemsiz OP'nin FTIR spektrumları tipik lignoselülozik biyokütle spektrumlarını göstermiştir. Fakat, 800-1800 cm⁻¹ dalga boylarında gözlenen değişimler OP yapısındaki hemiselüloz ve lignin yapılarının iyonik sıvı ön işlemi ile kısmi bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir (Şekil 4.89c). XRD grafiğinde ise 21-28 2θ aralığında gözlenen ve kristal selülozu simgeleyen ana tepe noktasının yoğunluğunun, iyonik sıvı ön işleminden sonra azaldığı belirtilebilir (Şekil 4.89b). Bu durum, OP'nin orijinal kristal yapısının ön işlem ve mekanokimyasal proses ile moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarının kırılarak yok olduğunu göstermektedir. İyonik ön işlemle beraber OP'nin yapısında bulunan tanecikli yapıların büyüklükleri azalmış ve SEM analizinde bu parçacıkların daha homojen bir şekilde yüzeyde dağılımının gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 4.89d ve e). Özetle, iyonik sıvıyla gerçekleştirilen ön işlem prosesinin OP'nin karakteristik özelliklerini değiştirdiği belirtilebilir.

İyonik sıvı ön işlemi sonrasında elde edilen OP numuneleri ve ticari PP numuneleri ile kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit üretiminde OP-IL numuneleri daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere en yüksek çekme dayanımının gözlenmiş olduğu %5 oranında kullanılmıştır. Hem 6 saat hem de 9 saat iyonik sıvı ile ön işlem görmüş OP numuneleri ile elde edilen PP-OP kompozitleri, ön işlemsiz OP'nin kullanıldığı kompozitlere kıyasla daha koyu kahverengi renge sahiptir (Şekil 4.90). İyonik sıvı ile ön işlem sonrası elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri ve kompozitlerin çekme testi sonrası elde edilen kopma yüzeylerindeki SEM görüntüleri Şekil 4.91'de gösterilmiştir. OP'ye uygulanan ön işlemin kompozitlerin mekanik dayanımında çok fazla bir değişiklik yapmadığı gözlenmiştir. 6 saat uygulanan iyonik sıvı ön muamelesine göre 9 saatlik ön işlemin ardından üretilen kompozitlerin mekanik

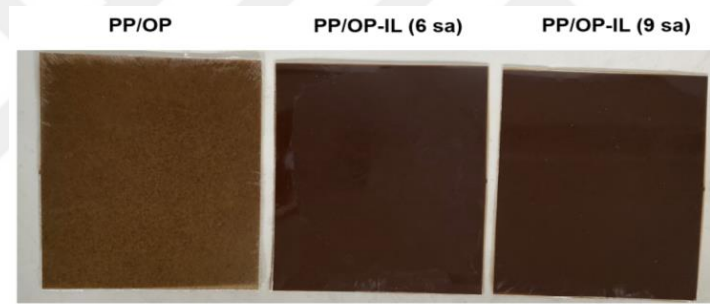
dayanımının daha yüksek olduğu, fakat bu değerın ön işlemsiz OP kompozitleri ile elde edilen değere yakın olduğu gözlenmiştir.



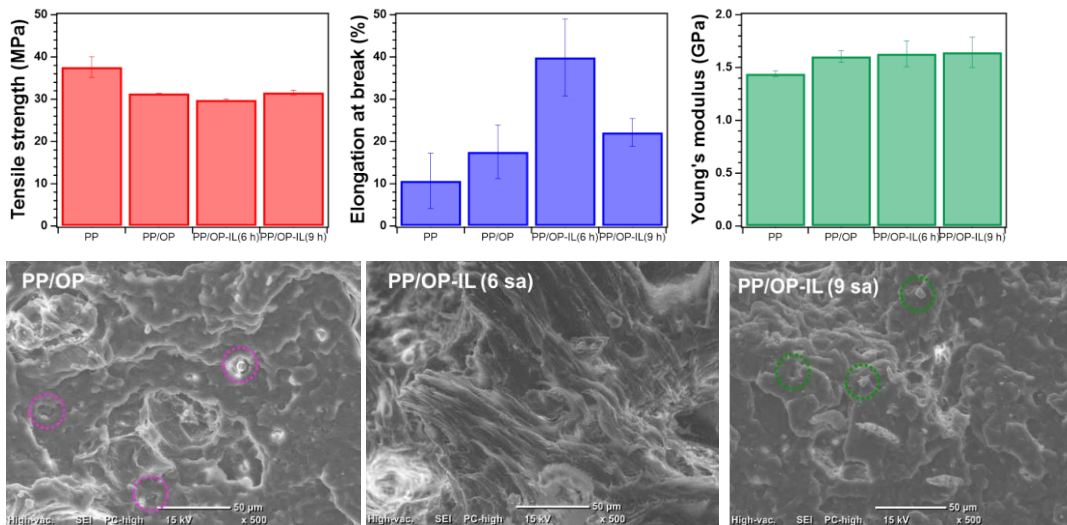
Şekil 4.89. İyonik sıvıyla ön işlem görmüş OP'nin karakteristik özellikleri a) TGA/DTG; b) XRD; c) FTIR; d) DLS; e) SEM analizi

Çekmede uzama ve elastisite modülü ise OP'ye iyonik sıvı ile ön işlem uygulanması ile artış göstermiştir (Şekil 4.91). Özellikle 6 saat iyonik sıvı ön işleminin çekmede uzama değerini tek başına PP kompozitlerine göre oldukça arttırdığı vurgulanabilir. Bu durum elde edilen PP+OP ve PP+OP-IL kompozitlerinin PP kompozitlere göre daha esnek

olduğunu göstermektedir. Kompozitlerin çekme testi sonrası kopma yüzeylerindeki SEM görüntüleri incelendiğinde, ön işlemsiz OP ile elde edilen kompozitlerde OP içerisindeki parçacıkların PP matrisi ile tam karışımının gerçekleşmemesinden kaynaklı bazı boş çukurlar gözlenmiştir. Ön işlemlenmiş kompozit numunelerinde yüzeyin çok daha homojen, fiberli ve boşluk sayısının daha az olduğu açıkça görülmektedir. Özellikle 6 saatlik ön işlemlenmiş kompozit numunelerinde kopma yüzeyinde fiberli yapıların çok daha fazla olduğu ve boş gözeneklerin çok daha az olduğu görülmektedir (Şekil 4.91). Sonuç olarak iyonik sıvı ile ön işlemin kompozitlerdeki çekme dayanımı üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı, OP'nin karakteristik özellikleri, çekmede uzama, elastisite modülü ve çekme testi sonrası kopma yüzeylerindeki SEM görüntüleri açısından kompozitin özelliklerini oldukça değiştirdiği vurgulanabilir. Diğer taraftan, bu aşamada uygulanan yöntemle elde edilen biyokütle başka alanlarda da kullanılabilir yeni bir malzemeye dönüşmüştür ve devamında yeni çalışmalar yapılabilir bir malzemedir.



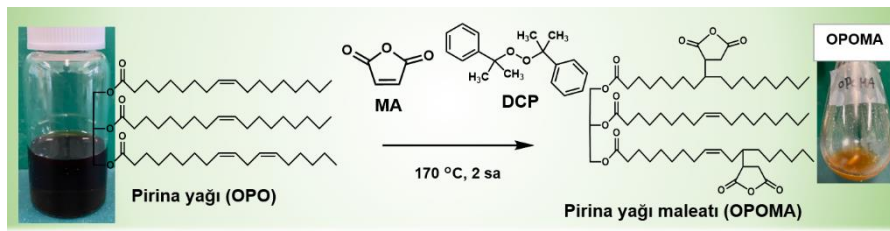
Şekil 4.90. İyonik sıvı ön işlemlenmiş kompozit numuneleri (95PP+5OP-IL)



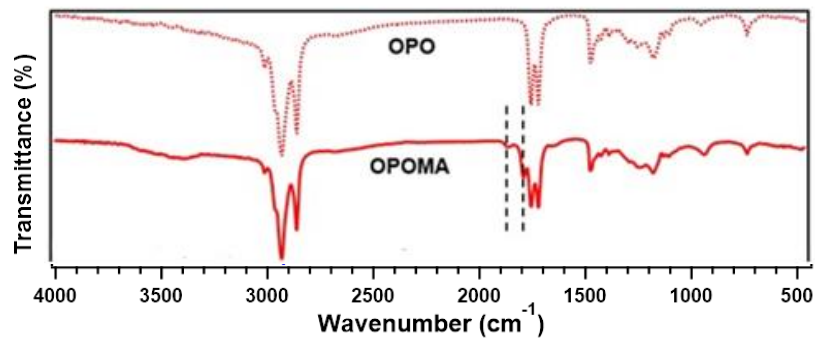
Şekil 4.91. PP+OP ve PP+OP-IL kompozit numunelerinin mekanik özellikleri ve kompozitlerin kopma yüzeyindeki SEM görüntüleri

Pirina yağı maleatının (OPOMA) hazırlanması ve uyumlaştırıcı olarak kullanımı

Lignoselülozik biyokütlelerin kompozit üretiminde katkı malzemesi olarak kullanıldığında matris faz ve katkı malzemesi arasındaki bağlanmayı kuvvetlendirmek için kullanılan metotlardan birisi yukarıda belirtildiği üzere maleik anhidriti (MA) uyumlaştırıcı olarak kullanmaktır. Bazı araştırmacılar MA'in uyumlaştırıcı etkisini ve matris faz-katkı malzemesi bağlanmasını arttırmak için MA ile dikumil peroksit (DCP) gibi bazı kimyasalları da reaksiyonu başlatıcı olarak kullanmaktadırlar. Kiangkitiwan ve Srikulkit (2013) başlatıcı olarak dikumil peroksit (DCP) kullanarak soya fasulyesi yağının maleik anhidrit (MA) ile reaksiyona girmesiyle soya fasulyesi yağı maleatı (SOMA) sentezlenmişlerdir ve elde edilen maleatı kompozit üretiminde kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmaya benzer şekilde, pirina yağından öncelikle kompozit üretiminde kullanılmak üzere pirina yağı maleatı (OPOMA) hazırlanmıştır (Şekil 4.92). OPOMA üretiminde, MA pirina yağının ağırlıkça %20'si kadar, DCP ise MA'in ağırlıkça %3'ü kadar kullanılmıştır. Çalışmada DCP bir serbest radikal başlatıcı olarak kullanılmıştır. Belirtilen ağırlıklardaki OPO-MA-DCP karışımı 170°C sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Elde edilen OPOMA'nın FTIR analizi gerçekleştirildiğinde OPO ile neredeyse aynı spektruma sahip olduğu, farklı olarak 1780 cm⁻¹ ve 1870 cm⁻¹ dalga boylarında OPOMA'da simetrik ve asimetrik C=O gerilme bantlarının oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.93).



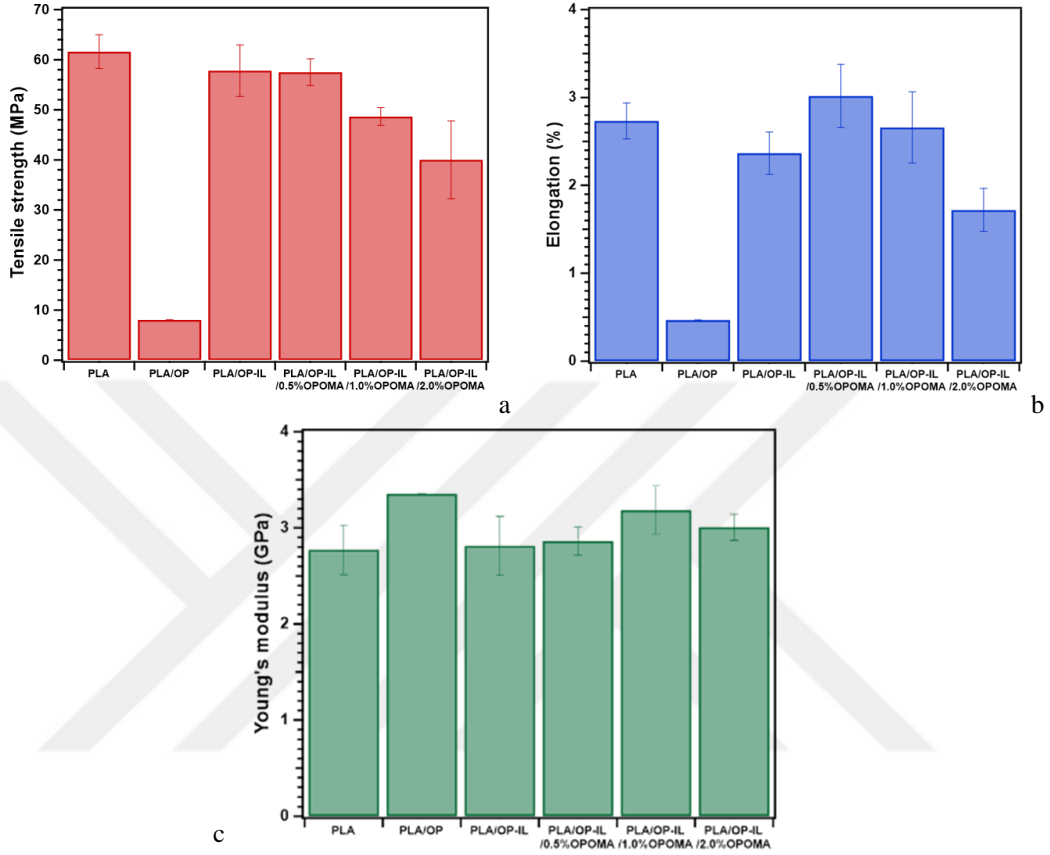
Şekil 4.92. Pirina yağı maleatının (OPOMA) hazırlanması



Şekil 4.93. Pirinadan OPO ve OPOMA'nın FTIR spektrumları

Bu çalışmanın odak noktası atığı olan OP doğrudan veya önceki bölümlerde bahsedilen çekirdek ayırma, yağ ayırma gibi ön işlemlerden sonra PP bazlı kompozit karışımına eklendiğinde elde edilen kompozitlerin mekanik dayanımları çok az düşse de yine de saf PP kompozitlerle kıyaslanabilir seviyelerdedir. Ancak OP başka plastik türleriyle birlikte kompozit eldesinde kullanıldığında mekanik dayanım düşüşü çok daha dramatik boyutlarda olabilmektedir. Buna örnek plastiklerden biri polilaktik asit (PLA)'dır. Bu bölümdeki çalışma yaklaşımında OP atık, OPOMA şeklinde adlandırılan pirina yağı maleatı eldesinde değerlendirilmiştir. Elde edilen OPOMA ve iyonik sıvıyla ön işlem sonrası elde edilen pirina (OP-IL), biyolojik olarak parçalanabilen bir polimer olan PLA ile kompozit üretiminde denenmiştir. PLA düşük kristallik ve düşük termal kararlılığı nedeniyle kırılğan bir polimerdir. PLA'nın bu özelliklerini modifiye etmek için ise yaygın olarak kullanılan metotlardan birisi nişasta veya selüloz gibi doğal dolgu maddelerini kullanmaktır (Kiangkitiwan ve Srikulkit, 2013). Bu sebeplerden dolayı çalışma kapsamında, ağırlıkça 95PLA+5OP-IL çift vidalı ekstruderda 190°C sıcaklıkta 10 dakika boyunca karıştırılarak kompozit elde edilmiştir. Aynı deney koşullarında, PLA+OP-IL karışımlarına %0,5,%1 ve%2 oranlarında OPOMA ilave edilerek OPOMA'nın etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen kompozitlerin çekme dayanımı, çekmede uzama ve elastisite modül grafikleri Şekil 4.94'de gösterilmiştir. İyonik sıvı ile ön işleminin PLA-OP karışımlarının çekme dayanımı üzerindeki etkisi oldukça büyüktür. PLA+OP karışımının çekme dayanımı yaklaşık 10 MPa iken; PLA+OP-IL 'in çekme dayanım değeri 60 MPa civarındadır (Şekil 4.94a). Bu durum pirinaya uygulanan iyonik sıvı ön işleminin OP'deki hemiselüloz ve lignin yapılarının kısmi bir şekilde uzaklaştırılıp, yapıdaki selülozun PLA matrisi ve OP parçacıkları arasındaki ara yüzey bağlanmasını kuvvetlendirdiğini göstermektedir. OPOMA'nın ise çekme dayanımı üzerinde arttırıcı bir etkisi gözlenmemiştir ve karışımdaki OPOMA miktarının artması kompozitlerin çekme dayanımını azaltmıştır. Çekmede uzama değeri çekme dayanımına benzer şekilde OP'ye iyonik sıvı ön işleminin uygulanmasıyla artış göstermiştir. %0,5 oranında OPOMA ilavesinin çekmede uzama değerini arttırıcı bir etkisi olmuştur. Karışımdaki OPOMA yüzdesinin %0,5'ten %3'e çıkarılması çekmede uzama değerinde azalmaya sebebiyet vermiştir (Şekil 4.94b). OPOMA'nın artışıyla beraber çekmede uzamada gözlenen bu azalma, yüksek oranda OPOMA kullanıldığında kompozit karışımında bir faz ayrımının ortaya çıktığını göstermektedir. Elastisite modülü diğer mekanik özelliklere kıyasla daha az bir değişim göstermiştir. En yüksek elastisite

modülü değeri PLA+OP karışımında gözlenmiştir (Şekil 4.94c). Bu durumda OP kullanılarak benzer performansa sahip iki farklı ürün, OP-IL ve OPOMA elde edilmiştir.



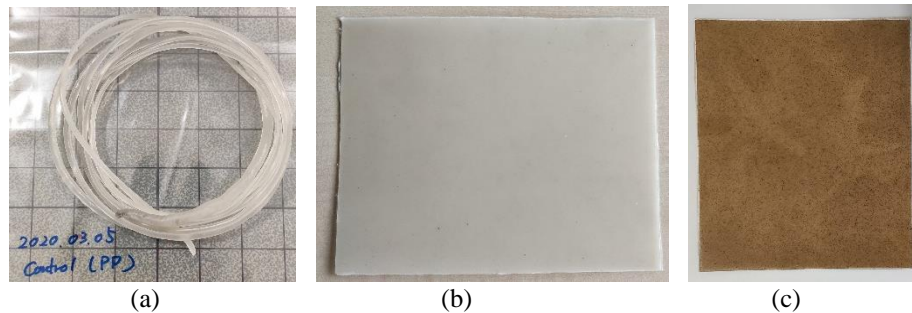
Şekil 4.94. PLA+OP kompozitlerinin mekanik özellikleri (a)çekme dayanımı (b)çekmede uzama (c)elastisite modülü

4.5.4. PP matrisli hibrit kompozitler

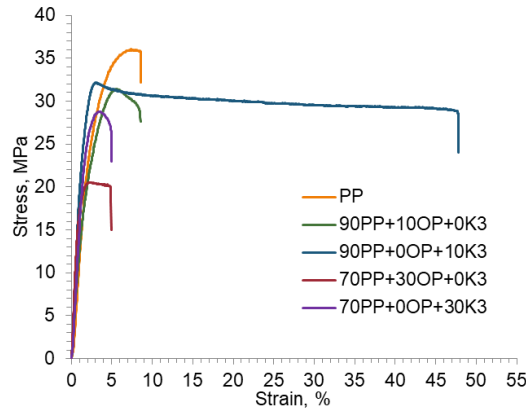
Kompozit çalışmalarının bu bölümünde dört malzeme türünün (PP,OP,MÇ ve Piroлиз koku) birlikte kullanımıyla hibrit kompozitler elde edilebilirliği araştırılmıştır. Öncelikle tek başına PP, PP+MÇ ve PP+OP ikili kompozitlerinin (Şekil 4.95) genel özellikleri birbiriyle kıyaslanmıştır. Burada çalışma kompozisyonları seçilirken bir yandan önceki aşamaların bulguları dikkate alınmış, bir yandan da seçilen kompozisyonların birbiriyle kıyaslanabilir olmasına dikkat edilmiştir. Önceki aşamalarda OP ilavesi özellikle %5 ve %10 OP dozunda tek başına PP kompozitine göre termal bozunma sıcaklığını ötelemiştir (Şekil 4.76); 90PP+10OP karışımına MAPP eklenmesi termal dayanım olarak referans kompozite yakın iken 70PP+30OP

karışımının MAPP ile kompoziti referans ve 90PP+10OP karışımına kıyasla daha yüksek termal dayanıma sahip olmuştur; farklı MAPP dozları denenmiş olan kompozisyonların mekanik dayanımları arasında tek başına PP kompozite en yakın karışım 90PP+10OP+1MAPP olarak bulunmuştur (Şekil 4.84); PP+OP kompozitlerde uyumlaştırıcı olarak MAPP kullanıldığında (Şekil 4.85); karışımdaki PP %90 iken %1 MAPP varlığı kompoziti daha iletken hale getirmiş, PP dozu %70'e indirildiğinde, diğer bir deyişle OP dozu arttığında iletkenlik değerleri önemli oranda düşmüştür. PP+MÇ kompozitlerinde de K3 en yüksek mekanik dayanımı sağlamıştı; en başarılı MÇ dozu %30 olarak gözlenmiştir. Kısacası buraya kadarki bulgularda belirleyici olan karışım oranı olarak görülmüştür. Hibrit kompozitlerde de bu bulgulardan hareket edileceğinden, referans numune olarak ikili karışımlarda %70 ve %90 PP esas alınmış ve aynı oranda OP veya K3 kullanılarak etkileri birbiriyle de kıyaslanmıştır.

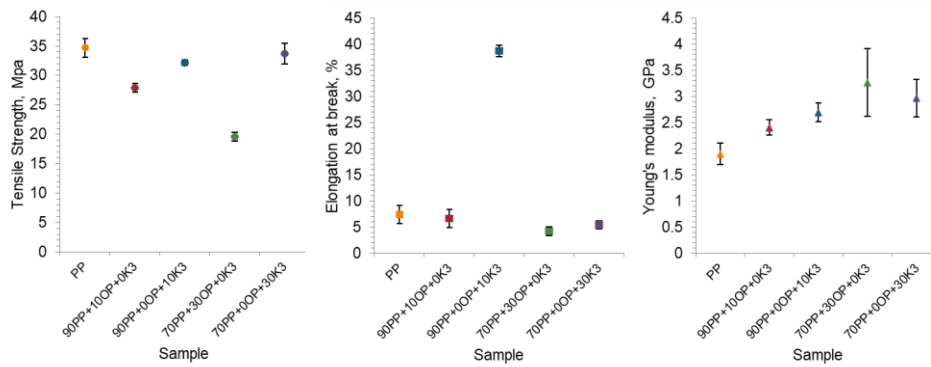
Saf PP kompozite en yakın mekanik dayanım %90 PP içeren kompozitlerde elde edilmiştir ve tek başına MÇ veya tek başına OP varlığında maksimum çekme dayanımı yakın olmakla birlikte K3 varlığında (90PP+0OP+10K3) daha dayanıklı kompozit bulgusu verdiği söylenebilmektedir (Şekil 4.96 ve 4.97). PP oranı %70 olduğunda K3 ile OP katkıları arasında farkın çok daha belirgin olduğu görülmektedir. Aslında PP içerisinde MÇ katkıların OP katkılara kıyasla daha yüksek dayanım sağlaması, sellüozik bir biyokütle olan OP'nin tanelerinin kompozitte yeterince bağlanmadığını göstermiştir ve bunun iyileştirilmesinin gerektiği yukarıdaki bölümlerde de görülmüştür. 70PP+30OP kompoziti haricindekilerin mekanik özelliklerinin birbirine ve saf PP kontrol kompozitine daha yakın olduğu söylenebilmektedir (Şekil 4.97). 90PP+0OP+10K3 kompoziti aynı zamanda en düşük elektriksel iletkenliğe sahip kompozittir (Şekil 4.98), bu gruptaki diğer kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri birbirine ve PP kontrol kompozit numunesine yakındır. Biyokütle katkı maddesi kullanıldığında kompozitler daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir.



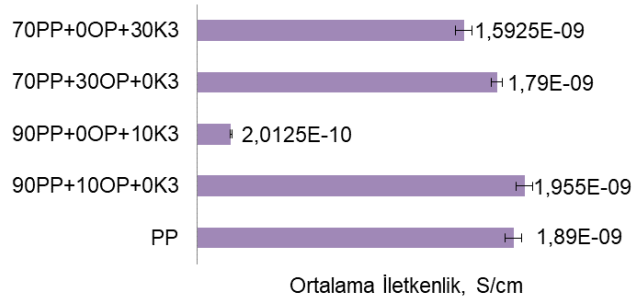
Şekil 4.95. (a) Tek başına PP (b) PP+K3 (c) PP+OP kompozitleri



Şekil 4.96. PP+MÇ ve PP+OP kompozitlerinin Gerilme-Gerinme diyagramları



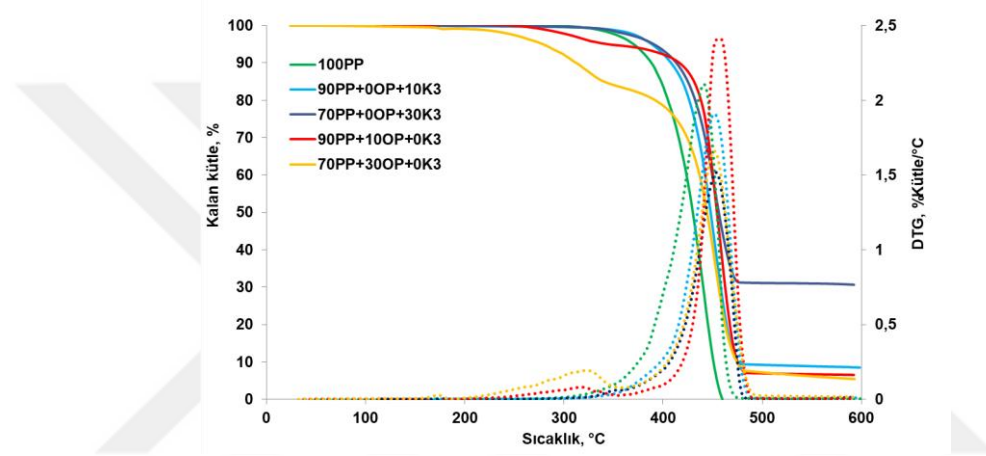
Şekil 4.97. PP+MÇ ve PP+OP kompozitlerinin mekanik özellikleri



Şekil 4.98. PP+MÇ ve PP+OP kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

OP ve K3 materyalin termal bozunma davranışları birbirinden oldukça farklıdır. PP termal bozunması OP'den farklı, K3 ile benzerdir. Bu sebepten ötürü bu malzemelerin katkı olarak PP bazlı kompozitlerde kullanılması kompozitin termal özelliklerini etkilemektedir (Şekil 4.99). PP+OP kompozit numunelerinde iki aşamalı bozunma reaksiyonu gözlenmiş, PP+MÇ kompozitleri tek başına PP veya K3 ile aynı şekilde tek aşamada bozunmuştur. OP'nin kompozitte %10 oranında bulunmasıyla 300-350°C'deki ilk bozunmanın sonrasında 400-500°C aralığında PP kompozitten ve hatta

70PP+30K3 kompozitten daha geç bozulan bir ikinci aşama reaksiyondan söz edilebilmektedir (Şekil 4.99). 500°C'den sonrasında en yüksek kalıntı ortamda bu sıcaklıkta bozunmaya başlamayan K3'ün en fazla orada olduğu kompozitte gözlenmiştir. K3'ün katalizör davranışı diğer bölümlerde ortaya konulmuştu. Buna göre nihai kalıntıda K3 bulunması olağandır. Ancak Şekil 4.99'da görüldüğü gibi OP içeren numunelerde de tek başına PP kompozite kıyasla daha fazla kalıntı görülmektedir. OP katkısı içeren kompozitlerde bulunan ligninin bozunma sıcaklık aralığı geniş olduğundan PP matrisli kompozitlerin 600°C sonunda bozunmadan kalan lignin bileşenleri daha fazladır.



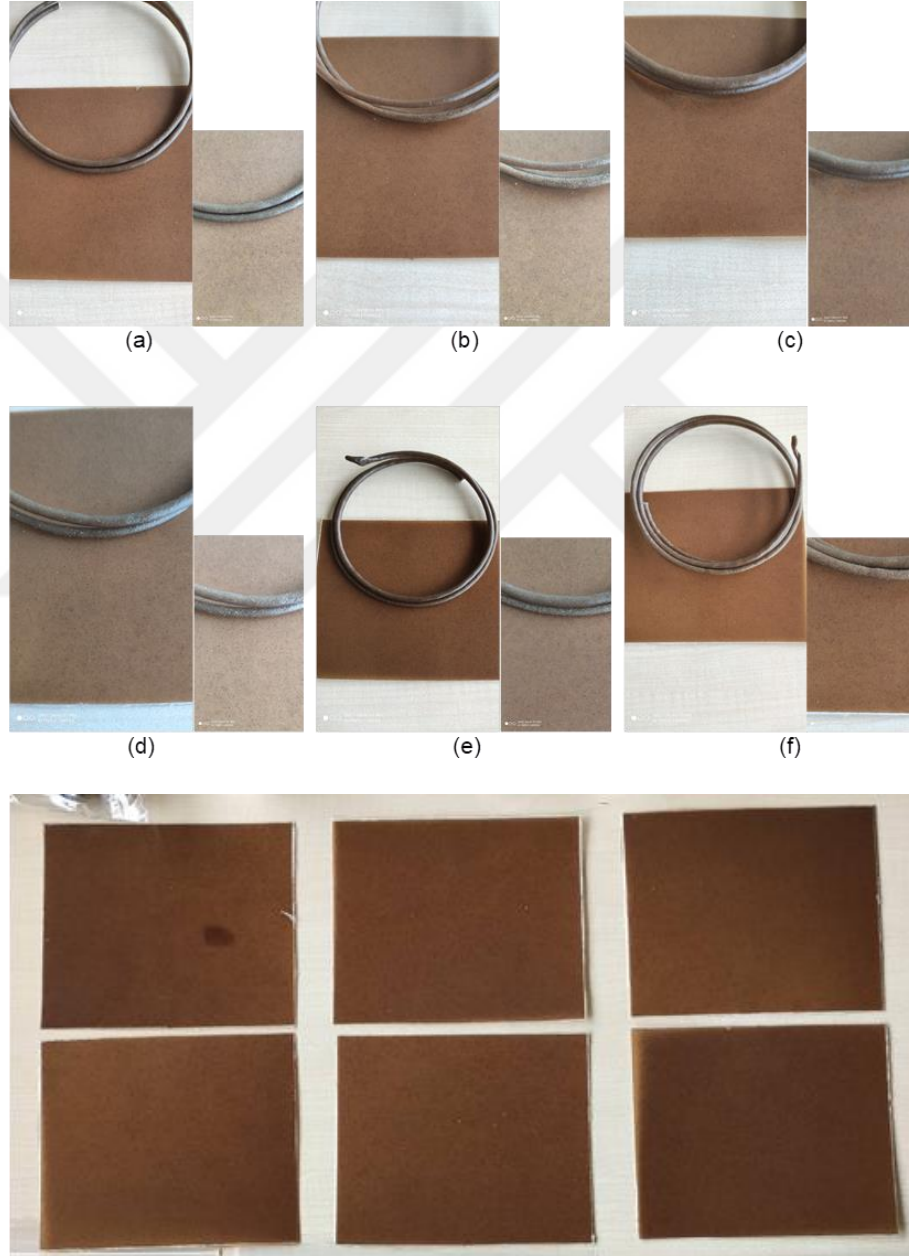
Şekil 4.99. PP+MÇ ve PP+OP kompozitlerinin termal özellikleri (TGA ve DTG termogramları)

PP bazlı kompozitlerde OP veya MÇ katkılarının ayrı kullanımında birbirinden farklı nitelikte kompozitler elde edilmiştir. OP'nin kompozitte %10 oranında bulunmasıyla ya da PP'nin %90 bulunmasıyla referans PP kompozitten ve 70PP+30K3 kompozitten daha geç bozunma tespit edildiğinden üç malzemenin birlikte kullanımıyla hibrit kompozitlerin elde edilmesi üzerine çalışma %90 PP ile devam ettirilmiştir. Farklı koşulların hibrit kompozit özellikleri üzerine etkileri ilerleyen bölümlerde ortaya konulmuştur.

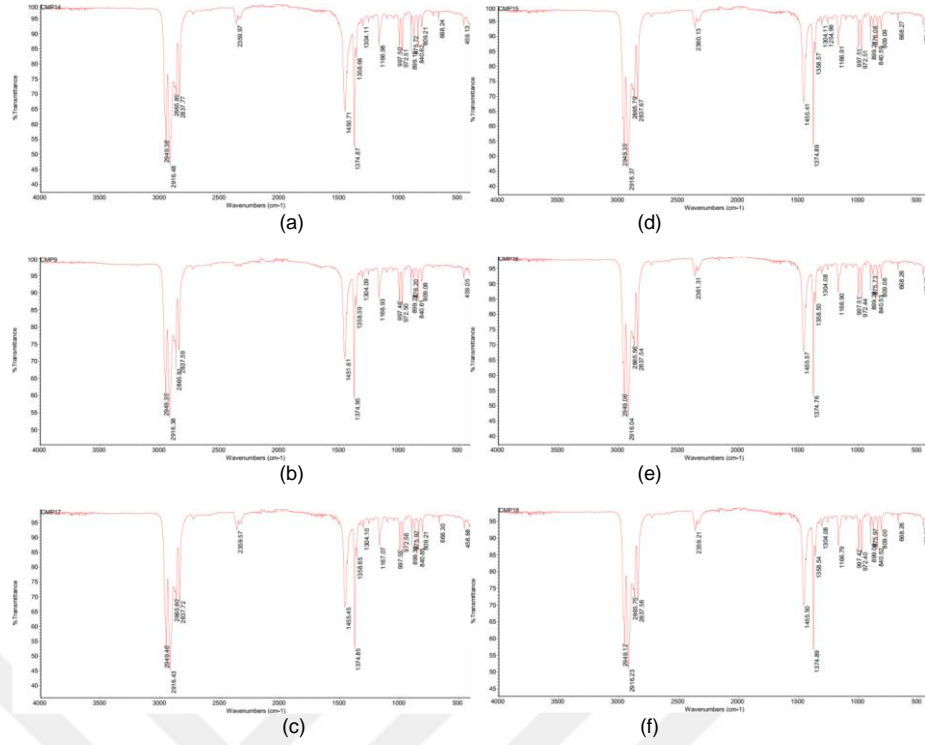
PP+OP+MÇ hibrit kompozitlerinde MÇ türünün etkisi

Bu çalışmanın ilk aşamasında mermer işleme tesisi atıksularının arıtımından altı farklı türde fizikokimyasal arıtma çamuru elde edilmişti. Kurutulup elekten geçirilen altı farklı MÇ tozu ile aynı dozda, aynı koşullarda elde edilen Şekil 4.100'de görülen hibrit kompozitlerin nitelikleri üzerinde etkileri bu bölümde ortaya konulmuştur. İkili kompozitlerin yukarıdaki bulgularına dayanılarak PP %90 oranında tutulup eklenen OP

ve MÇ eşit oranlarda çalışılarak sadece MÇ türü değiştirilmiştir. Kompozit numunelerinin hepsi kahverengidir. Aslında tek başına PP kompoziti hafif şeffaf beyaz, sadece MÇ varlığında daha opak beyaz olan kompozitlerde OP varlığı baskın rengin kahverengi olmasıyla sonuçlanmıştır. Eklenen OP ve MÇ tane boyutları aynı olmasına karşın kompozit plakalarında OP taneleri ayırt edilebilmektedir. Kompozitlerin kimyasal yapılarında birkaç küçük pik haricinde farklılık olmadığı FTIR spektrumlarında görülmektedir (Şekil 4.101).

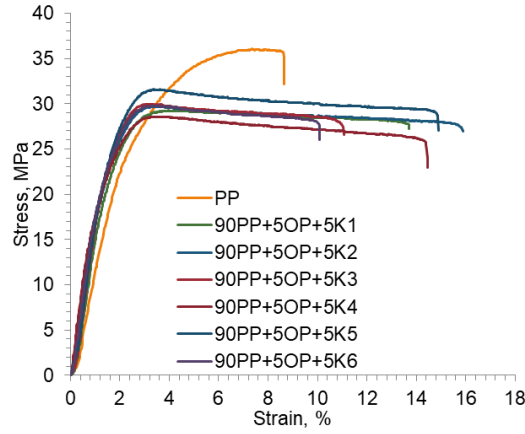


Şekil 4.100. 90PP+5OP+5MÇ kompozitleri (a) MÇ:K1 (b) MÇ:K2 (c) MÇ:K3 (d) MÇ:K4 (e) MÇ:K5 (f) MÇ:K6

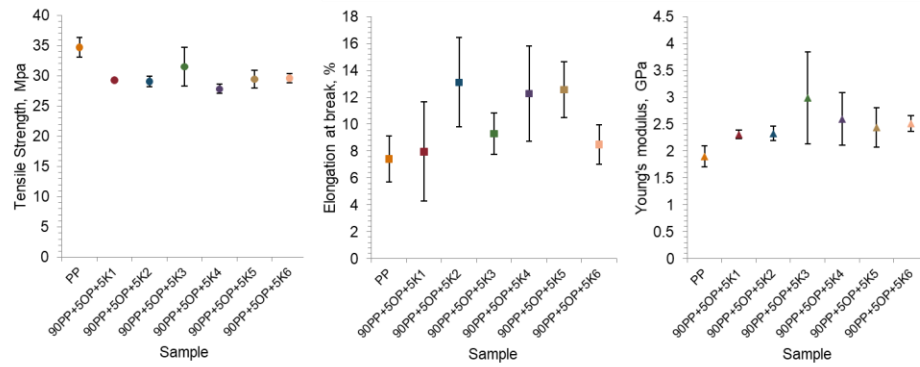


Şekil 4.101. 90PP+5OP+5MÇ kompozitlerinin kimyasal yapıları (FTIR Spektrumları) (a) MÇ:K1 (b) MÇ:K2 (c) MÇ:K3 (d) MÇ:K4 (e) MÇ:K5 (f) MÇ:K6

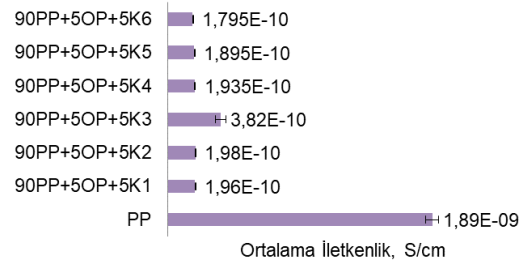
Altı farklı MÇ numunesiyle hazırlanan kompozitlerin gerilme diyagramları birbirine benzer eğilimdedir ve hepsi PP kontrol numunesinden farklıdır (Şekil 4.102). MÇ türleri arasında diğerlerinden belirgin şekilde öne çıkan gerilme diyagramı bulunmamaktadır. Çekme dayanımları da birbirine yakın olup (Şekil 4.103) en yüksek ve PP kompozitine en yakın çekme dayanımı K3 türü mermer çamuruyla elde edilmiştir. Çekme testi için aynı kompozit plakasının farklı bölgelerinden kesilen numunelerin yakın yapıda olduğunu ve elde edilen değerlerin standart sapmalarının küçük olduğunu hata çubukları göstermektedir. Buna karşılık çekmede uzama değerleri hem MÇ türüne göre farklılaşmıştır, hem de standart sapmaları daha yüksektir. Elastisite modülü değerleri de MÇ türleri için birbirine yakındır, ancak PP referans numunesine kıyasla daha yüksektir (Şekil 4.103). Kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri de benzer şekilde tüm MÇ türleri için birbirine çok yakın olup hepsi PP kompozitine göre daha yalıtıcıdır (Şekil 4.104).



Şekil 4.102. 90PP+5OP+5MÇ kompozitlerinin Gerilme-Gerinme diyagramları

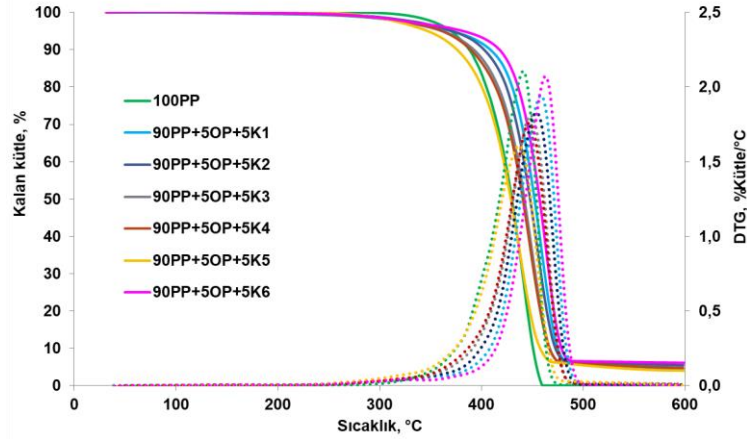


Şekil 4.103. 90PP+5OP+5MÇ kompozitlerinin mekanik özellikleri



Şekil 4.104. 90PP+5OP+5MÇ kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

Şekil 4.105'te görüldüğü gibi bütün çamur türlerinin kompozitlerinde tek aşamada termal bozunma görülmektedir ve birinci bozunma sıcaklığı ötelenmiştir. K1, K3 ve K6 kullanılan kompozitlerde referans kompozite göre daha fazla termal dayanım elde edilmiştir. Bütün kompozitlerinde bileşimindeki MÇ sayesinde referanstan daha yüksek kalıntı bıraktığı görülmektedir (Şekil 4.105).

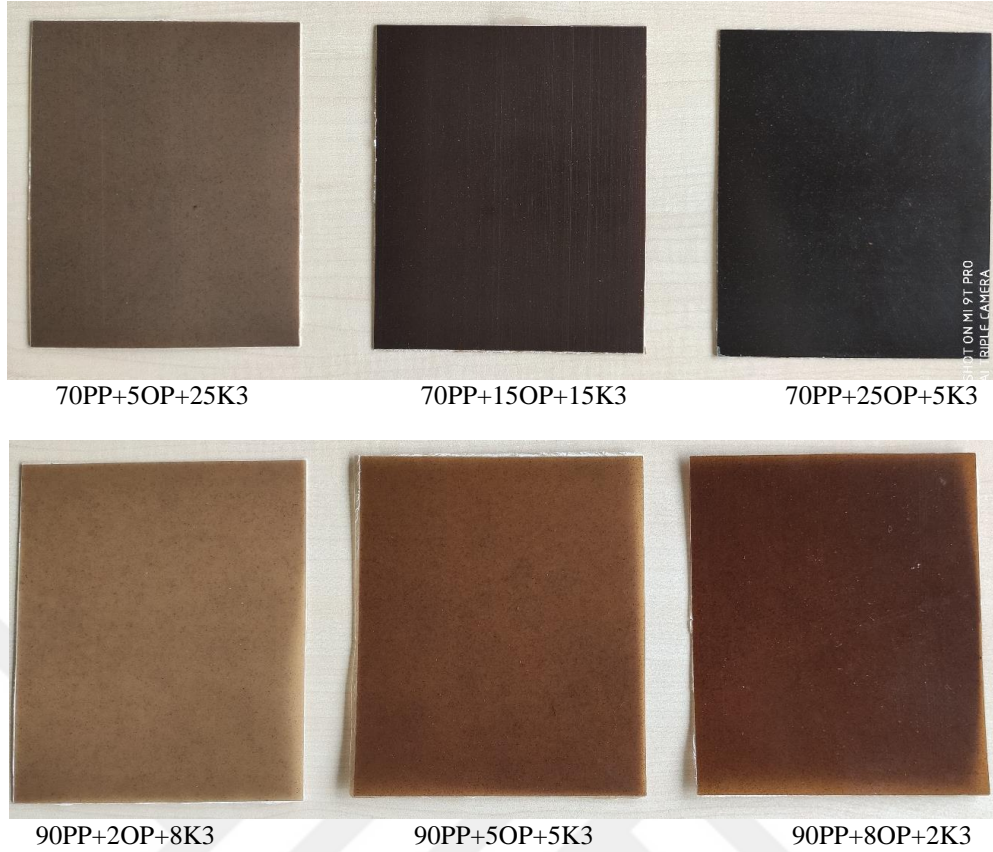


Şekil 4.105. 90PP+5OP+5MC kompozitlerinin termal özellikleri (TGA ve DTG termogramları)

PP+OP+MC(K3) hibrit kompozitlerinde karışım oranlarının etkisi

Mermer işleme tesisi atıksularının fizikokimyasal arıtma çamurları iki farklı tür mermer işleme atıksuyundan ve üç farklı kimyasal ile uygulanan arıtım sonucu elde edilmiş ve K1-K6 olarak kodlanan bu çamurlar pirolizde katalizör, kompozitlerde katkı malzemesi olarak çalışılmıştır. Önceki aşamada bu altı farklı çamur ile hazırlanan kompozitlerin mekanik, termal ve elektriksel özellikleri birbirine yakın bulunmuştu. Atıksuları ile çalışılan fabrikanın kendi arıtma tesisinde PEL kullanılmaktadır ve uzun zamandır fabrika arazisinde biriken kuru arıtma çamurları önemli bir çevresel problemdir. Ayrıca traverten türü mermer kesimi ve kullanımı ülke genelinde daha fazladır. Bu hususlar dikkate alınarak bu bölümde hibrit kompozit çalışmaları K3 çamuru kullanılarak detaylandırılmıştır.

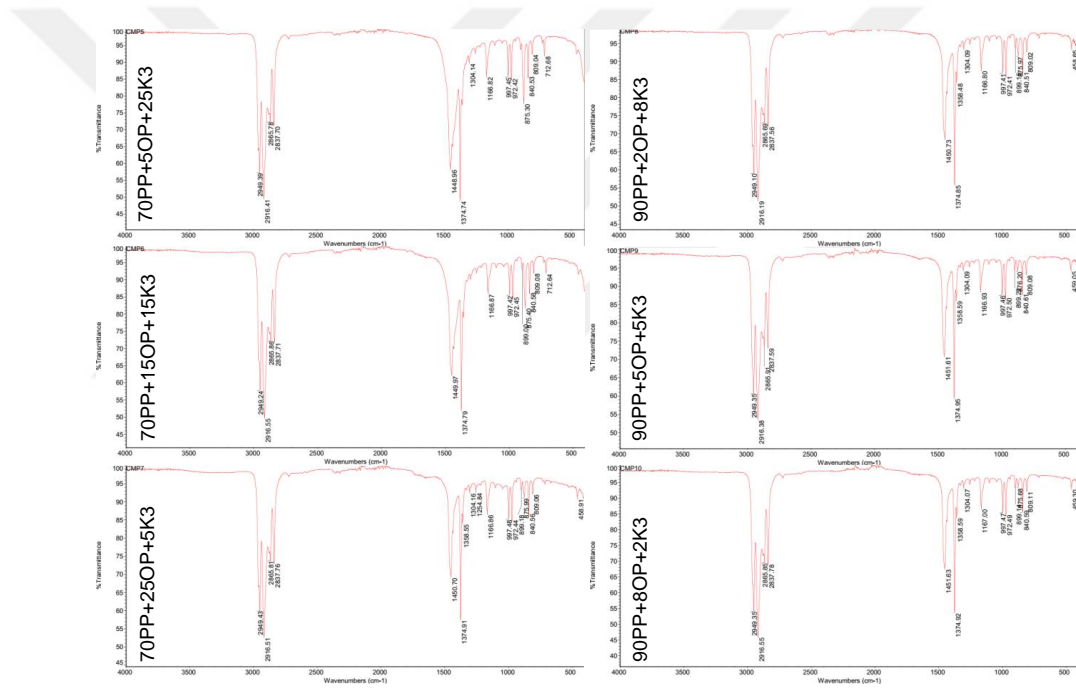
Bu aşamada hibrit kompozitlerdeki OP ve K3 oranları değiştirilerek altı farklı kompozit hazırlanmıştır (Şekil 4.106). Yaklaşım olarak hem aynı PP oranında OP ve K3 dozlarında değişiklik yapılmış, hem de PP oranının değişiminin etkisi çalışılmıştır. %90 PP bulunan kompozit örneklerinin renkleri %70 PP bulunan örneklere kıyasla daha açıktır. Kahverengi renk OP kaynaklı olduğu için her iki seride de OP oranı yükseldikçe renk koyulaşmıştır. Bu kompozitlerde de özellikle daha açık renkli olanlarda OP taneciklerinin yapıya dağılışı görülebilmektedir. Tüm kompozit örneklerinin büyük ölçüde homojen görüntüde olduğu söylenebilir.



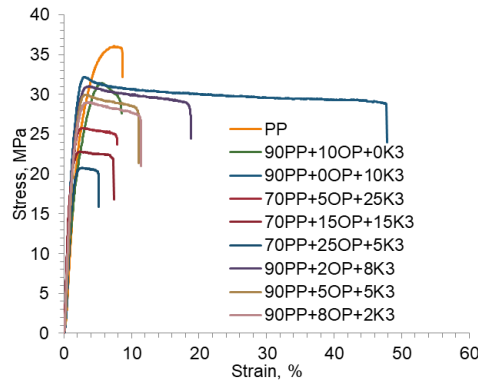
Şekil 4.106. PP+OP+K3 kompozitleri

PP+OP+K3 hibrit kompozitlerinde karışım oranlarının kompozit kimyasal yapısı üzerinde genel olarak belirgin bir fark oluşturmasa da FTIR spektrumlarında bazı piklerin farklılaşabildiği görülmüştür (Şekil 4.107). Örneğin PP bağlarını gösteren aralıktaki (URL4.7-1) piklerden 875 nm civarındaki pik büyüklükleri farklılaşmış, 899 nm civarındaki pik ($R_2C=CH_2$ 'deki C-H bant vibrasyonu (Wang ve Wang, 2019) yapıda en fazla K3 bulunan 70PP+5OP+25K3 kompozitinde hiç görülmemiştir. Benzer şekilde PP yapısındaki simetrik CH_3 deformasyonunu ve/veya C-O vibrasyonunu (Lee vd., 2016) gösteren 1304 nm civarındaki pik 70PP+15OP+15K3 kompozitinde bulunmazken, 70PP+25OP+5K3 kompozitinde diğerlerinde yer almayan 1254 nm'deki karboksilat ($-COO-$) vibrasyonu piki (Wang ve Wang, 2019) görülmüştür. OP ve K3 atıkların PP ile ikili kompozitlerine kıyasla hibrit kompozitlerde gerilme diyagramlarında düşüşler gözlenmiştir (Şekil 4.108). Mekanik özelliklerde %90 PP içeren hibrit kompozitler %70 PP içerenlere kıyasla daha yüksek çekme dayanımına sahiptir. 90PP+10OP kompozitine kıyasla, %90 PP içeren kompozitlerde ortama üçüncü bileşen olarak K3 eklenmesi çekme dayanımlarının daha yüksek olmasını sağlamıştır ve 90PP+10K3 ile yakın dayanımlar elde edilmiştir. %70 PP bazı bulunan kompozitlerde

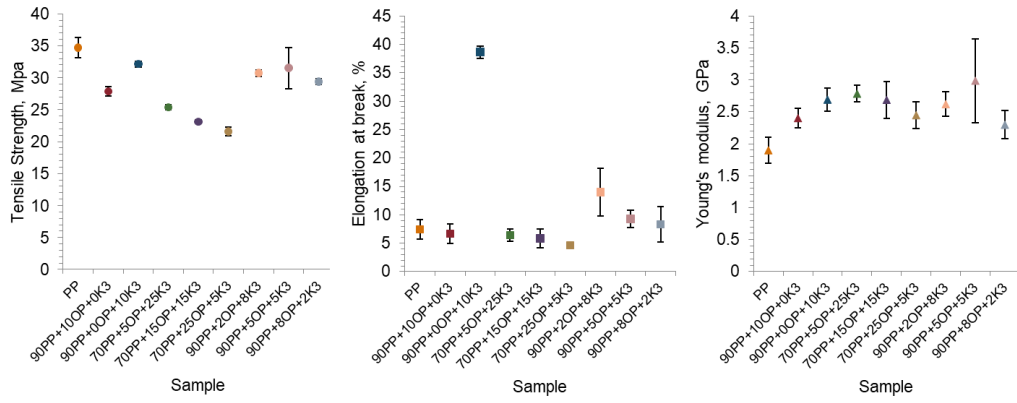
K3 oranı azaldıkça çekme dayanımı azalmıştır (Şekil 4.108; 4.109), buna karşılık %90 PP bazlı kompozitlerde en yüksek dayanım OP ve K3 eşit oranda kullanıldığında elde edilmiştir fakat bu örneklerin standart sapması da diğerlerinden yüksektir. Elastisite modülü değerlerinin hepsi saf PP kompozitten çok az yüksektir ancak yakın değerlerde bulunmuştur. %70 PP bulunan hibrit kompozitlerde K3 oranı azaldıkça elastisite modülü de çekmede uzama yüzdesi de azalmaktadır. Bu bulgulardan mermer çamurunun hibrit kompozitin dayanımına olumlu katkı sağladığı, çıkarımı yapılabilmektedir. K3 katkısının kompozitlerin iletkenliğini ters yönde etkilediği ve K3 bulunan tüm hibrit kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerinin düştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.110).



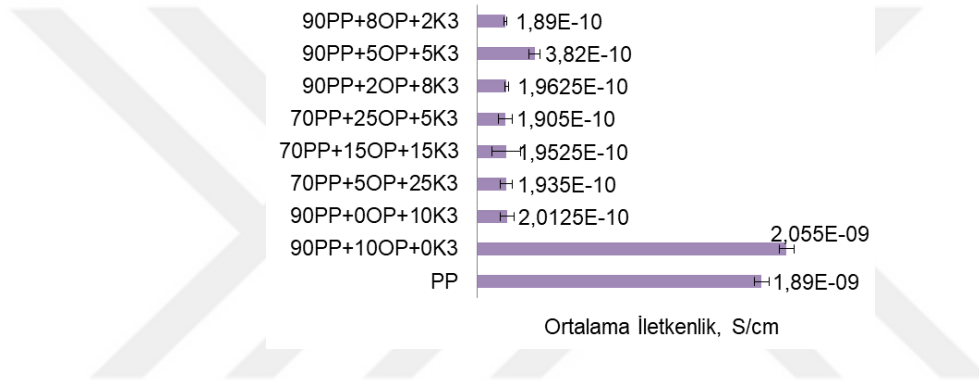
Şekil 4.107. PP+OP+K3 kompozitlerinin kimyasal yapıları (FTIR Spektrumları)



Şekil 4.108. PP+OP+K3 kompozitlerinin Gerilme-Gerinme (Stress-Strain) diyagramları

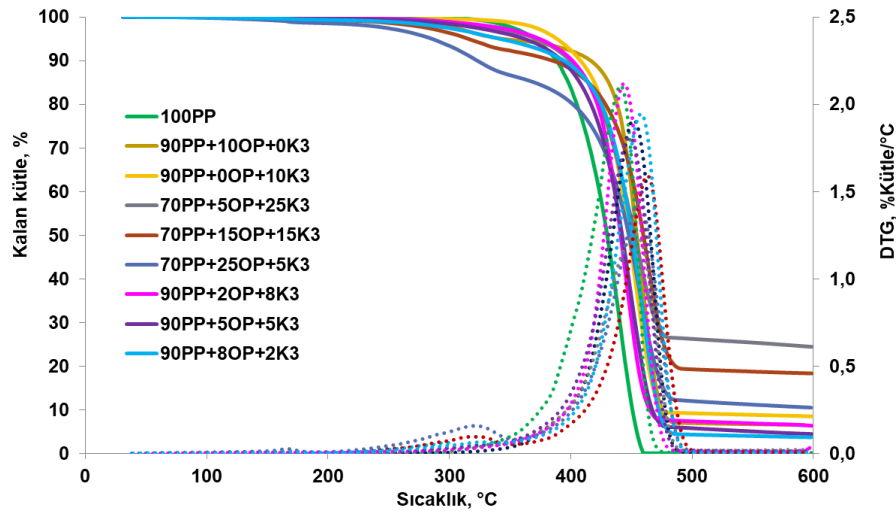


Şekil 4.109. PP+OP+K3 kompozitlerinin mekanik özellikleri (Çekme testi bulguları)



Şekil 4.110. PP+OP+K3 kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

Bu aşamada yapılan denemelerde kompozitlerin karakteristik özelliklerine hem MÇ hem OP'nin etkisinin olduğu görülmüştür. Hibrit kompozitlerin termal dayanım irdelemesinde (Şekil 4.111) İçeriğinde K3 fazla olan numunelerin birincil bozunma sıcaklığının ötelenmesi önceki aşamalarda MÇ'nin etkisinden dolayı beklenen bir durumdur. Ancak hibrit kompozitlerde OP varlığında da MÇ ilavesinin bozunma sıcaklığını yükselttiği ve DTG piklerinde de referans PP ile yaklaşık aynı veya daha yüksek dayanımı temsil eden pikler dikkat çekmektedir. İlk bozunma sıcaklığını en fazla öteleyen tek başına K3 kullanılan 90PP+0OP+10K3 kompoziti iken referans PP ile en yakın olan hibrit karışım 90PP+2OP+8K3 olarak görülmektedir. 70PP+15OP+15K3 ile 90PP+8OP+2K3 ise bundan daha yüksek termal dayanım gösteren hibrit kompozitler olmuştur (Şekil 4.111). Kompozit karışımında OP ve MÇ toplam katkı dozu arttıkça ısıl bozunmanın iki aşamalı reaksiyona dönüştüğü görülmektedir. TGA kalıntısının en yüksek elde edildiği hibrit kompozit 70PP+5OP+25K3 olmuştur ki içeriğindeki yüksek K3 oranı sebebiyle bu beklenen bir sonuçtur.

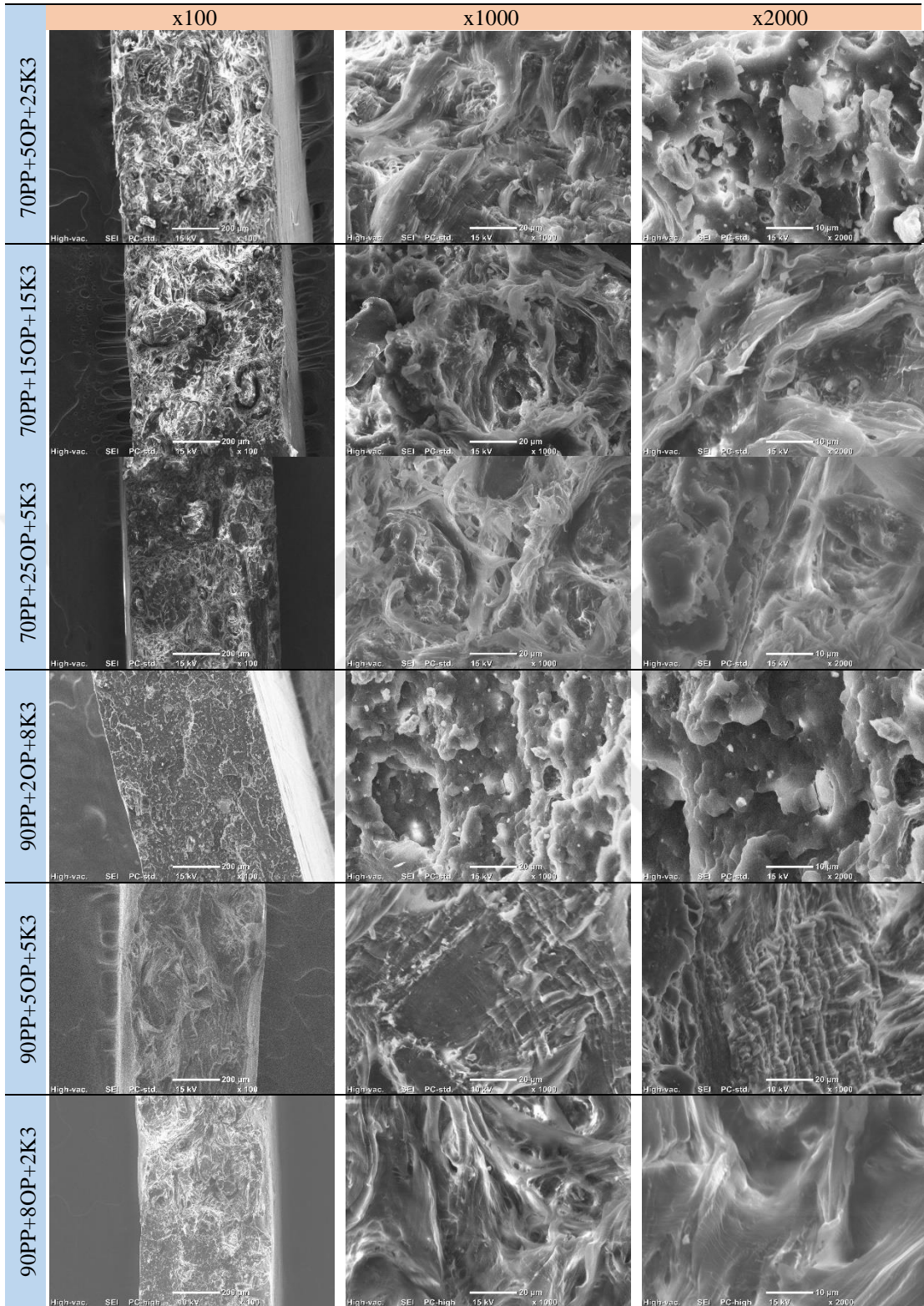


Şekil 4.111. PP+OP+K3 kompozitlerinin termal özellikleri

Farklı karışım oranlarında çalışılan kompozitlerin çekme testindeki kopma yüzeylerinden SEM görüntüleri Şekil 4.112’de görülmektedir. x100 büyütme görüntülerden %70 PP içeren kompozitlerde kırılma yüzeyi daha gözenekli ve düzensiz iken %90 PP içeren kompozitlerde yüzeyin nisbeten daha düzgün ve daha bütüncül yapıda olduğu söylenebilmektedir. K3 oranının artması ile kompozit yüzeylerinde ayrı K3 taneleri daha fazla görünürken yapıda bunların polimer ile tutunma noktalarında yapışmanın az olduğu, daha çok yanyana duruş şeklinde tutunma olduğu söylenebilmektedir. Buna karşılık OP tanelerinin polimer yapı ile daha fazla bütünleştiği ve K3 gibi ayrı gözlenmediği söylenebilmektedir. Kopma yüzeyindeki en bütüncül ve düzgün yapı, bu grupta en yüksek çekme dayanımı elde edilen 90PP+5OP+5K3 numunesinde gözlenmiştir (Şekil 4.112).

PP+OP+MC(K3) hibrit kompozitlerinde MAPP etkisi

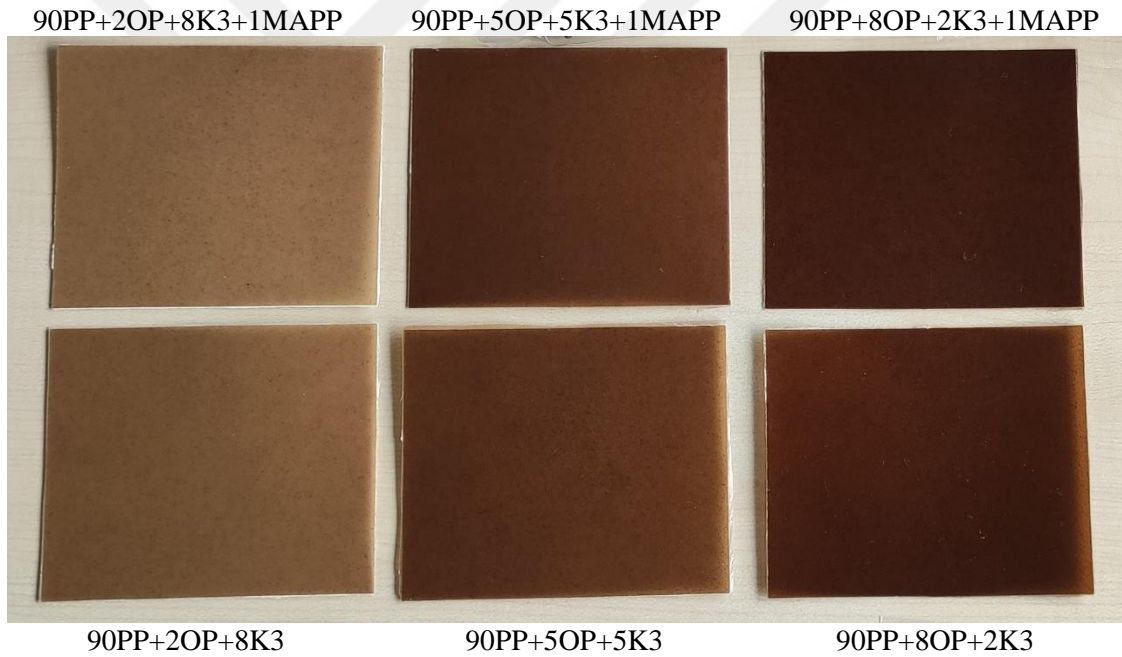
Bir önceki aşamada diğerlerinden daha yüksek mekanik dayanıma sahip olan %90 PP içerikli kompozitlerde uyumlaştırıcı kullanmanın etkileri bu aşamada ortaya konulmuştur. Aynı karışım oranlarına %1 MAPP eklenmesiyle elde edilen kompozitler Şekil 4.113’de görülmektedir. Özellikle daha fazla OP içeren numunelerde MAPP eklenmesiyle kompozit rengindeki koyulaşma MAPP’nin OP üzerindeki etkisi ile ilişkilendirilmiştir. FTIR spektrumlarında MAPP eklenen numunede 875 nm pikinin yer almadığı görülmektedir (Şekil 4.114) diğer numunelerin spektrumlarında fark bulunmadığı için burada sunulmamıştır.



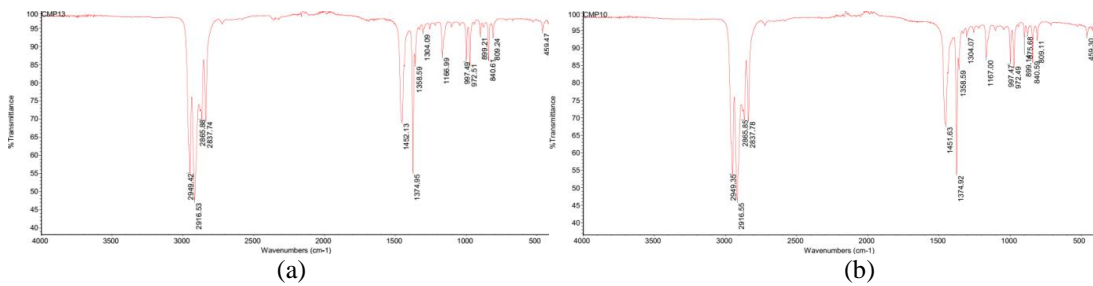
Şekil 4.112. PP+OP+K3 kompozitlerinin SEM Görüntüleri

Mekanik özelliklerde MAPP eklenmesi kompozitlerin gerilme diyagramlarını ötelemiş ve bir miktar elastikiyet kazandırmıştır (Şekil 4.115). OP ve K3 oranlarının eşit olduğu karışım kompozisyonunda MAPP varlığının çekme dayanımı üzerine etkisi

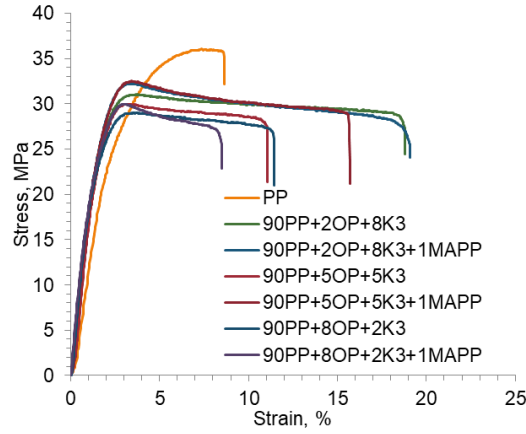
gözlenmezken, OP veya K3'ün farklı oranlarda bulunduğu kompozitlerde MAPP varlığı dayanımı yükseltmiştir. Çalışılan kompozisyonlar arasında en yüksek ve saf PP'ye en yakın dayanım K3'ün daha fazla bulunduğu 90PP+2OP+8K3 kompozisyonunda elde edilmiştir (Şekil 4.116). En yüksek dayanıma sahip bu kompozitin çekmede uzama değerleri yani elastikiyeti de diğerlerinden yüksektir ama elastisite modülü bütün kompozisyonlar için birbirine yakın ve saf PP kompozitten yüksektir (Şekil 4.115 ve Şekil 4.116). Elektriksel iletkenlik değerleri de önceki kompozitlerde olduğu gibi burada da K3 bulunan bütün numunelerde düşüktür (Şekil 4.117). MAPP bulunmasının kompozit kopma yüzeyi üzerindeki etkileri MAPP olmayan örneklerle kıyaslamalı olarak Şekil 4.118'de görülmektedir. MAPP'nin yüzeyin daha homojen yapıya dönüşmesine ve katkıların yapı içerisine daha uyumlanmasına katkısı SEM görüntülerinde belirgindir.



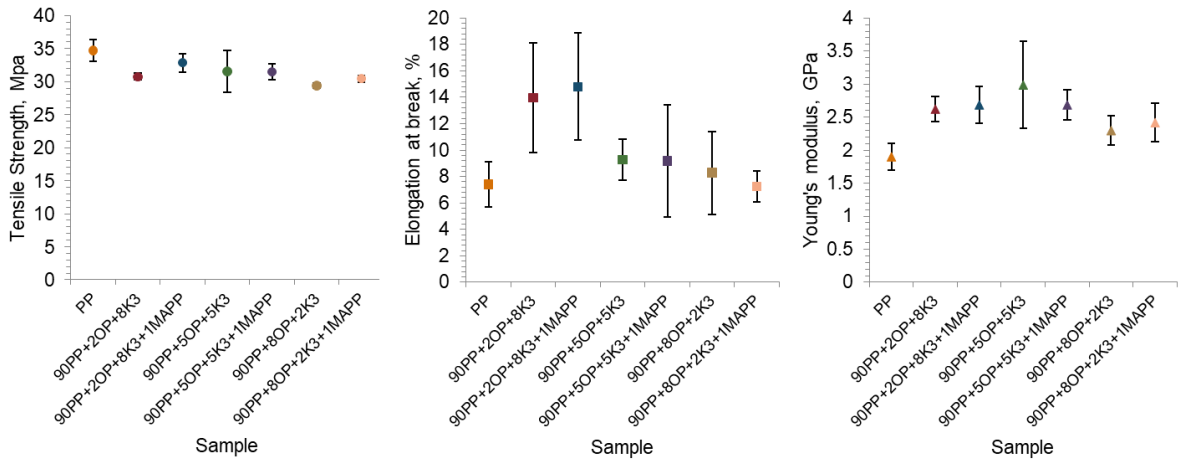
Şekil 4.113. PP+OP+K3+MAPP kompozitleri



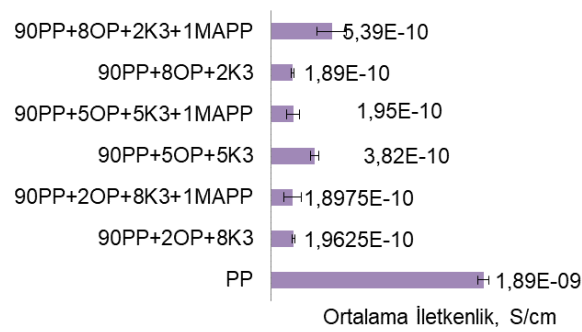
Şekil 4.114. PP+OP+K3+MAPP kompozitlerinden (a) 90PP+8OP+2K3+1MAPP ve (b) 90PP+8OP+2K3'ün kimyasal yapıları



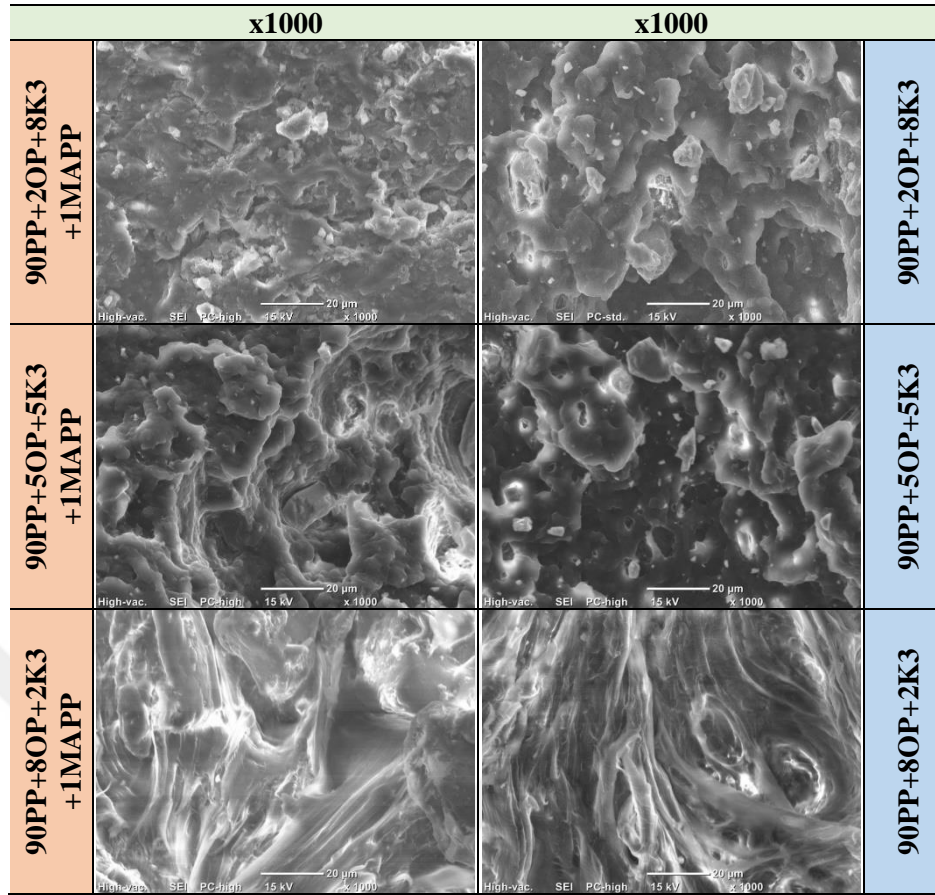
Şekil 4.115. PP+OP+K3+MAPP kompozitlerinin Gerilme-Gerinme diyagramları



Şekil 4.116. PP+OP+K3+MAPP kompozitlerinin mekanik özellikleri

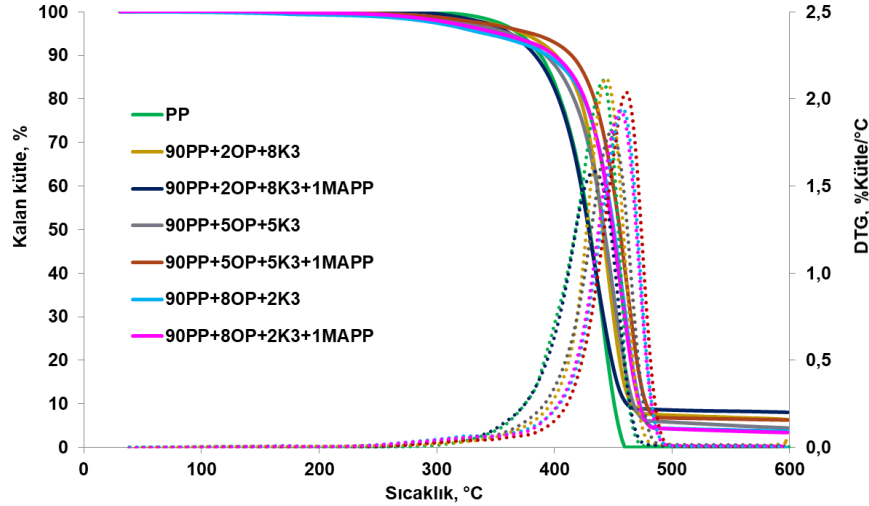


Şekil 4.117. PP+OP+K3+MAPP kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri



Şekil 4.118. PP+OP+K3+MAPP kompozitlerinin SEM görüntüleri

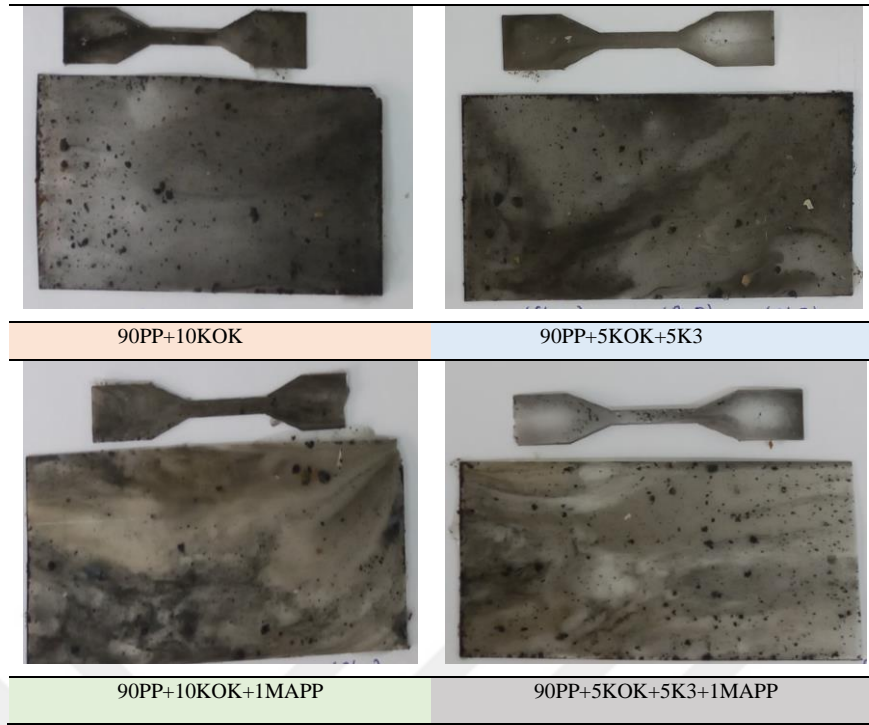
Önceki aşamada diğerlerine göre mekanik dayanımı ve termal dayanımı daha yüksek bulunan %90 PP içerikli hibrit kompozitlerde uyumlaştırıcı kullanmanın termal özelliklere etkileri Şekil 4.119'da görülmektedir. Mekanik dayanımları referans PP ile kıyaslanabilir ölçüde yakın, elektriksel açıdan da yalıtkan bulunan bu hibrit kompozit örneklerinin termal dayanımları referans numuneden çok az daha yüksek bulunmuştur. MAPP eklenmesiyle en belirgin gelişim OP içeren örneklerde gözlenmiştir. Önceki bulgularda OP varlığı kompozit özelliklerini az da olsa düşürmekteydi ve OP dozu yüksek olan numuneler başarılı kompozitler arasında sayılmamıştı. Oysa bu aşamada MAPP varlığında 90PP+5OP+5K3+1MAPP ve 90PP+8OP+2K3+1MAPP hibrit kompozitlerinin DTG piklerinin hem daha aşağıda, hem de daha sağda olduğu gözlenmiş, buna göre termal dayanımlarının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.119). Bu hibrit kompozitlerdeki kopma yüzeyi görüntülerinde de MAPP etkisi ile yüzey homojenliğinin daha fazla sağlandığı SEM görüntülerinden görülebilmektedir (Şekil 4.118).



Şekil 4.119. PP+OP+K3+MAPP kompozitlerinin termal özellikleri

PP+MÇ hibrit kompozitlerinde piroliz kokunun etkisi

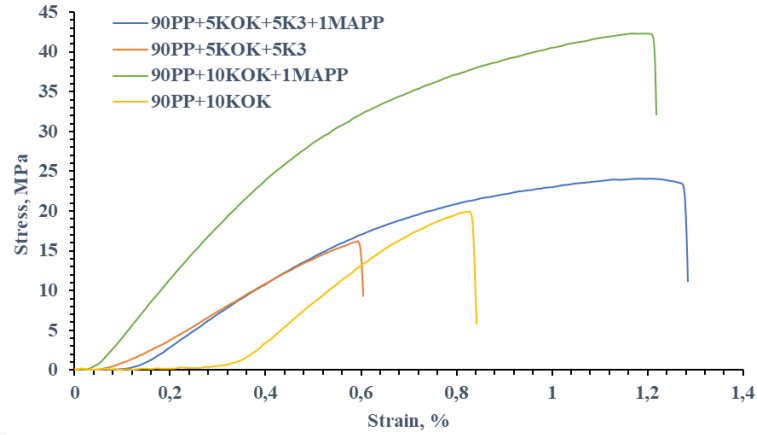
Çalışmanın bu bölümünde ticari PP matrisli hibrit kompozitlerde mermer çamurunun yanı sıra OP biyokütlesinin yerine OP+MÇ pirolizinden elde edilen piroliz koku seçilen kompozit üretim koşulu için denenmiştir. MÇ için önceki bölümlerde sunulduğu üzere kompozitin termal dayanım ve mekanik dayanım üzerindeki etkisi daha iyi olduğundan K3 türü, piroliz koku için ise OP+K1'in 500°C, %40 katalizör dozunun beklemesiz pirolizi ile elde edilen piroliz koku seçilmiştir. Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere 500°C, %40K1 piroliz koşulunda elde edilen piroliz koku karakteristik özellikler dikkate alınarak beklemeli piroliz için seçilen koşullardan birisidir. Bu sebeple, kompozit üretiminde de aynı piroliz koku denenmiştir. Şekil 4.120'de üretilen PP+K3+Piroliz koku hibrit kompozitleri sunulmuştur. Piroliz kok numuneleri kompozit üretiminde öğütülerek kullanılmış olsa da üretilen kompozit malzemenin bazı bölgelerinde kokların aglomerasyon oluşturduğu gözlenmektedir. Elde edilen tüm kompozitlerde MAPP kullanımının etkisi ile bu flokların daha küçük floklara dönüştürüldüğü ve kompozit yüzeyinde daha çok dağıldığı gözlenmiştir. MAPP'nin kompozitteki dağılımı en çok etkilediği koşul ise tek başına piroliz kokunun PP matrisli kompozitte katkı malzemesi olarak değerlendirildiği koşuldur. Görsel olarak en az floklaşmanın gözlendiği kompozit üretim koşulu 90PP+10KOK+1MAPP'dir (Şekil 4.120).



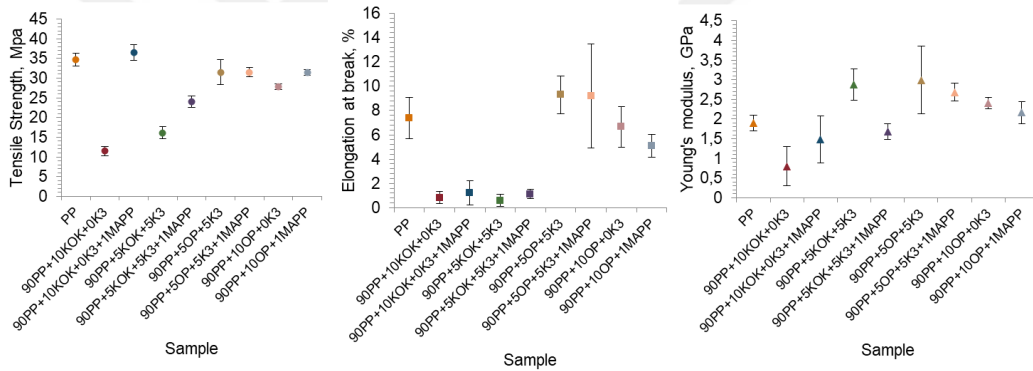
Şekil 4.120. PP+K3+Piroliz koku kompozitleri

Şekil 4.121’de PP+K3+Piroliz koku kompozit malzemelerinin gerilme-gerinim diyagramları, Şekil 4.122’de ise mekanik özellikleri sunulmuştur. Grafiklere göre OP biyokütlesi yerine MAPP varlığında piroliz kokunun katkı malzemesi olarak kullanılması kompozit malzemenin mekanik dayanımını ve tokluk değerini arttırmıştır. Üretilen tüm kompozit malzemeler içerisinde 36,5 MPa gerilme dayanımı ile 90PP+10KOK+1MAPP en yüksek mekanik dayanıma sahip, referans PP kompozit numunesinin gerilme dayanımından daha yüksek dayanımın elde edildiği kompozit numunesi olmuştur. MAPP eklenmeden tek başına piroliz koku eklendiğinde ise kompozit numunenin mekanik dayanımı çok yüksek değildir. Benzer şekilde kok ve K3 katkı malzemelerinin birlikte kullanıldığı koşulda da MAPP ilavesi kompozitin gerilme dayanımını arttırmıştır (Şekil 4.121 ve 4.122). 90PP+10KOK numunesinin gerilme dayanımı 11,5 MPa iken, MAPP ilavesiyle bu değer 36,5 MPa’a; 90PP+5KOK+5K3 kompozitinin gerilme dayanımı ise MAPP ile birlikte 16,1 MPa’dan 24 MPa’a yükselmiştir. Kopma anındaki uzama piroliz kokunun ilave edildiği kompozit numunelerinde referans numuneye kıyasla azalma göstermiş, elastisite modülü değeri ise referans numuneye kıyaslanabilir ölçüde veya daha yüksek bulunmuştur (Şekil 4.122). Bu sonuçlara göre piroliz kok ilavesinin kompozit malzemenin sünekliğini azaltarak kırılabilirliği bir miktar arttırdığı belirtilebilir. Benzer şekilde Soğancıoğlu vd., (2017) piroliz koklarının termoset bazlı kompozit malzeme üretiminde katkı malzemesi

olarak kullanıldığında artan dozla beraber kompozit malzemenin kırılma gerilmesini arttırdığını, esnekliğini ise azalttığını vurgulamışlardır.

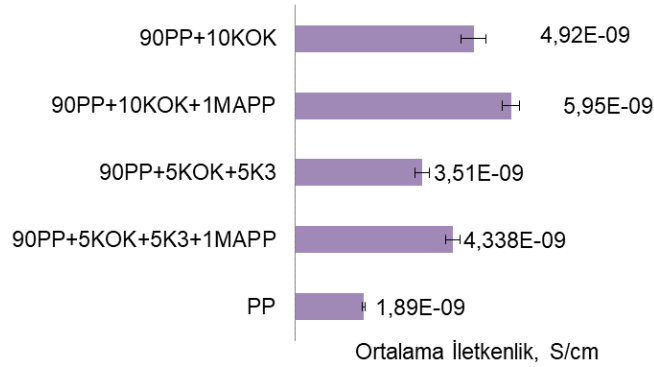


Şekil 4.121. PP+K3+Piroliz koku+MAPP kompozitlerinin Gerilme-Gerinme diyagramları



Şekil 4.122. Kompozit katkı malzemelerinin mekanik özelliklerinin kıyaslanması

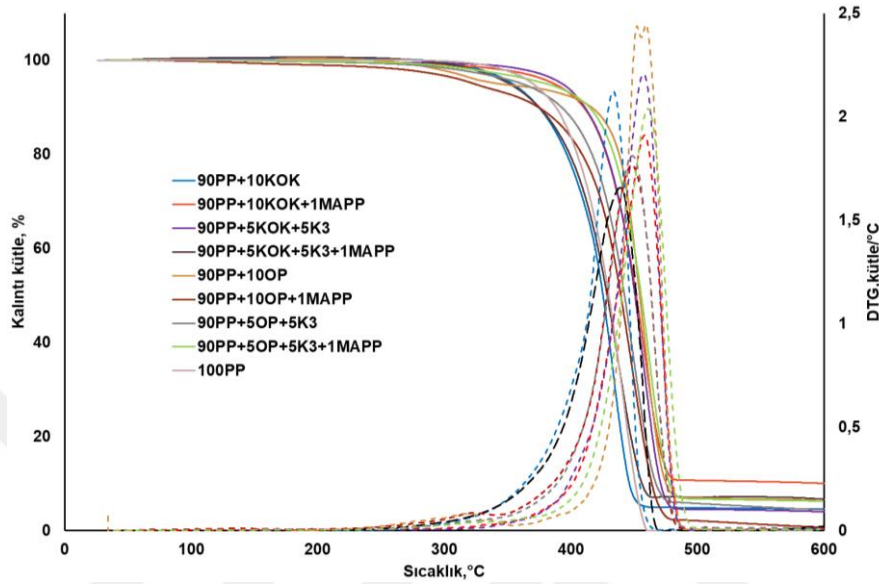
Şekil 4.123'te PP+K3+Piroliz koku kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri sunulmuştur. Genel olarak kompozit üretiminde katkı malzemesi olarak OP yerine OP+K1 piroliz kokunun kullanılmasının kompozitin elektriksel iletkenliğini arttırdığı vurgulanabilir. Bu durumun piroliz koklarının biyokütleyle kıyasla daha iletken bir yapıda olmasından kaynaklandığı belirtilebilir. Kompozit üretiminde MAPP kullanımıyla beraber kokların daha homojen bir şekilde kompozitin içerisinde dağılması ve ara yüzey bağlanmasının artmasıyla beraber tek başına kokun kullanıldığı ve K3 ile kokun birlikte kullanıldığı kompozitlerde iletkenlik değeri artış göstermiştir (Şekil 4.123).



Şekil 4.123. PP+K3+Piroliz koku kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

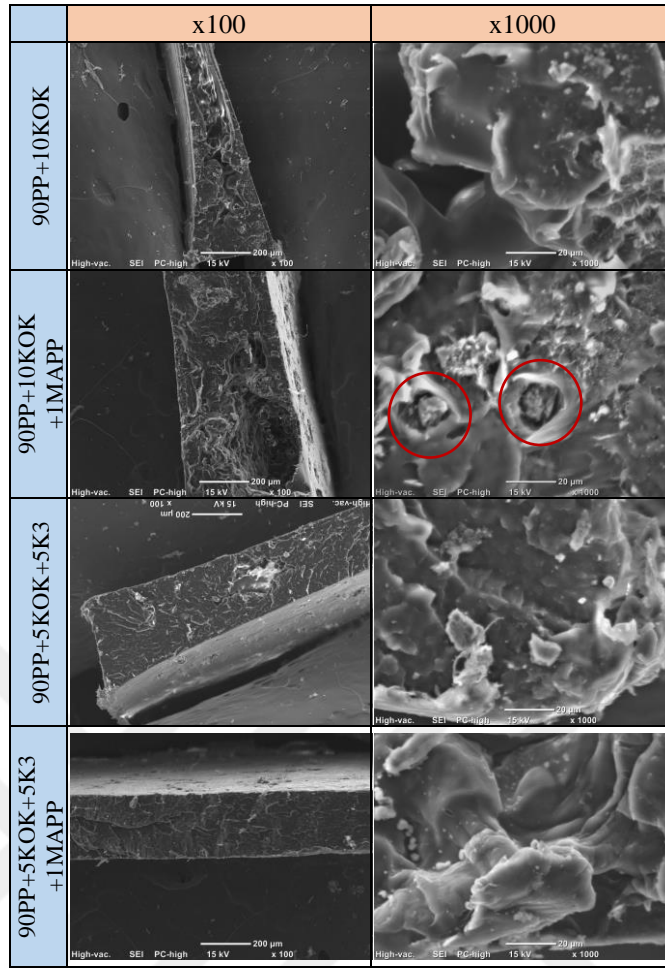
Şekil 4.124'te piroliz koku, OP biyokütlesi ve K3 ile hazırlanmış kompozit numunelerinin termal özellikleri karşılaştırılmıştır. Kompozit numunede katkı malzemesi olarak OP kullanıldığında piroliz koku ve K3'e kıyasla termal bozunmanın daha düşük sıcaklıkta başladığı gözlenmektedir. 90PP+10KOK ve 90PP+10KOK+1MAPP kompozitleri yaklaşık 300-350°C aralığında, diğer kompozitler ise 400°C sonrasında bozunmaya başlamıştır (Şekil 4.124). OP ve K3'ün beraber kullanıldığı kompozitlerde ise K3'ün yüksek dayanımından dolayı termal dayanım tek başına OP'nin katkı malzemesi kullanıldığı kompozitlere kıyasla daha yüksektir. PP matrisli kompozitlerde 500°C, %40K1 piroliz koşulunda elde edilen piroliz kokunun tek başına ve K3 ile birlikte katkı malzemesi olarak kullanılması ise kompozitlerin termal dayanımını arttırmıştır. Bu kompozitlerde MAPP ilavesi de yine kompozitlerin termal özelliği üzerinde olumlu bir etki yapmıştır. Hem 90PP+10KOK hem de 90PP+5KOK+5K3 kompozitine MAPP ilavesiyle beraber termal dayanım artış göstererek 600°C sonunda elde edilen kalıntı kütlesi artmıştır. MAPP uyumlaştırıcısı Şekil 4.120'de görüldüğü üzere kompozitlerdeki katkı malzemesi ve matris faz arasındaki ara yüzey bağlanmasını kuvvetlendirerek daha homojen bir dağılım sağlamaktadır, bu durumda kompozitin termal ve mekanik özelliklerini olumlu bir şekilde etkilemektedir. 600°C'deki en yüksek kalıntı kütlesi ise 90PP+10KOK+1MAPP aittir. Bu bulgu literatürdeki çalışmalarla da örtüşmektedir. Soğancıoğlu vd., (2017) epoksi matrisli kompozitlerde HDPE ve LDPE plastiklerinin 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz koklarının kompozitteki termal dayanımı arttırdığını vurgulamıştır. Bir başka çalışmada PP matrisli kompozitlerde lignoselülozik biyokömürü kullanımının saf PP kompozitine kıyasla başlangıç termal bozunma sıcaklığını ötelediği ve termal dayanımı arttırdığı vurgulanmıştır (Elnour vd., 2019). Piroliz koklarının termal olarak kararlı bir yapıya sahip olması, kompozitlerin içindeki uçucu ayrışma ürünlerinin

difüzyonunun piroliz kokuyla beraber engellenmesi, termal dönüşüm sırasında üretilen uçucu gazların kütle transferinde piroliz kokuyla beraber sınırlamaların meydana gelmesinden dolayı piroliz kokunun PP matrisli kompozitlerde termal dayanımı iyileştirdiği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.124. PP+K3+Piroliz koku kompozitlerinin termal özellikleri

PP+K3+Piroliz koku kompozitlerinin çekme testindeki kopma yüzeylerinden çekilmiş olan SEM görüntüleri Şekil 4.125'te sunulmuştur. MAPP ilavesi hem tek başına piroliz kokunun katkı malzemesi olarak kullanıldığı kompozitte hem de piroliz koku ve mermer çamurunun birlikte kullanıldığı kompozit numunelerinde kompozit yüzeyinin daha pürüzsüz olmasını ve katkı malzemelerinin gözeneklere daha fazla oranda yerleşmesini sağlamıştır. Üretilen kompozit numuneler arasında en yüksek mekanik dayanımın gözlendiği 90PP+10KOK+1MAPP kompozitinde kokların PP matrisinin gözeneklerine diğer kompozit bileşimlerine göre daha iyi bir oranda yerleşmiş olduğu Şekil 4.125'te açıkça gözlenmektedir. Dahası bu kompozit numunesinde kok ve mermer çamurunun birlikte kullanıldığı duruma kıyasla koklardaki aglomerasyon ve PP matrisin yüzeyinde konumlanma durumunun daha az oranda olduğu da belirtilebilir.

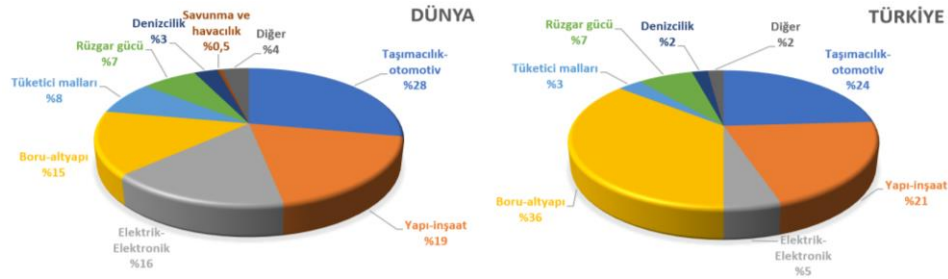


Şekil 4.125. PP+K3+Piriliz koku kompozitleri SEM görüntüleri

4.5.5. PP matrisli kompozitlerin ileri dönüşüm potansiyellerinin değerlendirilmesi

Çeşitli sektörlerde kompozit kullanımı hem Dünya genelinde hem de Türkiye’de gün geçtikçe artış göstermektedir. 10.Kalkınma Planının 668.ci maddesinde kimya sektöründe; plastik ve kompozit malzemeler gibi alanlarda yapılacak olan yeni yatırımların ve kimya parklarının kurulmasının destekleneceği ibaresine yer verilmiştir (Kalkınma Bakanlığı, 2018). Bu doğrultuda da birçok özel sektör firması kompozit malzeme üretimine yönelmeye başlamıştır. Kalkınma Bakanlığının hazırlamış olduğu 11.kalkınma planına göre Türkiye’de 180 orta ve büyük ölçekli şirket, 700-800 kısmen kompozit malzeme üretimiyle uğraşan şirket olmak üzere kompozit sektörü katma değeri yüksek bir sektör konumuna gelmiştir (Kalkınma Bakanlığı, 2018). Hem Türkiye’de hem de Dünyada kompozit malzeme sektörünün en çok geliştiği sektörlerin başında boru-altyapı, taşımacılık-otomotiv ve yapı-inşaat sektörleri gelmektedir (Şekil 4.126). Türkiye genelinde elektrik-elektronik sektöründe kompozit malzeme kullanımı

çok yüksek olmamasına rağmen, Dünya pazarında bu sektörde de kompozit malzemeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda ise savunma sanayisinde kompozit malzeme kullanımını giderek yaygınlaşmakta ve Dünya genelinde ilgi çeken konular arasında yer almaktadır.



Şekil 4.126. Kompozit malzemelerin sektörlere göre pazarda hacimsel olarak dağılımı

Çizelge 4.20, 4.21 ve 4.22’de çalışma kapsamında farklı koşul ve oranlarda üretilmiş olan tüm kompozitlerin mekanik, termal ve elektriksel iletkenlik özellikleri kıyaslanmış ve özet tablo olarak sunulmuştur. Genel olarak değerlendirildiğinde, mermer çamurlarının ve OP’nin tek başına ve birlikte PP matrisli kompozitte katkı malzemesi olarak kullanılması tek başına PP kompozitine kıyasla mekanik dayanım ve elektriksel iletkenlik değerini düşürmüştür, termal dayanımı ise arttırmıştır. Piroliz koku ise hem tek başına hem de mermer çamuruyla beraber kullanıldığında karakteristik özellikler anlamında daha olumlu sonuçlar vermiştir. Özellikle piroliz koku MAPP ile birlikte kullanıldığında PP matrisli kompozitlerde referans kompozit numunesine kıyasla termal ve mekanik dayanımı arttırmıştır. Sonuç olarak çalışma kapsamında Çizelge 4.20-22’de sunulduğu üzere karakteristik özellikler anlamında birbirinden farklı kompozit malzemeler üretilmiştir. Çizelge 4.23’te otomotiv ve inşaat sektöründe polimer matrisli kompozitlerin yaygın bir şekilde kullanıldığı alanlar ve bu sektörlerde kullanım için talep edilen özellikler özetlenmiştir. Türkiye ve dünyada kompozitlerin en çok kullanıldığı sektörler otomotiv ve inşaat sektörü olduğu için Çizelge 4.23 bu iki sektör için hazırlanmıştır. Çizelgede görüldüğü üzere, termal dayanımı yüksek kompozitler oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir (araç tamponu, paspas, kapı, elektrik telleri vb.). Dolayısıyla çalışma kapsamında üretilen tüm kompozitlerin mekanik dayanımını iyileştirici modifikasyon denemeleriyle termal dayanımın yüksek olması gereken kompozit uygulama alanlarında geliştirilerek kullanılabilir potansiyelinin olduğu vurgulanabilir. Dahası, OP-K1 pirolizi sonucu elde edilen piroliz

kokunun kompozitte hem termal dayanımı hem de mekanik dayanımı arttırdığı göz önüne alınacak olunursa, bu kompozitlerin birçok farklı sektörde kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Bu doğrultuda OP-K1 piroliz koklarının PP matrisli kompozit üretiminde farklı karışım oranları ve çalışma koşullarının denenerek üretilen kompozitin karakteristik özelliklerinin iyileştirilmesi önerilmektedir. Termal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra çalışma kapsamında üretilen kompozitlerin çoğunun yarı iletken özelliğe sahip olması da yine bu kompozitlerin Çizelge 4.23'te sunulduğu üzere birçok sektörde kullanım potansiyelinin olduğunu göstermektedir. Çalışma kapsamında kompozit üretiminde kullanılan katkı malzemelerinin atık ve/veya atığın termal dönüşüm katı nihai ürünü olması, sürdürülebilir olması, düşük maliyetli olması, kolay bulunabilmesi ve yüksek miktarda üretilmesi çevre dostu ve düşük karbonlu kompozit üretimine dolayısıyla da ileri dönüşüm ve dögüsel ekonomiye katkı sağlamaktadır.

Çizelge 4.23. Polimer matrisli kompozitlerin otomotiv ve inşaat sektöründe kullanım alanları ve sektörde kullanım için gerekli kompozit özellikleri (Barbuta vd.,2012; Kangishwar vd.,2022)

Otomotiv sektöründe polimer matrisli kompozitlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar	Sektörde kullanım için talep edilen özellikler
Araç dış kapı paneli, jant kapakları, diğer gövde parçaları	Kolay boyanabilme, yalıtım özelliğinin iyi olması ve mekanik dayanımın yüksek olması
Araç tamponu ve paspasları	Termal dayanımının yüksek olması, sertliğin yüksek olması
Hidrolik silindir, hafif gövde parçaları, çatı kaplama levhaları	Termal dayanımının ve korozyon direncinin yüksek olması, kolay işlenebilmesi
ABS sistemi, gösterge paneli	Aşınmaya ve darbeye karşı direncinin yüksek olması
Yapı-inşaat sektörleri sektöründe polimer matrisli kompozitlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar	Sektörde kullanım için talep edilen özellikler
Borular	Kimyasal, termal ve mekanik dayanımının yüksek olması
Yollar, pistler ve binaların temeli için kullanılan levhalar, ahşap plastikler, elektrik boruları ve su geçirmez membranlar	Seçici akışkanlara karşı düşük geçirgenlik ve yüksek dayanım
Kapılar, pencereler, elektrik telleri, tavan döşemeleri, sıhhi tesisat, drenaj bileşenleri	Hafiflik, termal ve kimyasal dayanımının yüksek olması, kolay işlenebilirlik
Yapıştırıcılar, bağlayıcılar, koruyucu kaplamalar, elektrik dağıtım kutusu, elektrik prizleri	Isıya dayanıklı, asitlere ve suya karşı yüksek dirence sahip olması, mekanik dayanımın yüksek olması, elektrik iletkenliğinin düşük olması

Çizelge 4.20. Traverten ve beyaz mermer çamurunun kompozitte katkı malzemesi olarak kullanımının kompozit malzemenin karakteristik özellikleri üzerindeki etkilerinin kıyaslanması

Kompozit türü	Mekanik dayanım		Termal dayanım		Elektriksel iletkenlik	
Ticari PP	>30 MPa		Düşük		Yarı iletken (Ticari PP kompoziti iletkenlik değeri: 0,13-0,16 S/cm)	
	MÇ türü ile değişim	MÇ oranı ile değişim	MÇ türü ile değişim	MÇ oranı ile değişim	MÇ türü ile değişim	MÇ oranı ile değişim
PP +MÇ _{TR}	Anlamli bir fark gözlenmemiştir.	Oran artışı ile mekanik dayanım azalmıştır.	Üretilen tüm kompozitler yüksek termal dayanıma sahiptir. En yüksek termal dayanım değeri K1 ile elde edilmiştir.	Tüm mermer çamurları için doz artışı termal dayanımı arttırmıştır.	Üretilen tüm kompozitler yarı iletken özelliğe sahiptir.	Alum ve PEL artım çamurlarında doz artışı ile elektriksel iletkenlikte değişim gözlenirken, FeCl ₃ artım çamurlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.
PP + MÇ _{BM}	Anlamli bir fark gözlenmemiştir.	Oran artışı ile mekanik dayanım azalmıştır.	Üretilen tüm kompozitler yüksek termal dayanıma sahiptir. En yüksek termal dayanımlar değeri K4 ve K5 ile elde edilmiştir.	Tüm mermer çamurları için doz artışı termal dayanımı arttırmıştır.	Üretilen tüm kompozitler yarı iletken özelliğe sahiptir.	Doz artışı ile elektriksel iletkenlikte herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 4.21. OP lignoselülozik biyokütlesinin farklı koşullarda kompozitte katkı malzemesi olarak kullanımının kompozit malzemenin karakteristik özellikleri üzerindeki etkilerinin kıyaslanması

Kompozit türü	Mekanik dayanım			Termal dayanım			Elektriksel iletkenlik		
Ticari PP	>30 MPa			Düşük			Yarı iletken (Ticari PP kompoziti iletkenlik değeri: 0,13-0,16 S/cm)		
	OP türü ile değişim	OP oranı ile değişim	Modifikasyonlar ile değişim	OP türü ile değişim	OP oranı ile değişim	Modifikasyonlar ile değişim	OP türü ile değişim	OP oranı ile değişim	Modifikasyonlar ile değişim
PP+OP	Çekirdekli OP kullanımı mekanik dayanımı arttırmıştır.	OP oranının artması mekanik dayanımı azaltmıştır.	*%1 MAPP kullanımı mekanik dayanımı bir miktar arttırmıştır. *OP'nin iyonik sıvı ile mekanik öğütme yoluyla fibrilasyonu ön	OP içerisindeki çekirdekler termal dayanımı arttırmıştır.	OP oranının artması termal dayanımı arttırmıştır.	*MAPP kullanımının termal dayanım üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.	OP içerisindeki çekirdeklerin elektriksel iletkenlik üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.	OP oranının artmasıyla elektriksel iletkenlik değeri azalış göstermiştir.	*%1 MAPP kullanımı elektriksel iletkenliği arttırmıştır.

Kompozit türü	Mekanik dayanım			Termal dayanım			Elektriksel iletkenlik		
Ticari PP	>30 MPa			Düşük			Yarı iletken (Ticari PP kompoziti iletkenlik değeri: 0,13-0,16 S/cm)		
	OP türü ile değişim	OP oranı ile değişim	Modifikasyonlar ile değişim	OP türü ile değişim	OP oranı ile değişim	Modifikasyonlar ile değişim	OP türü ile değişim	OP oranı ile değişim	Modifikasyonlar ile değişim
			işleminin kompozitlerin çekme dayanımı üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. Çekmede uzama ve elastisite modülü ise OP'ye iyonik sıvı ile ön işlem uygulanması ile artış göstermiştir.						
PLA+OP	-	OP oranının artması mekanik dayanımı azaltmıştır	* Çekme dayanımı ve çekmede uzama değeri OP'ye iyonik sıvı ön işleminin uygulanmasıyla belirgin bir artış göstermiştir. * Pirina yağı maleatının (OPOMA) çekme dayanımı üzerinde arttırıcı bir etkisi gözlenmemiştir ve karışımdaki OPOMA miktarının artması kompozitlerin çekme dayanımını azaltmıştır.		-		-	-	-

Çizelge 4.22. OP,MÇ ve Piroлиз kokunun kompozit malzemelerin karakteristik özellikleri üzerindeki etkilerinin kıyaslanması

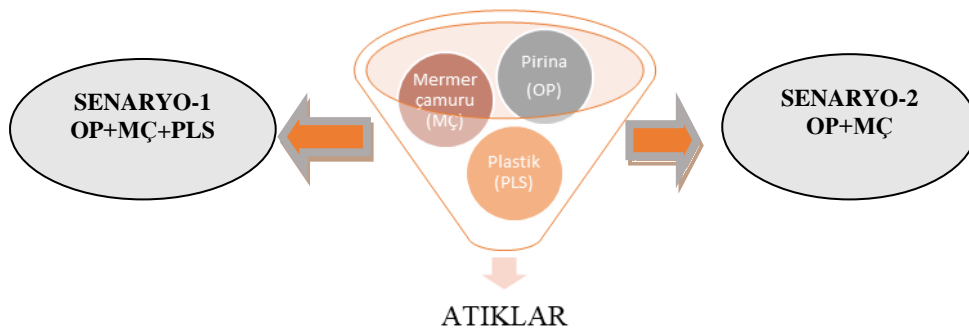
Kompozit türü	Mekanik dayanım			Termal dayanım			Elektriksel iletkenlik		
Ticari PP	>30 Mpa			Düşük			Yarı iletken (Ticari PP kompoziti iletkenlik değeri: 0,13-0,16 S/cm)		
	MÇ türü/Piroлиз koku ile değişim	Karışım oranı ile değişim	Modifikasyon ile değişim	MÇ türü/Piroлиз koku ile değişim	Karışım oranı ile değişim	Modifikasyon ile değişim	MÇ türü/Piroлиз koku ile değişim	Karışım oranı ile değişim	Modifikasyon ile değişim
PP+OP+MÇ	Çekme dayanımları birbirine yakın olup en yüksek ve PP kompozitine en yakın çekme dayanımı K3 türü mermer çamuruyla elde edilmiştir.	*%90 PP içeren hibrit kompozitler %70 PP içerenlere kıyasla daha yüksek çekme dayanımına sahiptir. *%90 PP bazlı kompozitlerde en yüksek dayanım OP ve K3 eşit oranda kullanıldığında elde edilmiştir fakat bu örneklerin standart sapması da diğerlerinden yüksektir.	OP ve K3 oranlarının eşit olduğu karışım kompozisyonunda MAPP varlığının çekme dayanımı üzerine etkisi gözlenmezken, OP veya K3'ün farklı oranlarda bulunduğu kompozitlerde MAPP varlığı dayanımı yükseltmiştir.	K1, K3 ve K6 kullanılan kompozitlerde referans kompozite göre daha fazla termal dayanım elde edilmiştir.	İlk bozunma sıcaklığının en fazla öteleyen tek başına K3 kullanılan 90PP+0OP+10K3 kompoziti iken referans PP ile en yakın olan hibrit karışım 90PP+2OP+8K3 olarak bulunmuştur.	MAPP eklenmesiyle en belirgin gelişim OP içeren örneklerde gözlenmiştir. MAPP varlığında 90PP+5OP+5K3+1MAPP ve 90PP+8OP+2K3+1MAPP hibrit kompozitlerinin termal dayanımlarının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.	Elektriksel iletkenlikler tüm MÇ türleri için birbirine çok yakın olup hepsi PP kompozitine göre daha yahtkandır.	K3 katkısının kompozitlerin iletkenliğini etkilediği ve K3 bulunan tüm hibrit kompozitlerin elektriksel iletkenliğinin ortalamaya 2×10^{-3} S/cm değerine düştüğü gözlenmiştir.	MAPP ilavesinin kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir, K3 içeren kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri düşüktür.
PP+KOK+MÇ	Piroлиз koku tek başına katkı malzemesi olarak kullanıldığında tek başına OP'nin katkı malzemesi olarak kullanıldığı	-	90PP+10KOK+1MAPP kompozit koşulu MAPP ilavesinin mekanik dayanımı en	Kompozit numunede katkı malzemesi olarak OP kullanıldığında piroлиз koku ve K3'e kıyasla	-	90PP+10KOK ve 90PP+5KOK+5K3 kompozitine MAPP ilavesiyle beraber termal	Mermer çamuruyla beraber OP yerine piroлиз kokunun katkı malzemesi olarak	-	MAPP ilavesi piroлиз kokunun tek başına ve K3 ile birlikte katkı malzemesi olarak

Kompozit türü	Mekanik dayanım			Termal dayanım			Elektriksel iletkenlik		
Ticari PP	>30 Mpa			Düşük			Yarı iletken (Ticari PP kompoziti iletkenlik değeri: 0,13-0,16 S/cm)		
	MÇ türü/Piroliz koku ile değişim	Karışım oranı ile değişim	Modifikasyon ile değişim	MÇ türü/Piroliz koku ile değişim	Karışım oranı ile değişim	Modifikasyon ile değişim	MÇ türü/Piroliz koku ile değişim	Karışım oranı ile değişim	Modifikasyon ile değişim
	kompozite kıyasla daha düşük mekanik dayanım göstermiştir. Fakat MAPP ilavesi piroliz kokunun tek başına ve MÇ ile birlikte katkı malzemesi olarak kullanıldığı kompozitlerde mekanik dayanımı ciddi oranda arttırarak, referans numuneye kıyaslanabilir seviyelere çıkarmıştır.		olumlu etkilediği koşuldur. Üretilen tüm kompozitler arasında referans kompozit numunesinden (%100PP) daha yüksek mekanik dayanım elde edilen kompozit 90PP+10KOK+1MAPP'dir.	termal bozunmanın daha düşük sıcaklıkta başladığı gözlenmiştir.		dayanım artış göstermiştir.	kullanımı elektriksel iletkenlik değerini belirgin bir şekilde arttırmıştır.		kullanıldığı kompozitlerde elektriksel iletkenlik değerini arttırmıştır.

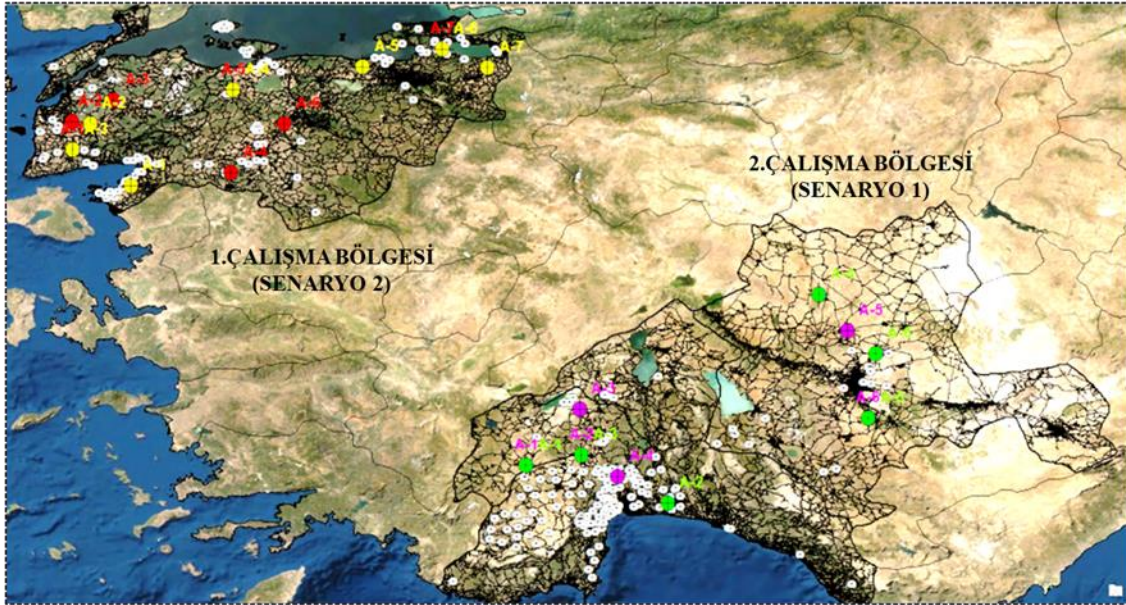
4.6. Atıkların Simbiyotik Değerlendirilmesi için Kaynakların Konumuna Göre Potansiyel Endüstriyel Simbiyoz Uygulama Bölgelerinin Belirlenmesi, Karbon Ayakizi ve Atık Taşıma Maliyeti Hesapları

4.6.1 Atık taşıma için karbon ayak izi hesaplaması ve haritaların üretilmesi

Endüstriyel simbiyoz uygulanabilecek potansiyel tesis yeri önerilebilmesinde ya da kullanılacak olan atıkların bir araya getirilmesinde ulaşım kritik bir faktördür. Atıkların kısa mesafede endüstriyel simbiyoz tesisine taşınabilmesi karbon ayak izini düşüreceğinden dolayı Türkiye genelinde yapılacak olan endüstriyel simbiyoz uygulamasında, potansiyel bölgeler üzerinde çalışılması çoğu yönden avantaj sağlayacaktır. Bu doğrultuda Türkiye'deki pirina ve mermer işleme tesislerinin yoğun olduğu bölgeler göz önünde bulundurularak endüstriyel simbiyoz uygulamasının gerçekleştirilebileceği bölgeler açısından iki farklı senaryo oluşturulmuştur ve bu senaryolar için Türkiye genelinde 2 farklı çalışma bölgesi (Çalışma bölgesi 1: Çanakkale, Bursa, Balıkesir, Yalova; Çalışma bölgesi 2: Antalya, Burdur, Isparta, Konya) seçilmiştir (Şekil 4.127 ve Şekil 4.128). Plastik atıkların oluşumu ve oluşum faktörlerinin çeşitliliğinden dolayı bunlar yayılı kaynaktan toplanmaktadır. Tek başına plastik atık üreten ve zeytin ya da mermerdeki gibi bu atıkların kaynağı olarak kabul edilecek tesis bulunmamaktadır. Daha doğrusu endüstriyel tesislerin plastik atıkları kadar evsel kullanımdan kaynaklı özellikle ambalaj atıkları da önemli PLS kaynağıdır. Bu nedenle çalışma kapsamında plastik atıkların kaynak noktaları olarak il genelinde üretilen evsel, endüstriyel plastik atıkların tamamının il merkezlerinde toplandığı, getirildiği ve tek noktada ayrıştırıldığı varsayılan toplama alanları her il için tek atık kaynak noktası olarak kabul edilmiştir (Yel,2022).



Şekil 4.127. Farklı atıkların simbiyotik işleme kombinasyonlarına göre oluşturulan senaryolar



Şekil 4.128. Çalışma bölgelerindeki tesisler, alternatif alanlar ve düzenlenmiş ulaşım ağları

Ulaşımdan kaynaklı karbon ayak izi değerleri, her bir senaryo için oluşturulan rotalar doğrultusunda tespit edilmiştir. Alternatif alanlar için ayrı ayrı karbon ayak izi (CO₂ emisyonu) değerleri hesaplanmıştır. Senaryolara göre alternatif alanlar olarak seçilen yerler için, atıkların taşınması esnasında ortaya çıkacak toplam karbon emisyonu değerleri belirlenmiştir. Alternatif alanlar arasında CO₂ emisyon değerlerine (karbon ayak izi) göre en yüksekten düşük olana doğru sıralama yapıp etkileri göz önüne alınmıştır. Ulaşımdan kaynaklı karbon ayak izinin hesaplanması için atıkların hangi tür araç ile taşındığının araştırması yapılmış ve her bir atığın taşındığı araç tipi ile ilgili bilgilere erişilmiştir (Çizelge 4.23). OP, MÇ ve PLS atıklarının her birinin taşındığı araç tipi bilgisi, kamu kurum/kuruluşları ve özel sektörde çalışan personel ile irtibata geçilerek teyit edilmiştir. Her bir atığın taşınması için Çizelge 4.23'teki bilgiler edinildikten sonra çalışma bölgeleri için atık taşıma sırasında kullanılacak ulaşım ağı verileri temin edilmiş, verilerdeki eksiklikler de tespit edilip detaylı olarak tamamlanmış ve ulaşım dayalı veri setleri düzenlenmiştir. Her bir atık türünün bulunduğu konumlar ile alternatif alanları bağlayan ve çalışma bölgesine yayılan ulaşım ağı verileri haritaya işlenmiştir (Şekil 4.128).

Çizelge 4.23. Atık türlerinin taşındığı kamyon tipleri ve özellikleri

Atık	Atık taşınması için kamyon tipleri	Birim yakıt tüketimi (L/100km)	Kamyonun taşıma kapasitesi (kg/sefer)
OP	<i>Mercedes Axor 1840 LS</i>	35	24000
MÇ	<i>Mercedes Axor ya da Volvo A25/A35/A40</i>	35	27000
PLS	<i>Ford trucks 2520 D18 DS ya da Mercedes Axor</i>	25	27500

Ulaşımdan kaynaklı karbon ayak izinin belirlenmesi için her bir tesisten çıkan atık miktarının en uygun olan alternatif alana taşınırken katettiği mesafelerin hesaplanması gerekir. Mesafelerin hesaplanması, rotaların oluşturulması ve tesisler arası yakınlık analizlerini yapabilmek amacıyla ArcGIS Ağ Analisti (*ArcGIS Network Analyst*) içerisinde bulunan Rota ve En Yakın Tesis (*Route and Closest Facility*) ağ analiz katmanı kullanılmıştır. Örnek olarak, çalışma bölgelerindeki tesislerden bazıları ile alternatif alanlar arasındaki ulaşım ağına bağlı en kısa mesafeler Çizelge 4.24'te sunulmuştur. Ulaşımdan kaynaklı karbon ayak izi hesaplamalarında diğer işlem adımları da Çizelge 4.24'teki örnek tesisler üzerinden anlatılmıştır.

Çizelge 4.24. Tesisler ile alternatif alanlar arasındaki en kısa mesafeler (km) (örnek bazı veriler için sunulmuştur)

Çalışma Bölgesi	Senaryo	İsim	Atık Türü	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
				E_Kısa_Mes. (km)	E_Kısa_Mes. (km)	E_Kısa_Mes. (km)	E_Kısa_Mes. (km)	E_Kısa_Mes. (km)	E_Kısa_Mes. (km)	E_Kısa_Mes. (km)
1.ÇB	2	Tesis-50	OP	70,5432	99,0883	99,3654	94,0437	115,2158	121,7291	261,8125
1.ÇB	2	Tesis-51	MÇ	184,3966	208,0124	180,7403	66,2433	100,8805	44,2686	161,2457
...
2.ÇB	1	Tesis-100	MÇ	77,8133	96,5585	21,4167	275,8516	281,2759	296,6612	YOK
2.ÇB	1	Tesis-101	OP	85,6616	54,6253	38,9422	307,8270	288,3955	306,7567	YOK
2.ÇB	1	Tesis-102	PLS	139,1702	18,8794	98,0000	257,2672	224,7480	244,9431	YOK

Ağ analizi sonucu her bir tesisin alternatif alanlara göre en kısa mesafeleri belirlendikten sonra karbon ayak izinin mesafeye dayalı hesaplanmasına geçilmiştir. Çizelge 4.23'teki bilgiler kullanılarak, ağ analizi sonucu elde edilen mesafelere/rotalara göre her bir tesisten çıkan atığın en uygun alternatif alanlara taşınırken, aracın harcamış olduğu yakıt tüketimi litre biriminde her tesis için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Örneğin 2.ÇB kapsamında Senaryo 1'deki Tesis-100 ele alındığında, mermer tesisinin her bir alternatif alana olan en kısa mesafeleri, sırasıyla, **A-1: 77,8133 km**, **A-2: 96,5585 km**, **A-3: 21,4167 km**, **A-4: 275,8516 km**, **A-5: 281,2759 km** ve **A-6: 296,6612 km** olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.24).

2.ÇB Senaryo 1’de yer alan Tesis-100’den A-1 alternatif alanına atık taşıyan aracın, 77,8133 km’de tüketeceği toplam 27,24 litre yakıt değeri karbon ayak izi hesabında ve ara işlemlerde kullanılmak üzere Toplam Yakıt Tüketimi (ton) birimine dönüştürülmüştür (Çizelge 4.25). Aynı işlemler A-2, A-3, A-4, A-5 ve A-6 alternatif alanları için de uygulanmıştır. Ayrıca burada sadece mermer tesisi üzerinden örnek anlatılmış olup her bir tesis için bu işlemler ayrı ayrı yapılmıştır.

Çizelge 4.25.Ulaşımından kaynaklı karbon ayak izi (Gg CO₂) örnek hesabı

Yakıt tüketimi				
	Birim yakıt tüketimi (L/100km)	Mesafe (km)	Toplam Yakıt Tüketimi (L)	Toplam Yakıt Tüketimi (t)
<i>OP Tesislerinden</i>	35
<i>MÇ Tesislerinden</i>	35	77,8133	27,23465278	0,022740935
<i>PLS Tesislerinden</i>	25

Enerji Tüketimi (Tj)= Toplam Yakıt Tüketimi (t) x Dönüşüm Faktörü (Tj/kt) x 10⁻³
Toplam Yakıt Tüketimi: 0,022740935 ton
Dönüşüm Faktörü : 43,33 Tj/kt (Türk Sera Gazı Envanter Raporundan alınmıştır.)
Enerji Tüketimi : 0,000985364 Tj

Karbon İçeriği (tC)= Karbon Emisyon Faktörü (tC/Tj) x Enerji Tüketimi (Tj)
Karbon Emisyon Faktörü : 20,2 tC/Tj (Türk Sera Gazı Envanter Raporundan alınmıştır.)
Enerji Tüketimi : 0,000985364 Tj
Karbon İçeriği : 0,019904343 tC

Karbon İçeriği (GgC) = Karbon İçeriği (tC) x 10⁻³
Karbon İçeriği (GgC)= 1,99043E-05
CO₂ Emisyonu (Gg CO₂) =Karbon İçeriği (GgC) x 44/12
Tek seferde CO₂ Emisyonu= 7,2983E-05= 0,00007298 Gg CO₂

Not: Bu tablo sadece mermer tesisinden Alternatif-1’e tek seferlik gidişteki karbon ayak izi değerini (CO₂ emisyonu) sunmaktadır. Uygulamada gerçekleştirilen işlem adımlarının açıklanması amacıyla hazırlanmıştır.

Çizelge 4.25’teki hesaplamaların çalışma bölgesindeki tüm tesisler için yapılması sonucunda, her bir tesisten alternatif alanlara tek sefer atık taşıma sırasında araçtan kaynaklı CO₂ emisyonu değerleri elde edilmiştir. Aracın atığı taşıma esnasında, gidiş ve dönüş yapacağı hesaba katılmalı ve tesislerdeki toplam atık miktarı dikkate alınarak aracın kaç sefer yapacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma kapsamında her bir tesisteki toplam atık kapasitesi bilgisi tesislerden edinilmiştir. Bu bilgi kullanılarak, taşımada kullanılan aracın kapasitesi bilgisiyle beraber atığın kaç kerede taşınacağı belirlenmiştir. Araç taşıma esnasında gidiş ve dönüş yapacağı için taşıma sayısı ikiyle çarpılmıştır.

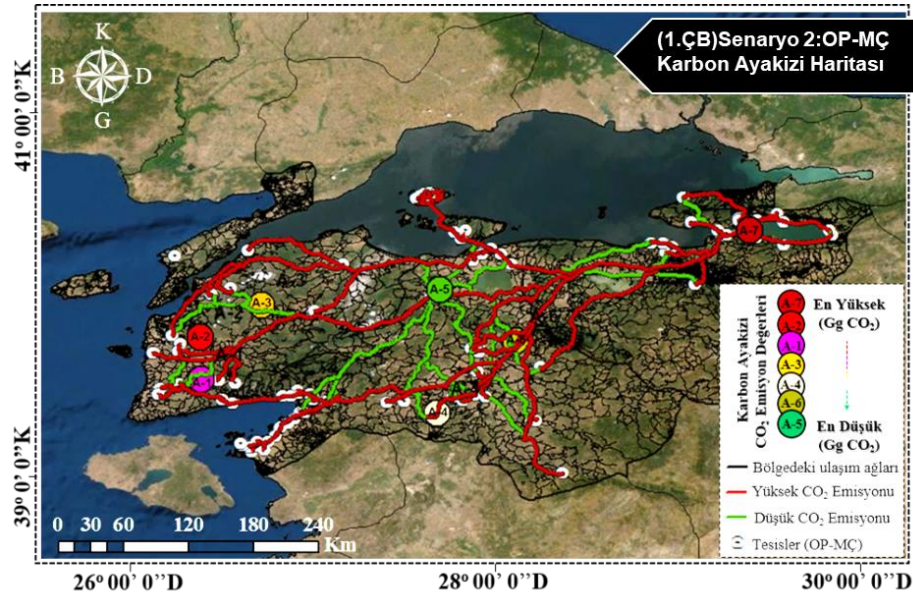
...
Tesis-103	MÇ	0,000530	0,000619	0,000542	0,000115	0,000376	0,000266	0,000794
Tesis-104	MÇ	0,000858	0,000947	0,000849	0,000403	0,000618	0,000412	0,000922
Tesis-105	MÇ	0,000875	0,000864	0,000704	0,000702	0,000337	0,000476	0,000763
Tesis-106	MÇ	0,000871	0,000859	0,000699	0,000698	0,000332	0,000471	0,000758
Tesis-107	MÇ	0,000907	0,000896	0,000736	0,000734	0,000369	0,000508	0,000795
Tesis-108	MÇ	0,000902	0,000890	0,000730	0,000729	0,000364	0,000502	0,000789
Tesis-109	MÇ	0,000884	0,000872	0,000712	0,000710	0,000345	0,000484	0,000771
Tesis-110	MÇ	0,000883	0,000871	0,000711	0,000710	0,000345	0,000483	0,000770
Tesis-111	MÇ	0,000870	0,000858	0,000698	0,000697	0,000331	0,000470	0,000757
Tesis-112	MÇ	0,000830	0,000819	0,000659	0,000657	0,000292	0,000431	0,000717
Tesis-113	MÇ	0,000847	0,000835	0,000675	0,000673	0,000308	0,000447	0,000734
Tesis-114	MÇ	0,000600	0,000687	0,000527	0,000199	0,000230	0,000145	0,000647
Tesis-115	MÇ	0,000615	0,000687	0,000527	0,000213	0,000226	0,000149	0,000638
Tesis-116	MÇ	0,000609	0,000696	0,000536	0,000207	0,000254	0,000121	0,000629
Tesis-117	MÇ	0,000600	0,000687	0,000527	0,000198	0,000245	0,000130	0,000637
Tesis-118	MÇ	0,000608	0,000695	0,000535	0,000207	0,000253	0,000122	0,000629
TOPLAM (GgCO₂/yıl)		0,017958	0,018944	0,016795	0,014790	0,012829	0,012940	0,019289
Karbon Ayak izi (CO₂ Emisyonu): A-5 < A-6 < A-4 < A-3 < A-1 < A-2 < A-7								

Çizelge 4.27. 2.ÇB: Senaryo 1 için tesisler ve alternatif alanlar arasında oluşan CO₂ emisyon değerleri

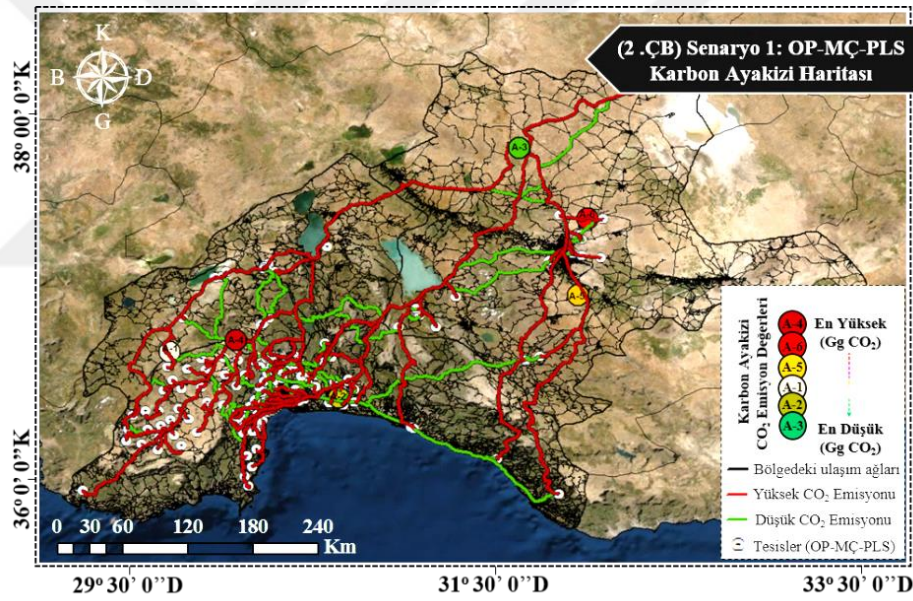
Tesisler (OP-MÇ- PLS)	Atık Türü	A-1 (Gg CO ₂)	A-2 (Gg CO ₂)	A-3 (Gg CO ₂)	A-4 (Gg CO ₂)	A-5 (Gg CO ₂)	A-6 (Gg CO ₂)
Tesis-1	MÇ	0,001898	0,002355	0,000522	0,006727	0,006859	0,007234
Tesis-2	MÇ	0,001957	0,002413	0,000581	0,006709	0,006842	0,007217
Tesis-3	MÇ	0,001908	0,002365	0,000533	0,006717	0,006849	0,007224
Tesis-4	MÇ	0,001929	0,002386	0,000554	0,006695	0,006828	0,007203
Tesis-5	MÇ	0,001941	0,002388	0,000565	0,006684	0,006816	0,007192
Tesis-6	MÇ	0,001965	0,002403	0,000590	0,006699	0,006832	0,007207
Tesis-7	MÇ	0,001956	0,002412	0,000580	0,006708	0,006840	0,007216
Tesis-8	MÇ	0,001958	0,002397	0,000583	0,006693	0,006825	0,007200
Tesis-9	MÇ	0,001953	0,002410	0,000578	0,006706	0,006838	0,007213
Tesis-10	MÇ	0,001903	0,002360	0,000527	0,006722	0,006854	0,007229
Tesis-11	MÇ	0,001929	0,003356	0,001599	0,006268	0,006852	0,006776
Tesis-12	MÇ	0,002044	0,003444	0,001687	0,006231	0,006815	0,006738
Tesis-13	MÇ	0,002087	0,002242	0,000712	0,006538	0,006670	0,007045
Tesis-14	MÇ	0,001937	0,002392	0,000562	0,006688	0,006820	0,007195

<i>Tesis-15</i>	MÇ	0,001848	0,003456	0,001698	0,006371	0,006955	0,006878
<i>Tesis-16</i>	MÇ	0,001940	0,003363	0,001606	0,006263	0,006847	0,006771
<i>Tesis-17</i>	MÇ	0,001857	0,003437	0,001680	0,006352	0,006937	0,006860
<i>Tesis-18</i>	OP	0,000161	0,000102	0,000073	0,000577	0,000541	0,000575
...
...
<i>Tesis-215</i>	MÇ	0,000180	0,000118	0,000074	0,000564	0,000531	0,000566
<i>Tesis-216</i>	MÇ	0,000179	0,000119	0,000073	0,000565	0,000532	0,000566
<i>Tesis-217</i>	MÇ	0,000175	0,000118	0,000069	0,000564	0,000531	0,000566
<i>Tesis-218</i>	MÇ	0,000178	0,000116	0,000072	0,000562	0,000529	0,000564
<i>Tesis-219</i>	MÇ	0,000176	0,000117	0,000070	0,000563	0,000530	0,000565
<i>Tesis-220</i>	MÇ	0,000174	0,000119	0,000068	0,000565	0,000532	0,000566
<i>Tesis-221</i>	MÇ	0,000175	0,000118	0,000069	0,000564	0,000531	0,000566
<i>Tesis-222</i>	MÇ	0,000173	0,000120	0,000067	0,000566	0,000533	0,000567
<i>Tesis-223</i>	MÇ	0,000171	0,000122	0,000065	0,000568	0,000535	0,000570
<i>Tesis-224</i>	MÇ	0,000168	0,000125	0,000062	0,000565	0,000538	0,000573
<i>Tesis-225</i>	MÇ	0,002057	0,002442	0,001576	0,004265	0,004715	0,004656
<i>Tesis-226</i>	MÇ	0,002138	0,002487	0,001628	0,004168	0,004617	0,004558
<i>Tesis-227</i>	MÇ	0,002045	0,002440	0,001574	0,004265	0,004715	0,004656
<i>Tesis-228</i>	MÇ	0,002091	0,002406	0,001545	0,004252	0,004701	0,004642
<i>Tesis-229</i>	MÇ	0,002045	0,002442	0,001576	0,004268	0,004717	0,004658
<i>Tesis-230</i>	MÇ	0,002057	0,002443	0,001577	0,004266	0,004715	0,004656
<i>Tesis-231</i>	MÇ	0,002090	0,002405	0,001544	0,004252	0,004702	0,004643
TOPLAM (GgCO₂/yıl)		0,173476	0,147690	0,127563	0,305449	0,293857	0,304082
Karbon Ayak izi (CO₂ Emisyonu):		A-3 < A-2 < A-1 < A-5 < A-6 < A-4					

Çizelgelerde ve haritalarda karbon ayak izi değerlerinin büyükten küçüğe sıralamasında ortak renkler kullanılmıştır. Karbon ayak izi bakımından, emisyonu en düşük-en yüksek (yeşil renk-kırmızı renk) rota ve en uygun alternatif yer seçenekleri, dört senaryo için belirlenmiştir. Buna göre en uygun alternatif bölgeler Çizelge 4.28'de karşılaştırılmıştır. Karbon ayak izi sonuçlarından yola çıkarak uygun alternatif alanların il sınırları içine tekabül ettiği ve her bir senaryoda farklı uygun alternatif sahaların bulunduğu görülmektedir. Ancak çalışmada sadece senaryolara göre en uygun alternatif yer seçenekleri değil diğer alternatiflerin de emisyon oranları bakımından değerlendirilebileceği göz önünde bulundurulmuştur (Çizelge 4.28). Bu tabloya göre şu çıkarımlar yapılabilmektedir:



Şekil 4.129. OP-MÇ senaryosundaki karbon ayak izi bulguları ve buna göre uygun alternatif sahalar



Şekil 4.130. OP-MÇ-PLS senaryosundaki karbon ayak izi bulguları ve buna göre uygun alternatif sahalar

- Senaryo 1 her üç atığın kombinasyonu üzerine kurulmuştur. Karbon ayak izini düşürmek için en uygun alternatif olarak bulunan A-3 %58 kazanım sağlamaktadır ve konumu Konya merkezine yakındır. İl merkezlerinde PLS atığın toplanma noktasında atık miktarının diğerlerinden çok daha fazla olmasından kaynaklı bu bulguya en yakın A-2 seçeneği de %51,6 ile Antalya olmuştur (Şekil 4.128).

- Senaryo 2 için hesaplanan karbon ayak izine göre sağlanacak kazanım, Senaryo 1'e kıyasla daha düşük orandadır. En iyi kazanım A-5 (%33,5) ve ona en yakın A-6 (%32,9) alternatif alanlarında bulunmuştur. Bu alanlar Balıkesir il sınırları içinde yer almaktadır. OP ve MÇ tesislerinin dağılımına göre bu alternatifler 1. ÇB'ne göre merkezi bir bölgede ve birbirlerine yakın bulunmaktadır (Şekil 4.128).

Çizelge 4.28. Ulaşım kaynaklı karbon ayak izine göre seçilen alternatiflerin sağladığı kazanım

Çalışma Bölgesi	Atıklar	Yer seçimi ile Karbon Ayak İzinde Azalma						
		Yüzdesi						
		A-1 (%)	A-2 (%)	A-3 (%)	A-4 (%)	A-5 (%)	A-6 (%)	A-7 (%)
ÇB1- Senaryo 2	OP ve MÇ	6,9	1,8	12,9	23,3	33,5	32,9	0,0
ÇB2- Senaryo 1	OP, MÇ ve PLS	43,2	51,6	58,2	0,0	3,8	0,4	-

4.6.2 Prosesler için karbon ayak izi ve maliyet hesapları

Çalışma kapsamında elde edilen bulgular ve önerilen yöntemlerde ulaşım haricinde karbon ayak izine sebep olabilecek faktörler aşağıda tartışılmış ve öneriler sunulmuştur.

Piroliz ve düşük karbonlu üretim yaklaşımları

Organik yapıların (sentetik polimer veya biyokütle) piroliz ile ayrıştırılması işleminde gaz ve sıvı üründen değerli bileşenleri başka bir prosese hammadde olarak kazanma sırasında Şekil 4.131'de görüldüğü gibi üç farklı aşamada elektrik tüketimi söz konusudur.



Şekil 4.131. Hammadde kazanım odaklı piroliz uygulamasında enerji tüketimi unsurları

Gazlaştırma prosesinde sıvı ürün oluşmadığı ve elde edilen gaz doğrudan enerji üretiminde kullanıldığı için Şekil 4.131'deki B ve C aşamalarının elektrik tüketimleri söz konusu değildir. Ancak sıvı ve gaz fraksiyonların toplandığı pirolizde durum şekildeki gibidir. Sektörde kullanımı mümkün olan çok çeşitli piroliz sistemleri piyasada mevcuttur. Enerji sarfiyatı sistemin teknolojisiyle olduğu kadar piroliz edilen materyal ile de yakından ilişkilidir.

Bu bölümde piroliz uygulamasından kaynaklı karbon ayak izi hesabında mevcut laboratuvar ölçekli sistem ile piyasadaki seçilen bir örnek sistem üzerinde hesaplama yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli kesikli piroliz sisteminin elektrik tüketimi bir döngüde piroliz edebileceği maksimum atık miktarı olan 300 gram atık için toplam 3 kWh'dır. Endüstriyel ölçekli kesikli bir piroliz sistemi için ise elektrik tüketimi en fazla 5 ton atık için toplam 15 kWh'dır. Endüstriyel ölçekli saat başına tüketilen elektrik miktarı ticari piroliz sistem kataloğundan alınmıştır. Türkiye'de 1 kWh elektrik üretimi sonucu oluşan CO₂ 0,00055 ton/kWh'dır (Ruşen vd.,2019).

Buradan hareketle;

Karbon Emisyonu (tCO₂) = ton CO₂ /kWh x Elektrik Tüketimi

>>Laboratuvar ölçekli piroliz sisteminde 300 gr atık için 1 saatte;

Karbon Emisyonu (tCO₂) = 0,00055 x 3 = 0,00165 tCO₂

>>Endüstriyel ölçekli piroliz sisteminde 5 ton atık için 1 saatte;

Karbon Emisyonu (tCO₂) = 0,00055 x 15 = 0,00825 tCO₂

İki piroliz sisteminin bir döngüdeki atık kapasitesi oldukça farklıdır ve bu tür sistemlerde kapasite büyümesi ile elektrik tüketimi artışı da karbon ayak izi de doğrusal değildir. Yukarıdaki hesaplarda görüldüğü gibi sistemlerin birim atık kütlesi için elektrik tüketimi sistemin kapasitesi arttıkça aslında daha düşüktür. Endüstriyel sistemlerin piroliz edilecek atık kapasitesine göre projelendirilmesi hem sürdürülebilirlik hem de enerji tüketimine dayalı karbon ayak izini azaltma açısından önem taşımaktadır.

Şekil 4.131'de görüldüğü üzere piroliz sisteminde sistemi ısıtmanın yanı sıra piroliz sıvısının yoğunlaştırılmasında ve sıvıdan değerli bileşen ayrıştırma işlemi için de elektrik tüketimi yapılmaktadır. Bu noktada bu çalışmanın önemli bir çıktısı olarak yeni bir yaklaşım önerilmektedir. Şekil 4.131'de görülen son ayrıştırma aşamasında tekrar ısıtma yerine, piroliz sistemine entegre maddesel geri kazanım ünitesi oluşturulması durumunda reaktörden çıkan akışkan fazın kendi sıcaklığı ile ayrıştırma yöntemi

uygulanırsa piroliz ürünleri kombine kimyasal yapılar olmaktan çıkıp ayrıştırılmış materyaller olarak elde edilebilecektir. Bu durumda kazanımlar şöyle sıralanabilir:

- ✓ Akışkan fazın soğutması için harcanan enerji
- ✓ Elde edilen sıvının ısıtılması (örn distilasyon işleminde) için harcanan enerji
- ✓ Akışkan fazın ayrı toplanması, taşınması ve kazanım işlemine girişine kadar saklama ortamının sıcaklığını ayarlamak için harcanan enerji (uçuculaşmayı önleme çabası)
- ✓ Maddesel geri kazanıma kadar geçen sürede uçuculaşmadan kaynaklı madde kayıpları
- ✓ Akışkan fazın gaz-sıvı ayrıştırması sırasında yetersiz soğutmadan kaynaklı yoğunlaşamayan madde kaçaklarının gaz fazda kalıp hem kazanım miktarını azaltması hem gazın içeriğini karmaşıklaştırması

Bu yaklaşımla piroliz reaktörü çıkışından bileşenlerin ayrıştırılması sonrasında akışkan faz da daha sadeleşecek ve yakıt/enerji eldesinde kullanımı için uygulanacak saflaştırma süreci daha kolay, daha az enerji tüketen prosese dönüşebilecektir. Bu çalışma da bu tezin devamı niteliğinde yeni proje üretme potansiyeli olan başka bir konudur.

Pirolizin enerji tüketimini yenilenebilir enerjiden karşılayarak karbon negatif özelliğini artırmak da önemli bir yaklaşımdır. Literatürde ve uygulamalarda Güneş enerjisi destekli (solar) piroliz sistemleri yaygınlaşmaktadır. Bir yaklaşımda 500°C sıcaklığa kadar olan pirolizde kalorifik değeri 20 MJ/m³'e kadar çıkabilen ürünler elde edildiği rapor edilmiştir ve bu işlem için gereken ısıyı yoğunlaştırılmış güneş enerjisinden sağlayabilen sistem tasarımı (çanak tipi sistemler kullanılarak basit bir optik yansıma sayesinde güneş ışınlarını yutacak bir kapalı potada ısı gücü elde etme) mevcuttur (Demirtaş ve Özcan, 2019). Bir başka yaklaşımda piroliz reaktörüne güneş enerjisine dayalı ön ısıtma sistemi dahil edilerek modifiye edilmiş bir piroliz sistemi araştırılmıştır. Güneş enerjisi destekli sistemde geleneksel piroliz sistemine göre daha az yakıt maliyeti, enerji tüketimi, sera gazı üretimi gözlemlenmiştir (Akram vd., 2019). Piroliz sistemlerinin sürdürülebilirliğini artırmak ve karbon ayak izini düşürmek için alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ve özellikle 'Güneş Enerjisine Dayalı Geliştirilmiş Piroliz Teknolojisi'nin dünyadaki mevcut enerji krizi altında özellikle dikkat çekilmiştir (Akram vd., 2019; Sobek ve Werle, 2019; Joardder vd., 2017). Yeni piroliz sistemleri bu şekilde tasarlanabilmektedir. Ancak mevcut piroliz sistemlerinin bunun için kullanımdan kaldırılarak yeni sistem kurulması da başka bir karbon ayak izi olacaktır. 6R prensibinde esas olan materyali mümkün olduğunca uzun

süre kullanımında tutmaktır. Buradan hareketle elektrikle çalışan veya fosil yakıt tüketen piroliz sistemlerinin modifikasyonu seçeneği bu bölümde değerlendirilmiştir. Önerilen çözüm pirolizin enerjisini güneş panellerinden karşılamaktır. Bu tür prosesler genellikle kesikli işletilmektedir ve güneş olan saatlerde çalıştırılması mümkündür.

Bu tez kapsamında atıkların ileri dönüşüm anlayışıyla sisteme yeniden kazandırılmasında sadece proses sonucunda elde edilen ürünler değil yukarıda belirtilen karbon hesaplarından da anlaşılacağı üzere kullanılan yöntemlerde büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda çalışma kapsamında kullanılan laboratuvar ölçekli piroliz sisteminin elektrik ihtiyacını karşılamak üzere güneş enerjisinden faydalanılması durumunda sistem için ana hatlarıyla bir güneş paneli tasarımı yapılmıştır. Güneş paneli miktarı ortalama elektrik kullanımına (kWh) göre belirlenmektedir. Standart güneş panelleri ortalama 250 ile 350 watt elektrik üretmektedir (URL 4-10).

Güneş paneli ihtiyacının hesabı için günlük maksimum elektrik tüketimi ve Konya ilinin günlük ortalama güneşlenme süresinden yararlanılmıştır. Laboratuvar ölçekli piroliz sisteminin elektrik tüketimi ortalama 3 kWh'dır. Sistem günde ortalama 6 saat çalışmaktadır fakat bu sürenin yaklaşık yarısında aktif ısıtma işlemi gerçekleşerek elektrik tüketmektedir. Bu durumda günlük en fazla elektrik tüketimi $3 \times 3 = 9$ kW (9000 W) olacaktır. 260 gün/yıl çalışma süresi için yıllık toplam tüketim yaklaşık 2340 kW olacaktır. Konya İli için günlük ortalama güneşlenme süresi 7,95 saattir (URL 4-11). Buradan hareketle bu güneşlenme süresine göre 150 W ila 370 W aralığında gücü değişen bir panel seçimi yapılabilir (URL 4-12). Bu piroliz sistemi için 200 W güce sahip bir panel seçimi yapılmıştır. Bu verilere göre:

Günlük ortalama enerji tüketimi = 9000 W/gün

Panel sayısı = Günlük enerji ihtiyacı / (Panel gücü x Güneşlenme süresi)

= $9000 / (200 \times 7,95) = 5,67 \approx$ emniyet payı ile 7 adet panel

Sistemin kurulu gücü = Toplam panel sayısı * 1 panelin gücü

= $(7 \text{ panel}) \times (200 \text{ W}) = 1400 \text{ W} \approx 1,5 \text{ kW}$

Laboratuvar ölçekli piroliz sisteminin elektriğini güneş enerjisinden sağlamak için 1,5 kW kurulu gücünde bir sistem fazlasıyla yeterli olacaktır. Kullanılacak olan sisteme göre değişmekle beraber 8 m² alan ortalama 1kW güneş paneli kurulumu için yeterlidir. Bu doğrultuda laboratuvar ölçekli bir sistem için binanın çatısında yaklaşık 12-15 m² alan kullanılacaktır. Gerçek ölçekli piroliz uygulamalarında da sistemin bulunduğu yapının çatısı ve endüstrilerde geniş üstü kapalı alanlarda çatıların güneş paneli ile kapanması işletmenin tüm elektriğini karşılayacağı gibi karbon ayak izini de

ortadan kaldıracak, hatta karbon negatif düzeye dönüştürecektir. Dünya genelinde monokristal ve polikristal olmak üzere iki tip güneş paneli mevcuttur, monokristal güneş panelleri daha pahalı olmakla birlikte enerji verimliliği açısından daha verimlidir. Dünya genelinde en yaygın kullanılan Lexron ve Pantec marka 205W monokristal güneş panellerinin 2023 yılı piyasa fiyatı ise 2400-2500 TL aralığındadır (Yılmaz, 2023). Bu doğrultuda laboratuvar ölçekli piroliz sisteminin çatısına kurulacak olan güneş paneli sistemi için harcanması gereken yaklaşık yatırım değeri 2500TL*7 adet panel=17500TL civarındadır.

Sanayi için birim elektrik tüketim fiyatı 2023 yılı itibariyle 4,63 TL'dir, bu durumda laboratuvar ölçekli bir sistem için aylık ödenmesi gereken elektrik faturası 270kwh*4,63 TL=1250 TL civarındadır. Bu durumda güneş panelinin ilk yatırım bedelinin 14 aylık elektrik faturasına eşit olduğu belirtilebilir. Yapılan hesap sonuçlarında da görüldüğü üzere güneş paneli sistemlerinin ilk yatırım maliyeti yüksek olsa da sanayi elektrik birim fiyatları ve karbon emisyonunun azaltılması gibi konular dikkate alındığında güneş panellerinin çok daha avantajlı olduğu vurgulanabilir.

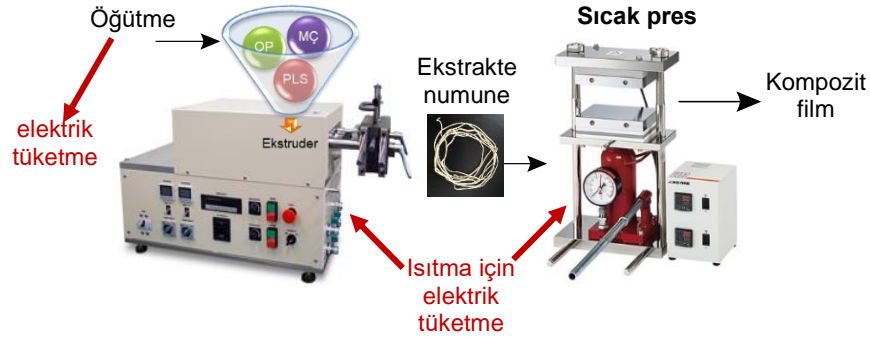
Kompozit üretimi ve düşük karbonlu malzeme eldesinin irdelenmesi

Çalışmanın ana proseslerinden biri atıklardan kompozit üretimidir. Bu işlemde atıklar termokimyasal bozunmaya uğramadan doğrudan öğütülerek ısı ile işleme kompozit elde edilmesi üzerine çalışılmıştır.

Şekil 4.132'de görüldüğü gibi laboratuvar ölçekte kompozit üretiminin pirolize benzer boyutta karbon salınımı söz konusu değildir, çünkü her şeyden önce organik materyalin parçalanmasına yönelik bir reaksiyon bulunmamaktadır. Sıvı veya gaz ürün yoktur. Sistemin gerektirdiği enerji başlangıçta atık malzemeyi öğütme, ekstruder'da ergitme ve karıştırma, son olarak da fiberlerin sıcak preste kompozit plakalarına dönüştürülmesi için harcanan elektrikten ibarettir. Laboratuvar ölçekte kompozit hazırlama süreci için karbon ayak izi Çizelge 4.29'da piroliz ile kıyaslamalı sunulmuştur.

Endüstriyel ölçekli enjeksiyon kompozit makinesinin 25 kg atık için saatte 45 kWh elektrik tükettiği bilgisine endüstriyel ölçekli 1500 ton kapasiteli enjeksiyon makinesinin ürün kataloğundan ulaşılmıştır. **Bu doğrultuda bu tesisin 1 döngü için karbon ayak izi =0,00055*45=0,0247 tCO₂ olacaktır.** Dolayısıyla büyük ölçekli piroliz sistemlerinde olduğu gibi kompozit üretiminde de atık kapasitesinin artmasıyla karbon ayak izinin doğrusal olarak büyümediği açık bir şekilde görülmektedir. Bu

sebeple sistem tasarımında işlenecek atık kapasitesi dikkate alınarak bir döngüde maksimum atık işleyecek kapasitede sistem tasarlanması önerilmektedir.



Şekil 4.132. Kompozit hazırlama uygulamasında enerji tüketimi unsurları

Çizelge 4.29. Laboratuvar ölçekli kompozit hazırlama ile piroliz uygulaması elektrik tüketimi kıyaslaması

	Piroliz	Kompozit
Bir turda işlenen numune	300 gram	100 gram
Çalışılan sıcaklık aralığı	300–700°C	150–230°C
Elektrik tüketimi - çalışma süresi (değerler yaklaşık ortalamalardır)	fırın: 3 kWh 60 – 140 dk (300 – 700°C için)	öğütücü: 0,5 kWh – 3-5 dk ekstruder: 3,0 kWh – 30 dk sıcak pres: 2,5 kWh – 30 dk toplam tüketim (0,5*3/60 + 1,5 + 2,5*30/60)=2.77
1 döngü için karbon ayak izi (tCO₂)	0,00165 – 0,00385	0,00055 x 2,77=0,00152

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Tezin amacı doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmaların ve elde edilen çıktılarının genel özeti Şekil 5.1’de sunulmuştur. Tez çalışması sonucunda piroliz prosesi ve kompozit üretiminde elde edilen detaylı sonuç bulguları ise aşağıda sıralanmıştır:

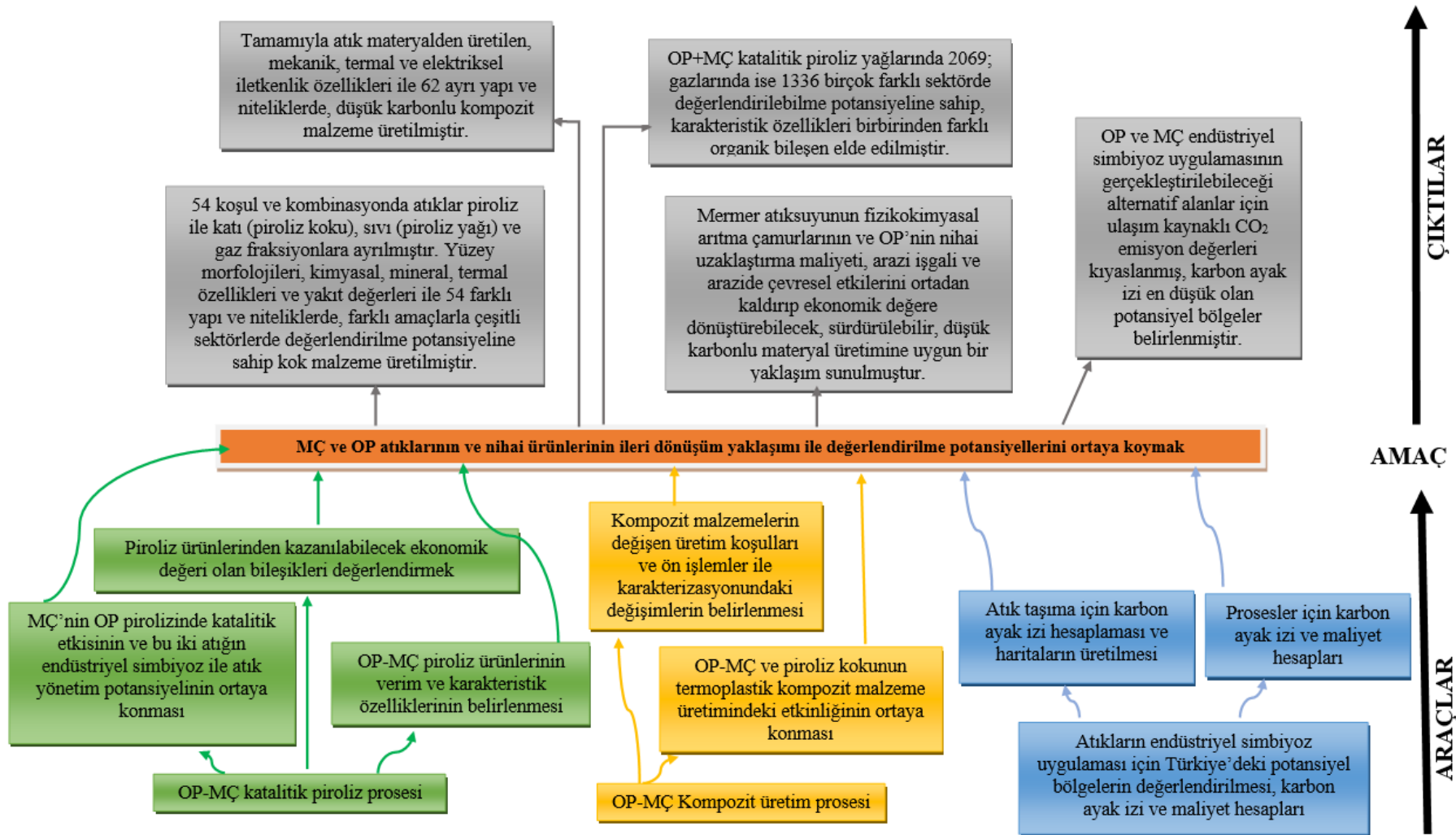
Piroliz prosesi:

>>OP katalitik piroliz işleminde K1 katalizörünün (Tr-Al=K1) kullanılması daha avantajlıdır.

- ✓ Katalizörler arasında piroliz gazında en yüksek ürün verimi K1 katalizörü ile elde edilmiştir.
- ✓ OP’nin K1 ile pirolizinden elde edilen piroliz kokunun termal dayanımı diğer katalizörlerle elde edilen kokulardan daha yüksektir.
- ✓ Traverten bazlı katalizörlerle (K1, K2, K3) elde edilen piroliz sıvılarındaki alifatik organik bileşik sayısı beyaz mermer bazlı K4, K5 ve K6 katalizörlerinin piroliz yağlarından çok daha fazladır. Benzer şekilde alkol bileşik sayıları da yine K1, K2 ve K3 ile elde edilen piroliz yağlarında daha fazladır. Çalışılan tüm mermer çamurları arasında OP ile piroliz prosesinde yağlardaki organik bileşik çeşitliliğinin en fazla olduğu katalizör K1 olmuştur.
- ✓ Traverten daha yaygın işlenen, daha fazla miktarda ve daha bulanık atıksuyu oluşan yani daha fazla katalizör üretme potansiyeli sunan bir mermer türüdür ve K1 traverten türü mermer işleme atıksuyunun alum (ucuz ve yaygın kullanılan bir kimyasal) kullanılarak arıtılmasıyla oluşan fizikokimyasal arıtım çamurudur.

>>OP+K1 pirolizi ile elde edilen piroliz kokları konvansiyonel OP koklarına kıyasla güncel ve farklı alanlarda değerlendirilme potansiyeli açısından daha avantajlıdır.

- ✓ OP+K1 pirolizi ile elde edilen piroliz koklarının konvansiyonel OP piroliz koklarına kıyasla daha yüksek termal dayanım, kül içeriği, ürün miktarı ve termal proseslerde katalitik etki gösteren inorganik madde içeriğine (Ca, K, P gibi); daha düşük yüzey asitliği ve ısı değere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu karakteristik özellikler sayesinde tek başına OP piroliz koklarına kıyasla OP+K1 piroliz koklarının geleneksel kok kullanım yaklaşımlarından ziyade, (yakıt, toprak iyileştirici vb.) Li-ion piller, termal proseslerde katalizör olarak kullanma, anaerobik çürütücüler, doğrudan karbon katı oksit yakıt hücreleri gibi yeni proseslerde farklı amaçlarla kullanılma potansiyellerinin daha yüksek olduğu



Şekil 5.1. Çalışma kapsamında elde edilen çıktıların özet şeması

vurgulanabilir. Tüm bu prosesler için yüksek inorganik madde, yüksek ürün miktarı ve alkali yapı istenen bir karakteristik özellik olduğu için özellikle yüksek K1 dozu ile elde edilmiş OP+K1 piroliz koklarının bu prosesler için tek başına OP piroliz koklarına kıyasla daha avantajlı olduğu belirtilebilir.

>>Tez kapsamında çalışılan koşullar arasından OP+K1 katalitik piroliz koklarının termal proseslerde katalizör olarak değerlendirilmesi söz konusu olduğunda maksimum 600°C piroliz sıcaklığı ve yüksek katalizör dozunun tercih edilmesi önerilmektedir.

- ✓ Yüksek katalizör dozu kullanıldığında koktaki katalizör kalıntısı daha yüksek olacaktır. Dahası, 700°C piroliz sıcaklığında 600°C sıcaklığa göre hem kok yapısında ciddi bir değişim olmamıştır hem de sistemi daha fazla ısıtmak artı bir maliyete sebebiyet verecektir.

>>OP+K1 piroliz akışkan fazının (piroliz yağı+gazı) konvansiyonel OP piroliz akışkan fazına kıyasla ileri dönüşüm potansiyeli daha yüksektir.

- ✓ K1 varlığı çoğunlukla OP piroliz yağ miktarının ve ısıl değer azalmasına neden olsa da, konvansiyonel OP piroliz yağına kıyasla daha düşük katran eldesi ve değerli organik bileşiklerin (Heptadecane, Pentadecane gibi) K1 varlığında daha düşük piroliz sıcaklıklarında piroliz yağında elde edilebilmesini sağlamıştır. Dahası, piroliz yağ ürün miktarı K1 ile azalma gösterse de %0K1 koşulunda elde edilen miktarla kıyaslanabilir ölçüdedir.
- ✓ OP+K1 beklemesiz piroliz yağlarında ve gazlarında konvansiyonel OP pirolizi akışkan fazına kıyasla organik madde çeşitliliği daha fazladır (özellikle yüksek katalizör dozları yerine %5,10,20 ve 30K1 katalizör dozlarında).
- ✓ Piroliz akışkan fazında ileri dönüşüm potansiyeline sahip organik bileşikler açısından tez kapsamında çalışılmış olan çoğu sıcaklık ve katalizör dozu uygun olmakla beraber, %10,20 veya 30 K1 dozu ve 500,600°C piroliz sıcaklıkları hem maliyet açısından hem de piroliz yağlarının ileri dönüşüm potansiyeli açısından optimum koşullar olarak belirtilebilir. Dahası belirtilen bu proses koşullarında elde edilen piroliz gazlarının yoğunlukları da 300 ve 400°C piroliz sıcaklıklarına kıyasla daha stabil bir trend göstermektedir.

>> Piroliz sonrası reaktörün sistemde bekletilmesi konvansiyonel pirolizde katalitik pirolize kıyasla daha etkili sonuçlara sebep olmuştur.

- ✓ Konvansiyonel piroliz ürün miktarları piroliz sonrası beklemeyle beraber kayda değer oranda değişiklik göstermiştir.

- ✓ OP piroliz koklarının yüzey pürüzlülüğü, gözenek sayısı ve gözenek çapları piroliz sonrası bekleme ile birlikte belirgin şekilde artış göstermiştir.
- ✓ Katalitik olmayan pirolizde reaktörün hedef sıcaklığında bekletilmesi piroliz koklarının ısı değerlerini arttırmıştır.

>>Piroliz nihai ürünlerinin ileri dönüşüm yaklaşımıyla değerlendirilmesi açısından beklemesiz OP+K1 katalitik pirolizi beklemeli pirolize göre daha avantajlıdır.

- ✓ OP+K1 kısa beklemeli piroliz koklarında gözeneklilik beklemesiz piroliz koklarına kıyasla artış gösterse de uzun bekleme süresi koklarda sinterlenmeye sebep olmuştur.
- ✓ Beklemeli piroliz koklarının termal dayanımlarında beklemesiz piroliz koklarına kıyasla hafif bir azalma gözlenmiştir.
- ✓ Piroliz sonrası reaktörün sistemde bekletilmesi tüm sıcaklıklar için katalitik piroliz yağını bir miktar arttırmış olsa da beklemeli OP+K1 piroliz yağlarında organik bileşik çeşitliliği beklemesiz pirolize kıyasla oldukça azalmıştır. Dahası, piroliz sonrası uzun süre bekleme piroliz yağlarında uzun zincirli ve kompleks yapıya sahip organik bileşiklerin artmasına sebep olmuştur.

Kompozit üretimi:

>>Sadece mermer çamurunun katkı maddesi olarak kullanıldığı kompozit numunelerde mermer çamuru türleri arasında belirgin bir farkı gözlenmemiştir.

- ✓ Tüm kompozitlerin MÇ oran artışıyla birlikte mekanik dayanımı azalmış, termal dayanımı artmıştır.

>>OP,MÇ ve Piroliz kokunun katkı malzemesi olarak kullanıldığı PP matrisli kompozit malzemelerde MAPP'nin uyumlaştırıcı olarak kullanımı kompozit malzemenin karakteristik özellikleri üzerinde olumlu etki sağlamıştır.

- ✓ OP veya K3'ün farklı oranlarda bulunduğu kompozitlerde MAPP varlığı mekanik dayanımı yükseltmiştir.
- ✓ MAPP varlığıyla beraber piroliz koku PP matrisli kompozitte daha homojen bir dağılım göstermiş ve mekanik dayanımı artmıştır. Dahası, üretilen tüm kompozitler arasında referans kompozit numunesinden (%100PP) daha yüksek mekanik dayanım elde edilen kompozit 90PP+10KOK+1MAPP olmuştur.
- ✓ PP matrisli, piroliz koku ve K3 katkılı kompozit malzemelerde MAPP ilavesi termal dayanımı ve elektriksel iletkenlik değerini arttırmıştır.

>>Tek başına OP'nin katkı malzemesi olarak kullanıldığı PLA matrisli kompozit malzemelerde iyonik sıvı ön işleminin uygulanması kompozit malzemenin karakteristik özellikleri üzerinde etkili olmuştur.

- ✓ Çekme dayanımı ve çekmede uzama değeri OP'ye iyonik sıvı ön işleminin uygulanmasıyla belirgin bir artış göstermiştir.

>>Hem büyük ölçekli piroliz sistemlerinde hem de kompozit üretiminde atık kapasitesinin artmasıyla karbon ayak izinin doğrusal olarak büyümediği tez kapsamında ortaya konmuştur. Bu sebeple sistem tasarımında işlenecek atık kapasitesi dikkate alınarak bir döngüde maksimum atık işleyecek kapasitede sistem tasarlanması önerilmektedir.

5.2 Öneriler

- ✓ Koklardaki alkali metal ve alkali toprak metal elementleri daha fazla CO sağlayarak elektrokimyasal reaksiyonlar üzerinde olumlu etki yapmaktadır. Bu sebeple yüksek katalizör dozlarında elde edilen OP+K1 piroliz koklarının doğrudan karbon katı oksit yakıt hücrelerinde (DC-SOFC) değerlendirilmesi önerilebilir.
- ✓ Üretilen katalitik koklar arasında yüksek sıcaklık ve yüksek katalizör dozlarında (örneğin 600-700°C, %40-%50K1 koşulları) üretilen piroliz koklarının hem yüksek Ca, Mg oranı hem de düşük yüzey asitliği dolayısıyla anaerobik çürütme işlemlerinde denenmesi önerilmektedir.
- ✓ Tez kapsamında elde edilen piroliz akışkan fazlarından hammadde kazanımı için maliyet ve verimlilik analizi bu çalışmanın devamında yapılabilecek araştırma çalışmaları niteliğinde önerilmektedir.
- ✓ Piroliz yağ ve gaz fraksiyonların her ikisinde de bulunan BTEX bileşiklerinin toplam miktarlarının kazanımı için piroliz reaktöründen çıkan akışkan faz için ayrı bir yoğunlaştırma ve sıvı yakalama işlemine gerek olmadığından dolayı geri kazanım işlemi için yine bir uçuculaştırma gerekeceğinden piroliz reaktöründen çıkan akışkan fazı yoğunlaştırmanın yapılmaması bu çalışma sonucu olarak önerilmektedir. Bu uygulama ile aynı zamanda piroliz sistemlerinde önemli bir enerji ve maliyet harcaması olan soğutma işleminden de tasarruf edileceği için elde edilen ürünlerin düşük karbonlu olma niteliğini çok daha üst seviyeye çıkaracağı öngörülmektedir. Bunun maliyet ve verimlilik analizi de bu

çalışmanın devamında yapılabilecek araştırma çalışmaları niteliğinde önerilmektedir.

- ✓ Tez kapsamında kompozit üretiminde kullanılmak üzere seçilen katalitik piroliz kokları PP matrisli kompozitlerin karakteristik özellikleri üzerinde olumlu etki sağladığından, tez kapsamında üretilen kokların daha farklı oran ve çalışma koşullarında kompozit üretiminde denenmesi ve üretilen malzemelerin karakterize edilmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Abe, I., Iwasaki, S., Iwata, Y., Kominami, H., & Kera, Y., 1998, Relationship between production method and adsorption property of char, *Tanso*, 1998(185), 277-284.
- Abiko, H., 2015, The organic solvent extraction efficiency of activated carbon used in sampling tube products, *炭素*, 2015(269), 201-208.
- Acar, H., 2014, MDF Tozu ve Pirinç Sapı Atıklarının Termoplastik Kompozitlerin Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Adeosun, S. O., Usman, M. A., Ayoola, W. A., Bodud, M. A., 2013, Physico-mechanical responses of polypropylene-CaCO₃ composite, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 1(4), 145-152.
- Afonso, M. D., Brites, A. M. and Mohsen, M., 2002, Crossflow microfiltration of marble processing wastewaters, *Desalination*, 149(1-3), 153-162.
- Aguado, J., Serrano, D. P., Escola, J. M., Garagorri, E., 2002, Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor, *Catalysis today*, 75(1-4), 257-262.
- Akpasi, S. O., Anekwe, I. M. S., Adedeji, J., & Kiambi, S. L., 2022, Biochar Development as a Catalyst and Its Application, *Biochar - Productive Technologies, Properties and Application*.
- Akram, M. W., Mondal, T., Rahman, M. T., Rahim, A., Mursalin, R., 2019, Towards an improved pyrolysis system: Integrating solar energy based pre-heating system, In *AIP Conference Proceedings*, 2121 (1), 090003, AIP Publishing LLC.
- Al bkoor Alrawashdeh, K., Slopiecka, K., Alshorman, A. A., Bartocci, P., & Fantozzi, F., 2017, Pyrolytic degradation of Olive Waste Residue (OWR) by TGA: Thermal decomposition behavior and kinetic study, *Journal of Energy and Power Engineering*, 11, 497-510.
- Al-Addous, M., Alnaief, M., Class, C., Nsair, A., Kuchta, K., & Alkasrawi, M., 2017, Technical possibilities of biogas production from olive and date waste in Jordan, *BioResources*, 12(4), 9383-9395.
- Alburquerque, J. A., González, J., García, D., Cegarra, J., 2006, Composting of a solid olive-mill by-product (“alperujo”) and the potential of the resulting compost for cultivating pepper under commercial conditions, *Waste Management*, 26(6), 620-626.
- Ali, M. F., Qureshi M. S., 2013, Transportation Fuels From Catalytic Co-pyrolysis of Plastic Wastes With Petroleum Residues: Evaluation of Catalysts by Thermogravimetric Analysis, *Petroleum Science and Technology*, 31, 1665–1673.
- Ali, M. F., Qureshi, M. S., 2013, Transportation fuels from catalytic co-pyrolysis of plastic wastes with petroleum residues: evaluation of catalysts by

- thermogravimetric analysis, *Petroleum science and technology*, 31(16), 1665-1673.
- Ali, M. F., Siddiqui, M. N., 2005, Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1-2), 282-289.
- Altun, N. E., 2018, Yerli enerji kaynaklarımızdan fosil yakıt-biyokütle bazlı hibrit yakıt briketi eldesi, TÜBİTAK Proje No: 315M310.
- Al-Wabel, M. I., Al-Omran, A., El-Naggar, A. H., Nadeem, M., & Usman, A. R., 2013, Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes, *Bioresource technology*, 131, 374-379.
- Amin, S., Amin, M., 2011, Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation, *Rev. Adv. Mater. Sci*, 29, 30-115.
- APHA, AWWA, WEF., 2012, 2540–Solids-Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22nd Edn.
- Arrakhiz, F.Z., Malha, M., Bouhfid, R., Benmoussa, K., Qaiss, A., 2013, Tensile, flexural and torsional properties of chemically treated alfa, coir and bagasse reinforced polypropylene, *Composites Part B: Engineering*, 47, 35-41.
- Ayan E, A., 2011, "Üzüm Küspesinin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi", Master of Science Thesis, Eskişehir Osmangazi University.
- Aysu, T., Durak, H., Güner, S., Bengü, A. Ş., Esim, N., 2016, Bio-oil production via catalytic pyrolysis of *Anchusa azurea*: Effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization, *Bioresource technology*, 205, 7-14.
- Azimi, M., Çölgeçen, H., Özkaya, M. T., & Büyükkartal, H. N., 2015, Gemlik Zeytin Çeşidi Üzerine Farklı Aşırı Kombinasyonlarında Besin Maddesi Alımı, *Zeytin Bilimi*, 5(1), 1-8.
- Ballice, L., & Reimert, R., 2002, Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(2), 207-219.
- Barbuta, M., Diaconescu, R. M., & Harja, M., 2012, Using neural networks for prediction of properties of polymer concrete with fly ash, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(5), 523-528.
- Barros, R. J., Jesus, C., Martins, M., & Mc, Costa., 2009, Marble stone processing powder residue as chemical adjuvant for the biologic treatment of acid mine drainage, *Process Biochemistry*, 44(4), 477-480.
- Bazargan, A., McKay, G., 2012, A review – Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes, *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 377-391.

- Behera, S. K., Kim, J. H., Lee, S. Y., Suh, S., Park, H. S., 2012, Evolution of 'designed' industrial symbiosis networks in the Ulsan Eco-industrial Park: 'research and development into business' as the enabling framework, *Journal of Cleaner Production*, 29, 103-112.
- Bennini, M. A., Koukouch, A., Bakhattar, I., Asbik, M., Boushaki, T., Sarh, B., Bonnamy, S., 2019, Characterization and combustion of olive pomace in a fixed bed boiler: effects of particle sizes, *Int. J. Heat Technol*, 37(1), 229-238.
- Best, D., & Lam, H. W., 2014, C=N-Containing Azaarenes as Activating Groups in Enantioselective Catalysis. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(3), 831-845.
- Bhaskar, T., Uddin, M. A., Murai, K., Kaneko, J., Hamano, K., Kusaba, T., Sakata, Y., 2003, Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2), 579-587.
- Birkan, İ., 2013, Küresel Isınma ve Karbon Ayak İzimiz [Online], <https://www.turkishnews.com/tr/content/wp-content/uploads/2014/09/KURESEL-ISINMA-VE-KARBON-AYAK-IZIMIZ.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 10 Ağustos 2022].
- Bolan, N., Hoang, S. A., Beiyuan, J., Gupta, S., Hou, D., Karakoti, A., Van Zwieten, L., 2022, Multifunctional applications of biochar beyond carbon storage. *International Materials Reviews*, 67(2), 150-200.
- Borsellino, C., Calabrese, L., Di Bella, G., 2009, Effects of powder concentration and type of resin on the performance of marble composite structures, *Construction and Building Materials*, 23(5), 1915-1921.
- Boz, N., & Kara, M., 2008, Solid base catalyzed transesterification of canola oil, *Chemical Engineering Communications*, 196(1-2), 80-92.
- Bu, Q., Cao, M., Wang, M., Zhang, X., & Mao, H., 2021, The effect of torrefaction and ZSM-5 catalyst for hydrocarbon rich bio-oil production from co-pyrolysis of cellulose and low density polyethylene via microwave-assisted heating, *Science of The Total Environment*, 754, 142174.
- Buekens, A. G., Huang, H., 1998, Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, 23(3), 163-181.
- Bullions, T. A., Gillespie, R. A., Price-O'Brien, J., Loos, A. C., 2004, The effect of maleic anhydride modified polypropylene on the mechanical properties of feather fiber, kraft pulp, polypropylene composites, *Journal of applied polymer science*, 92(6), 3771-3783.
- Calero, M., Pérez, A., Blázquez, G., Ronda, A., & Martín-Lara, M. A., 2013, Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead, *Ecological engineering*, 58, 344-354.

- Cantero, G., Arbelaz, A., Llano-Ponte, R., Mondragon, I., 2003, Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites, *Composites science and technology*, 63(9), 1247-1254.
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S., 2012, Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar, *Bioresource technology*, 107, 419-428.
- Cao, X., Harris, W., 2010, Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation, *Bioresource technology*, 101(14), 5222-5228.
- Cardona, S. C., Corma, A., 2000, Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor, Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst, *Applied Catalysis B*, 25, 151-162.
- Case, P. A., Truong, C., Wheeler, M. C., & DeSisto, W. J., 2015, Calcium-catalyzed pyrolysis of lignocellulosic biomass components, *Bioresource technology*, 192, 247-252.
- Chen, B., & Chen, Z., 2009, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures, *Chemosphere*, 76(1), 127-133.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008, Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures, *Environmental science & technology*, 42(14), 5137-5143.
- Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L., 2014, Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresource technology*, 164, 47-54.
- Chen, X., Li, F., Su, S., Chen, H., Zhang, J., & Cai, D., 2021, Efficient honeycomb-shaped biochar anodes for lithium-ion batteries from *Eichhornia crassipes* biomass, *Environmental Chemistry Letters*, 19(4), 3505-3510.
- Cho, M. H., Jung, S. H., Kim, J. S., 2010, Pyrolysis of mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, and xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives, *Energy & fuels*, 24(2), 1389-1395.
- Christoforou, E. A., Fokaides, P. A., Banks, S. W., Nowakowski, D., Bridgwater, A. V., Stefanidis, S., Lappas, A. A., 2018, Comparative study on catalytic and non-catalytic pyrolysis of olive mill solid wastes, *Waste and Biomass Valorization*, 9(2), 301-313.
- Ciliza, NK., Ekinici, E., Snape, CE., 2004, Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene, *Waste Management*, 24, 173-181.

- Civelekoğlu, G., Bıyık, Y., 2018, Ulaşım sektöründen kaynaklı karbon ayak izi değişiminin incelenmesi, *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 2(2), 157-166.
- Cooper, P. A., Balatinecz, J. J., Flannery, S. J., 1999, Agricultural waste materials for composites: A Canadian reality, In *Centre for Management Technology Global panel-based conference*, 18-19.
- Çağlar, A., Demirbaş, A., 2002, Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 43(1), 109-117.
- Çit, İ., Sınağ, A., Yumak, T., Uçar, S., Mısırlıoğlu, Z., & Canel, M., 2010, Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET, *Polymer bulletin*, 64(8), 817-834.
- Da Silva, L. F., Catto, A. C., Bernardini, S., Fiorido, T., de Palma, J. V., Avansi Jr, W., Aguir, K., Bendahan, M., 2021, BTEX gas sensor based on hematite microrhombuses, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 326, 128817.
- Dede, O. H., Dede, C., Sakar, S., Sazak, M. & Ozer, H., 2019, Investigation Of Treatment Process And Treatment Sufficiency Of Marble Mine Wastewater: A Case Study In Turkey. *Environment, Development and Sustainability*, 1-8.
- Demiral, İ., Çemrek Kul, Ş., 2015, Kestane kabuğunun pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu, *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 16(2), 125-134.
- Demirhan, Y. Z., 2017, “Yüksek performanslı para-aramid elyaf takviyeli fren balatalarının mekanik özelliklerinin araştırılması”, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Demirtaş, C., Özcan, A. K., 2019, Yoğunlaştırılmış güneş enerjili sistemlerde çeşitli ısı işlem yöntemleri, *Teknik Rapor*.
- Den Hond, F., 2000, Industrial ecology: a review, *Regional Environmental Change*, 1(2), 60-69, DOI: 10.1007/PL00011534.
- Dickerson, T., Soria, J., 2013, Catalytic fast pyrolysis: a review, *Energies*, 6 (1), 514-538.
- Dimitrios, R., Angela, L., Massimo, M., & Anastasia, Z., 2014, Olive grove residues and olive extraction process solid biowaste streams management via thermo chemical valorization, In *2nd International conference on sustainable waste management*. Athens, Greece, 1-14.
- Dinc, G., & Yel, E., 2018, Self-catalyzing pyrolysis of olive pomace, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 134, 641-646.

- Dinç, G., & Yel, E., 2020a, Alternative approach for safe disposal of dry olive pomace: pyrolysis with/without physical preprocessing, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 2215-2232.
- Dinç, G., & Yel, E., 2020a, Alternative approach for safe disposal of dry olive pomace: pyrolysis with/without physical preprocessing, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 2215-2232.
- Dinç, G., & Yel, E., 2020b, Comparative study of olive pomace pyrolysis with/without ultrasonic preprocessing, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 2511-2528.
- Dinç, G., 2018, "Towards a sustainable waste management in olive mill through olive pomace pyrolysis", Master of Science Thesis, Selcuk University Institute of Science and Technology.
- Ding, W., Dong, X., Ime, I. M., Gao, B., & Ma, L. Q., 2014, Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars, *Chemosphere*, 105, 68-74.
- Du, S., Valla, J. A., Parnas, R. S., Bollas, G. M., 2016, Conversion of polyethylene terephthalate based waste carpet to benzene-rich oils through thermal, catalytic, and catalytic steam pyrolysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(5), 2852-2860.
- Duan, D., Lei, H., Wang, Y., Ruan, R., Liu, Y., Ding, L., & Liu, L., 2019, Renewable phenol production from lignin with acid pretreatment and ex-situ catalytic pyrolysis, *Journal of cleaner production*, 231, 331-340.
- Duman, G., Yanik, J., 2017, Two-step steam pyrolysis of biomass for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(27), 17000-17008.
- Edeh, I., Overton, T., & Bowra, S., 2019, Catalytic hydrothermal deoxygenation of fatty acids over palladium on activated carbon catalyst (Pd/C) for renewable diesel production, *Biofuels*, 12(9).
- Eiras, D., Pessan, L. A., 2009, Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, *Materials Research*, 12(4), 517-522.
- Eksiler, K., Andou, Y., Yilmaz, F., Shirai, Y., Ariffin, H., Hassan, M. A., 2017, Dynamically controlled fibrillation under combination of ionic liquid with mechanical grinding, *Journal of Applied Polymer Science*, 134(7).
- Ellen MacArthur Foundation (EMF), 2019, [Online], <https://ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy-diagram>, [Ziyaret Tarihi: 1 Şubat 2023].
- Elnour, A. Y., Alghyamah, A. A., Shaikh, H. M., Poulouse, A. M., Al-Zahrani, S. M., Anis, A., & Al-Wabel, M. I., 2019, Effect of pyrolysis temperature on biochar microstructural evolution, physicochemical characteristics, and its influence on biochar/polypropylene composites, *Applied sciences*, 9(6), 1149.

- Encinar, J., Gonzalez, J., Martínez, G., Roman, S., 2009, Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (1), 197-203.
- EPA. U.S., 2007, Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils, Revision 1, Washington, DC.
- EPA., U.S., 1994, Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.
- Ersoy, B., Alptekin, A.M., Sanısık, A., Gurcan, S., 2005, Doğal Taş İşleme Tesisi Atık Sularından Bulanıklığın Giderilmesine Farklı Yöntemlerin ve Farklı Koagülantların Etkisi, *Madencilik ve Çevre Sempozyumu*, Ankara.
- Eryılmaz, T., 2011, “Sürdürülebilir kalkınma kavramı ve Türkiyede sürdürülebilir kalkınma”, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Avrupa Birliği Uluslararası İlişkiler Enstitüsü, Siyaset Bilimi ve Uluslararası İlişkiler Ana Bilim Dalı, 117, Ankara.
- European Commission, Directorate-General for Environment, 2014, Scoping study to identify potential circular economy actions, priority sectors, material flows and value chains: final report, Publications Office, ISBN 978-92-79-40166-4.
- French, R., Czernik, S., 2010, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Processing Technology*, 91(1), 25-32.
- Frost, R. L., López, A., Scholz, R., & Wang, L., 2015, A Raman and infrared spectroscopic study of the sulphate mineral aluminite $Al_2(SO_4)(OH)_4 \cdot 7H_2O$, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 232-236.
- Fuertes, A. B., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., Smernik, R.J., Aitkenhead, W. P., Arce, F., Macias, F., 2010, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover, *Soil Research*, 48(7), 618-626.
- Fujii, M., Dou, Y., Sun, L., Ohnishi, S., Maki, S., Dong, H., Dong, L., Chandran, R., 2019, Contribution to a low-carbon society from improving exergy of waste-to-energy system by upgrading utilization of waste, *Resources, Conservation and Recycling*, 149, 586-594.
- Funabashi, M., Ninomiya, F., Flores, E. D., Kunioka, M., 2010, Biomass carbon ratio of polymer composites measured by accelerator mass spectrometry, *Journal of Polymers and the Environment*, 18(2), 85-93.
- Gaurh, P., Pramanik, H., 2020, In-situ production of valuable aromatics via pyrolysis of waste polypropylene using commercial catalyst ZSM-5, *Indian Journal of Chemical Technology*, 27(2), 144-152.

- Ghouma, I., Jeguirim, M., Guizani, C., Ouederni, A., & Limousy, L., 2017, Pyrolysis of olive pomace: degradation kinetics, gaseous analysis and char characterization, *Waste and biomass valorization*, 8(5), 1689-1697.
- Gianico, A., Braguglia, C. M., Mescia, D., & Mininni, G., 2013, Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic bioconversion of olive husks. *Bioresource technology*, 147, 623-626.
- Gong, Q., Fang, T., Xie, Y., Zhang, R., Liu, M., Barzagli, F., & Zhu, Z., 2021, High-Efficiency Conversion of Methanol to BTX Aromatics Over a Zn-Modified Nanosheet-HZSM-5 Zeolite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(4), 1633-1641.
- González, Y. S., Costa, C., Márquez, M. C., Ramos, P., 2011, Thermal and catalytic degradation of polyethylene wastes in the presence of silica gel, 5A molecular sieve and activated carbon, *Journal of hazardous materials*, 187(1-3), 101-112.
- Grause, G., Kaminsky, W., Fahrbach, G., 2004, Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) in a fluidised bed reactor, *Polymer degradation and stability*, 85(1), 571-575.
- Guizani, C., Jeguirim, M., Valin, S., Limousy, L., & Salvador, S., 2017, Biomass chars: The effects of pyrolysis conditions on their morphology, structure, chemical properties and reactivity, *Energies*, 10(6), 796.
- Güçbilmez, Y., 2010, MCM-41 VE MCM-48 Türü Katalizörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23 (1), 63-81.
- Gülmez, A., Özdilek, E., Karakaş, D. N., 2021, Ekonomik Büyüme, Ticari Açıklık Ve Enerji Tüketiminin Ekolojik Ayak İzine Etkileri: G7 Ülkeleri İçin Panel Eşbütünlüşme Analizi, *Econder International Academic Journal*, 5(2), 329-342.
- Gürü, M., Tekeli, S., Akin, E., 2007, Manufacturing of polymer matrix composite material using marble dust and fly ash, *In Key Engineering Materials*, 336, 1353-1356.
- Hallett, J. P., Welton, T., 2011, Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *2. Chemical reviews*, 111(5), 3508-3576.
- Hani, F. F. B., Hailat, M. M., 2016, Production of bio-oil from pyrolysis of olive biomass with/without catalyst, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 6(04), 488.
- Haque, A., Mondal, D., Khan, I., Usmani, M. A., Bhat, A. H., Gazal, U., 2017, Fabrication of composites reinforced with lignocellulosic materials from agricultural biomass, *In Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials*, pp. 179-191, Woodhead Publishing.

- Hayashi, K., Yasui, H., Tanaka, M., Futamura, S., Kurita, S., Aoyagi, K., 2009, Temperature dependence of toluene decomposition behavior in the discharge–catalyst hybrid reactor, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 45(5), 1553-1558.
- Hernández, M. R., Gómez, A., García, Á. N., Agulló, J., Marcilla, A., 2007, Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE, *Applied Catalysis A: General*, 317(2), 183-194.
- Hongzhen, C., Keyan, Y., Weiming, Y., 2017, Effects of calcium carbonate on preparation and mechanical properties of wood/plastic composite, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 10(1), 184-190.
- Hu, X., & Gholizadeh, M., 2019, Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage, *Journal of Energy Chemistry*, 39, 109-143.
- Huang, W. C., Huang, M. S., Huang, C. F., Chen, C. C., Ou, K. L., 2010, Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts, *Fuel*, 89(9), 2305-2316.
- Ilgen, O., 2016, Kalsiyum Asetat Yüklenmiş Dolomit Katalizörü ile Kanola Yağı Ve Metanolden Biyodizel Üretimi, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 17, 413-421.
- International Biochar Initiative (IBI), 2014, Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar 7 That Is Used in Soil, [Online], file:///C:/Users/Lenovo/Downloads/IBI_Biochar_Standards_V20_final_2014.pdf, [Ziyaret Tarihi: 30 Ocak 2023].
- IPCC, 2006, The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Vol. 5.
- Irfan, M., Li, A., Zhang, L., Wang, M., Chen, C., & Khushk, S., 2019, Production of hydrogen enriched syngas from municipal solid waste gasification with waste marble powder as a catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8051-8061.
- Jawahir, I. S., Bradley, R., 2016, Technological elements of circular economy and the principles of 6R-based closed-loop material flow in sustainable manufacturing, *Procedia Cirp*, 40, 103-108.
- Jawaid, M., Paridah, M. T., Saba, N., 2017, Introduction to biomass and its composites, In *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials*, 1-11.
- Joardder, M. U. H., Halder, P. K., Rahim, M. A., Masud, M. H., 2017, Solar pyrolysis: converting waste into asset using solar energy, In *Clean Energy for Sustainable Development*, pp. 213-235, Academic Press.

- Kabakcı, S. B., Aydemir, H., 2014, Pyrolysis of olive pomace and copyrolysis of olive pomace with refuse derived fuel, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(2), 649-656.
- Kaewpengkrow, P., Atong, D., Sricharoenchaikul, V., 2012, Pyrolysis and gasification of landfilled plastic wastes with Ni-Mg-La/Al₂O₃ catalyst, *Environmental Technology*, 33(22), 2489–2495.
- Kaewpengkrow, P., Atong, D., Sricharoenchaikul, V., 2012, Pyrolysis and gasification of landfilled plastic wastes with Ni-Mg-La/Al₂O₃ catalyst, *Environmental Technology*, 33(22), 2489–2495.
- Kane, S., Storer, A., Xu, W., Ryan, C., & Stadie, N. P., 2022, Biochar as a Renewable Substitute for Carbon Black in Lithium-Ion Battery Electrodes, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(37), 12226-12233.
- Kangishwar, S., Radhika, N., Sheik, A. A., Chavali, A., & Hariharan, S., 2022, A comprehensive review on polymer matrix composites: material selection, fabrication, and application, *Polymer Bulletin*, 1-41.
- Karatasli, M., 2018, Radionuclide and heavy metal content in the table olive (*Olea europaea* L.) from the Mediterranean region of Turkey. *Nuclear Technology and Radiation Protection*, 33(4), 386-394.
- Kaşıkcı, M., 2009, “Biyodizel üretiminde alümina destekli heterojen katalizör tasarımı ve reaksiyon çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Katyal, S., Thambimuthu, K., & Valix, M., 2003, Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics, *Renewable Energy*, 28(5), 713-725.
- Kawamoto, H., 2017, Lignin pyrolysis reactions, *Journal of Wood Science*, 63(2), 117-132.
- Kaya, A. İ., 2016, Kompozit malzemeler ve özellikleri, *Putech & Composite Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi*, 29, 38-45.
- Khudhair, D., Mahmood, M., Sarhan, S. T., Omran, R. J., 2022, GC-FID estimation of BTEX compounds in liquid oil resulting from catalytic pyrolysis of used tires, *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(1), 1-2.
- Kiangkitiwan, N., Srikulkit, K., 2013, Poly (lactic acid) filled with cassava starch-g-soybean oil maleate, *The Scientific World Journal*, 2013.
- Kim, B., Gautier, M., Michel, P., & Gourdon, R., 2013, Physical–chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment, *Water science and technology*, 68(10), 2257-2263.

- Kim, J. R., Yoon, J. H., ve Park, D. W., 2000, Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene, *Polymer degradation and stability*, 76(1), 61-67.
- Kim, T., & Olek, J., 2012, Effects of sample preparation and interpretation of thermogravimetric curves on calcium hydroxide in hydrated pastes and mortars, *Transportation research record*, 2290(1), 10-18.
- Koodalingam, B., Senthilkumar, P., Babu, S. R., 2020, Study of mechanical properties of the polymer matrix composite materials using pistachio shells, *Materials Today: Proceedings*, 33, 2912-2916.
- Korhonen, J., Honkasalo, A., Seppälä, J., 2018, Circular economy: the concept and its limitations, *Ecological economics*, 143, 37-46.
- Koutinas, A., Papanikolaou, S., 2011, *Handbook of biofuels production—processes and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington.
- Kristiani, A., Effendi, N., Aristiawan, Y., Aulia, F., & Sudiyani, Y., 2015, Effect of combining chemical and irradiation pretreatment process to characteristic of oil palm's empty fruit bunches as raw material for second generation bioethanol, *Energy Procedia*, 68, 195-204.
- Kumagai, S., Hasegawa, I., Grause, G., Kameda, T., & Yoshioka, T., 2015, Thermal decomposition of individual and mixed plastics in the presence of CaO or Ca(OH)₂, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 584-590.
- Kumar, A., Chakraborty, J. P., & Singh, R., 2017, Bio-oil: the future of hydrogen generation. *Biofuels*, 8(6), 663-674.
- Kuru, E., 2017, “Mısır Sapı Takviyeli Termoplastik Esaslı Kompozit Malzemelerin Isı Geçirgenlik ve Ses Yutum Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi.
- Kushwaha, S., Bagha, A. K., 2020, Application of composite materials for vibroacoustic—A review, *Materials Today: Proceedings*, 26, 1567-1571.
- Lappas, A. A., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E. F., Triantafyllidis, K.S., Stefanidis, S.D., 2012, Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels, *Energy Environ*, 1, 285–297.
- Lazdovica, K., Kampars, V., 2017, Catalytic Pyrolysis of Wheat Straw in the Presence of Inexpensive Calcium-Based Catalysts by Using TGA-FTIR Method, *Materials, Methods & Technologies*, ISSN1314-7269, 11, 8-17.
- Lee, H. W., Kim, Y. M., Jae, J., Jeon, J. K., Jung, S. C., Kim, S. C., Park, Y. K., 2016, Production of aromatic hydrocarbons via catalytic co-pyrolysis of torrefied cellulose and polypropylene, *Energy Conversion and Management*, 129, 81-88.

- Li, F., Cao, X., Zhao, L., Wang, J., & Ding, Z., 2014, Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability, and properties, *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11211-11217.
- Li, X., Shen, Q., Zhang, D., Mei, X., Ran, W., Xu, Y., & Yu, G., 2013, Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by two-dimensional ¹³C NMR correlation spectroscopy, *PLoS One*, 8(6), e65949.
- Lin, Y. H., Yang, M. H., 2005, Catalytic reactions of post-consumer polymer waste over fluidised cracking catalysts for producing hydrocarbons, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231(1-2), 113-122.
- Lin, Y. H., Yang, M. H., Wei, T. T., Hsu, C. T., Wu, K. J., Lee, S. L., 2010, Acid-catalyzed conversion of chlorinated plastic waste into valuable hydrocarbons over post-use commercial FCC catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(1), 154-162.
- Lin, Y. H., Yang, M. H., Yeh, T. F., Ger, M. D., 2004, Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor, *Polymer Degradation and Stability*, 86(1), 121-128.
- Lombardi, D. R., Laybourn P., 2007, *Industrial Symbiosis in Action*, Report on the Third International Industrial Symbiosis Research Symposium, August 5-6, 2006, Birmingham, England.
- López, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., Torres, A., 2011b, Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions, *Waste Management*, 31(9-10), 1973-1983.
- López, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., Aranzabal, A., 2011a, Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3-4), 211-219.
- Lu, Q., Zhang, Z.F., Dong, C. Q., Zhu, X.F., 2010, Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study, *Energies*, 3(11), 1805–1820.
- Lu, Q., Zhu, M., Zu, Y., Liu, W., Yang, L., Zhang, Y., & Li, W., 2012, Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin, *Food Chemistry*, 135(1), 63-67.
- Luo, Z., Lu, K., Yang, Y., Li, S., Li, G., 2019, Catalytic fast pyrolysis of lignin to produce aromatic hydrocarbons: optimal conditions and reaction mechanism, *RSC advances*, 9(55), 31960-31968.
- Lyu, G., Wu, S., & Zhang, H., 2015, Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions, *Frontiers in Energy Research*, 3, 28.

- Mahmood, H., Moniruzzaman, M., Yusup, S., Muhammad, N., Iqbal, T., Akil, H. M., 2017, Ionic liquids pretreatment for fabrication of agro-residue/thermoplastic starch based composites: A comparative study with other pretreatment technologies, *Journal of Cleaner Production*, 161, 257-266.
- Makino, T., Matsumoto, K., Ebara, T., Mine, T., Ohtsuka, T., Mizuguchi, J., 2007, Complete decomposition of benzene, toluene, and particulate matter contained in the exhaust of diesel engines by means of thermally excited holes in titanium dioxide at high temperatures, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(9R), 6037.
- Manahan, S. E., 1999, *Industrial ecology: environmental chemistry and hazardous waste*. CRC Press, Routledge.
- Mancini, M. S., Galli, A., Niccolucci, V., Lin, D., Bastianoni, S., Wackernagel, M., Marchettini, N., 2016, Ecological footprint: refining the carbon footprint calculation, *Ecological indicators*, 61, 390-403.
- Marcilla, A., Beltrán, M. I., Navarro, R., 2009, Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(1-2), 78-86.
- Marcilla, A., Gomez, A., Reyes-Labarta, J. A., Giner, A., 2003, Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: kinetic model, *Polymer degradation and stability*, 80(2), 233-240.
- Merdun, H., & Laouge, Z. B., 2021, Kinetic and thermodynamic analyses during co-pyrolysis of greenhouse wastes and coal by TGA, *Renewable Energy*, 163, 453-464.
- Mısır, A., & Arıkan, O., 2022, Avrupa Birliği (AB) ve Türkiye’de Döngüsel Ekonomi ve Sıfır Atık Yönetimi. *Çevre İklim ve Sürdürülebilirlik*, 1(1), 69-78.
- Mızık, E. T., Avdan, Z. Y., 2020, Sürdürülebilirliğin Temel Taşı: Ekolojik Ayak İzi, *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 6(2), 451-467.
- Mia, M., Islam, A., Rubel, R. I., & Islam, M. R., 2017, Fractional distillation & characterization of tire derived pyrolysis oil, *International Journal of Engineering Technologies IJET*, 3(1), 1-10.
- Miranda, T., Arranz, J., Montero, I., Román, S., Rojas, C. ve Nogales, S., 2012, Characterization and combustion of olive pomace and forest residue pellets, *Fuel processing technology*, 103, 91-96.
- Mirata, M., Emtairah, T., 2005, Industrial symbiosis networks and the contribution to environmental innovation: The case of the Landskrona industrial symbiosis programme, *Journal of cleaner production*, 13(10-11), 993-1002.
- Mirmehdi, S. M., Tonoli, G. H. D., Dabbagh, F., 2017, Lignocellulose-polyethylene composite: influence of delignification, filler content and filler type, *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(3-4), 341-346.

- Miskolczi, N., Czégény, Z., 2016, Thermo-Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics from End of Life Vehicle, In MATEC Web of Conferences, 49(05002).
- Mitchell, P. J., Dalley, T. S., & Helleur, R. J., 2013, Preliminary laboratory production and characterization of biochars from lignocellulosic municipal waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 71-78.
- Moldoveanu, S. C., 2019, Pyrolysis of organic molecules, In *Applications to Health and Environmental Issues*, Elsevier, 715-762.
- Morillo, J. A., Antizar-Ladislao, B., Monteoliva-Sánchez, M., Ramos-Cormenzana, A., & Russell, N. J., 2009, Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(1), 25-39.
- Muhammad, C., Onwudili, J. A., Williams, P. T., 2015, Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 332-339.
- Mutlu, Ü., 2012, "Pyrolysis of different biomass samples and characterisation of the products", Master of Science Thesis, Anadolu University.
- Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A., & Dalai, A. K., 2013, Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels, *Bioenergy Research*, 6, 663-677.
- Narlıoğlu, N., 2018, Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Lignoselüloziklerden Termoplastik Kompozit Üretimi, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- National Center for Biotechnology Information, 2021, PubChem Compound Summary for CID 8174, 1-Decanol, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Decanol>, [Ziyaret Tarihi: 30 Ocak 2023].
- Noreña, L., Aguilar, J., Mugica, V., Gutiérrez, M., & Torres, M., 2012, Materials and methods for the chemical catalytic cracking of plastic waste, *Material Recycling-Trends and Perspectives*, 151-174, ISBN: 978-953-51-0327-1.
- Obeid, F., Zeaiter, J., Ala'a, H., Bouhadir, K., 2014, Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts, *Energy conversion and management*, 85, 1-6.
- Oladeji, J., E, Itabiyi, and P, Okekunle., 2015, A comprehensive review of biomass pyrolysis as a process of renewable energy generation, *Journal of Natural Sciences Research*, 5(5), 99-105.
- Olszak-Humienik, M., & Jablonski, M., 2015, Thermal behavior of natural dolomite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 2239-2248.

- Önen, V., Beyazyuz, P., Yel, E., 2018, Removal of turbidity from travertine processing wastewaters by coagulants, flocculants and natural materials, *Mine Water Environ*, 37:482–492.
- Özsoy, C. E., 2015, Düşük karbon ekonomisi ve Türkiye'nin karbon ayak izi, *Hak İş Uluslararası Emek ve Toplum Dergisi*, 4(9), 198-215.
- Özsoy, C. E., Dinç, A., 2016, Sürdürülebilir kalkınma ve ekolojik ayak izi, *Finans Politik ve Ekonomik Yorumlar*, (619), 35-55.
- Pan, S. Y., Du, M. A., Huang, I. T., Liu, I. H., Chang, E. E., Chiang, P. C., 2015 Strategies on implementation of waste-to-energy (WTE) supply chain for circular economy system: a review, *Journal of Cleaner Production*, 108, 409-421.
- Pan, Y., Sima, J., Wang, X., Zhou, Y., Huang, Q., 2021, BTEX recovery from waste rubbers by catalytic pyrolysis over Zn loaded tire derived char, *Waste Management*, 131, 214-225.
- Park, H. S., Behera, S. K., 2015, Role of eco-production in managing energy and environmental sustainability in cities: a lesson from Ulsan Metropolis, South Korea, In *Cities and sustainability*, Springer, New Delhi. 23-48.
- Peavy, H. S., Rowe, D. R., & Tchobanoglous, G., 1985, *Environmental engineering*, 2985, New York: McGraw-Hill.
- Peng, Y., Nair, S. S., Chen, H., Yan, N., Cao, J., 2018, Effects of lignin content on mechanical and thermal properties of polypropylene composites reinforced with micro particles of spray dried cellulose nanofibrils, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(8), 11078-11086.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., 1999, Pyrolysis of plastic wastes: 2. Effect of catalyst on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1-2), 57-71.
- Purevsuren, B., Davaajav, Y., Karaca, F., Morgan, T. J., George, A., Herod, A. A., Kandiyoti, R., 2009, Pyrolysis of waste polypropylene and characterization of tar, *European Journal of Mass Spectrometry*, 15(1), 23-33.
- Pütün, E., 2010, Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst, *Energy*, 35(7), 2761-2766.
- Rafiq, M. K., Bachmann, R. T., Rafiq, M. T., Shang, Z., Joseph, S., & Long, R., 2016, Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays* L.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance, *PloS one*, 11(6), e0156894.
- Ram, V. J., Sethi, A., Nath, M., & Pratap, R., 2019, *The chemistry of heterocycles: Nomenclature and chemistry of three to five membered heterocycles*, Elsevier, 149-478.

- Rizzi, V., D'Agostino, F., Gubitosa, J., Fini, P., Petrella, A., Agostiano, A., Cosma, P., 2017, An alternative use of olive pomace as a wide-ranging bioremediation strategy to adsorb and recover disperse orange and disperse red industrial dyes from wastewater, *Separations*, 4(4), 29.
- Roberts, J.D., Caserio M.C., 2021, Chemistry LibreTexts [Online], [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_\(Roberts_and_Caserio\)/12%3A_Cycloalkanes_Cycloalkenes_and_Cycloalkynes/12.01%3A_Nomenclature_and_Physical_Properties_of_Cycloalkanes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Basic_Principles_of_Organic_Chemistry_(Roberts_and_Caserio)/12%3A_Cycloalkanes_Cycloalkenes_and_Cycloalkynes/12.01%3A_Nomenclature_and_Physical_Properties_of_Cycloalkanes), [Ziyaret Tarihi: 30 Ocak 2023].
- Ross, S. D., in: V. C. Farmer (Ed.), 1974, *The infrared spectra of minerals*, The Mineralogical Society London, 18, 423.
- Rüşen, S. E., & Mücahid, Koç, 2019, Enerji Tüketim ve CO2 Salınım Değerlerinin Analizi; Bir Gıda Fabrikası Örneği. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(4), 1478-1488.
- Safdari, M.S., 2018, "Characterization of Pyrolysis Products from Fast Pyrolysis of Live and Dead Vegetation", Doctorate Thesis, Brigham Young University Department of Chemical Engineering.
- Sajith, S., Arumugam, V., Dhakal, H.N., 2017, Comparison on mechanical properties of lignocellulosic flour epoxy composites prepared by using coconut shell, rice husk and teakwood as fillers, *Polymer Testing*, 58, 60-69.
- Sakata, Y., Uddin, M. A., & Muto, A., 1999, Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts, *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1-2), 135-155.
- Samuel, O. S., & Adefusika, A. M., 2019, Influence of size classifications on the structural and solid-state characterization of cellulose materials, In *Cellulose*, 1-16, IntechOpen.
- Sánchez, M., Aguilar, J., Hernández, F., Rodríguez, A., Noreña, L., Hernández, I., 2003, Recycling of plastic materials employing FCC catalysts from a refinery plant, 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, 430.
- Sauvé, S., Bernard, S., Sloan, P., 2016, Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for trans-disciplinary research, *Environmental Development*, 17, 48-56.
- Savage, P. E., 2000, Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54(1-2), 109-126.
- Schmidt, R., Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H. W., Garbe, D., Höke, H., 2014, Hydrocarbons, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Seçer, A., Hasanoğlu, A., 2019, Çan Linyitinin Katalitik Gazlaştırılması İle Hidrojen Eldesi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9, 223-232.

- Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Rodriguez, J. M., Peral, A., 2010, Catalytic properties in polyolefin cracking of hierarchical nanocrystalline HZSM-5 samples prepared according to different strategies, *Journal of catalysis*, 276(1), 152-160.
- Serrano, DP., Aguado, J., Escola, JM., Rodriguez, JM., Morselli, L., Orsi, R., 2003, Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 68,481-494.
- Seydou, S., Gül, K. O. C. A., Okan, O. N. A. R., ve Yıldırım, Ö., 2022, Antioxidant activities of Turkish extra virgin olive oils, *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series C Biology*, 31(1), 26-38.
- Shaaban, A., Se, S. M., Dimin, M. F., Juoi, J. M., Husin, M. H. M., & Mitan, N. M. M., 2014, Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 31-39.
- Shah, J., Jan, M. R., Hussain, Z., 2005, Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with lead sulfide into fuel oil, *Polymer degradation and stability*, 87(2), 329-333.
- Shen, D., Liu, G., Zhao, J., Xue, J., Guan, S., Xiao, R., 2015, Thermo-chemical conversion of lignin to aromatic compounds: effect of lignin source and reaction temperature, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 112, 56-65.
- Shih, Y.F., Cai, J.X., Hsieh, C.F., 2012, Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites, *Composites Part B: Engineering*, 43, 2817-2821.
- Shinogi, Y., & Kanri, Y., 2003, Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products, *Bioresource technology*, 90(3), 241-247.
- Sınağ, A., Sungur, M., & Canel, M., 2006, Effect of experimental conditions on the yields during the copyrolysis of Mustafa Kemal Paşa (MKP) lignite (Turkey) with low-density polyethylene, *Energy & fuels*, 20(4), 1609-1613.
- Singh, A., Biswas, A. K., Singhai, R., Lakaria, B. L., & Dubey, A. K., 2015a, Effect of pyrolysis temperature and retention time on mustard straw derived biochar for soil amendment, *J. Basic. Appl. Sci. Res*, 5(9), 31-37.
- Singh, S., Cheng, G., Sathitsuksanoh, N., Wu, D., Varanasi, P., George, A., & Simmons, B. A., 2015b, Comparison of different biomass pretreatment techniques and their impact on chemistry and structure, *Frontiers in Energy Research*, 2, 62.
- Siyumbwa, S. N., Ekeuku, S. O., Amini, F., Emerald, N. M., Sharma, D., & Okechukwu, P. N., 2019, Wound healing and antibacterial activities of 2-Pentadecanone in streptozotocin-induced Type 2 diabetic rats, *Pharmacognosy Magazine*, 15(62), 71.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A., 1998, *Principles of instrumental analysis* 5th edition. Saunders College Pub. Co.: Philadelphia.

- Torri, C., Reinikainen, M., Lindfors, C., Fabbri, D., Oasmaa, A., Kuoppala, E., 2010, Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88, 7–13.
- Tushar, M. S. H. K., Mahinpey, N., Khan, A., Ibrahim, H., Kumar, P., & Idem, R., 2012, Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw, *Biomass and bioenergy*, 37, 97-105.
- TÜBİTAK, 2015, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Zeytin sektörü atıklarının yönetim projesi, [Online], Olive sector waste management project), Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/icerikler/zeyt-n_sektoru_at-klar-n-n_yonetm-_projes--20191127122437.pdf. [Ziyaret Tarihi: 06 Ocak 2023].
- URL 4-1. National Center for Biotechnology Information, 2022, PubChem Compound Summary for CID 12397, 1-Pentadecanol, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Pentadecanol>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-2. National Center for Biotechnology Information, 2022, PubChem Compound Summary for CID 5364509, Methyl oleate, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-oleate>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-3. National Center for Biotechnology Information, 2022, PubChem Compound Summary for CID 8181, Methyl palmitate, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-palmitate>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-4. National Center for Biotechnology Information, 2022, PubChem Compound Summary for CID 11610, 1-Heptene, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Heptene>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-5. National Center for Biotechnology Information, 2022, PubChem Compound Summary for CID 8125, 1-Octene, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Octene>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-6. National Center for Biotechnology Information, 2022, PubChem Compound Summary for CID 356, n-Octane, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/n-Octane>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-7. National Center for Biotechnology Information, 2022, PubChem Compound Summary for CID 8900, Heptane, [Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].

- URL 4-8. Chemical Book, 2022, Alpha-Pinene, [Online], https://www.chemicalbook.com/SupplierPriceList_EN.aspx?cbn=CB8209087&page=1#price, [Ziyaret Tarihi: 30 Ocak 2023].
- URL 4-9. CISION, 2022, Global Toluene Market 2017-2022, [Online], <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-toluene-market-2017-2022---market-reached-a-value-of-us-21-billion-in-2016-and-is-expected-to-reach-28-billion-in-2022-300580058.html>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-10. Güneş Enerjisi, 2022, [Online], <https://www.solardolap.com/gunes-enerjisi/>, [Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2023].
- URL 4-11. Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2023, [Online], <https://www.mgm.gov.tr>, [Ziyaret Tarihi: 1 Şubat 2023].
- URL 4-12. Enerji Portalı, 2023, [Online], <https://www.enerjiportali.com/>, [Ziyaret Tarihi: 1 Şubat 2023].
- Uzun, B. B., Pütün, A. E., Pütün, E., 2007, Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1-2), 147-153.
- Valverde, J. M., Perejon, A., Medina, S., & Perez-Maqueda, L. A., 2015, Thermal decomposition of dolomite under CO₂: insights from TGA and in situ XRD analysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(44), 30162-30176.
- Vamvuka, D., & Sfakiotakis, S., 2011, Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics, *Renewable Energy*, 36(9), 2433-2439.
- Vilarinho, C., Castro, F. ve de Lurdes Lopes, M., 2017, WASTES–Solutions, Treatments and Opportunities II, Selected Papers from the 4th Edition of the International Conference on Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities, Portugal, 579, CRC Press, p.
- Viretto, A., Gontard, N., Angellier-Coussy, H., 2021, Urban parks and gardens green waste: A valuable resource for the production of fillers for biocomposites applications, *Waste Management*, 120, 538-548.
- Wang, J., Jiang, J., Wang, X., Pang, S., Sun, Y., Meng, X., Li, M., Ruan, R., Ragauskas, A. J., 2020, Enhanced BTEX formation via catalytic fast pyrolysis of styrene-butadiene rubber: Comparison of different catalysts, *Fuel*, 278, 118322.
- Wang, J., Wang, S., 2019, Preparation, modification and environmental application of biochar: a review, *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.
- Wang, P., Chen, L., Shen, Y., 2021, Recycling spent ternary lithium-ion batteries for modification of dolomite used in catalytic biomass pyrolysis–A preliminary study by thermogravimetric and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis, *Bioresource Technology*, 337, 125476.

- Wang, S., Ru, B., Lin, H., Sun, W., Luo, Z., 2015, Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood, *Bioresource technology*, 182, 120-127.
- Wang, Z., Wang, F., Cao, J. and Wang, J., 2010, Pyrolysis of pinewood in a slowly heating fixed-bed reactor: potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst, *Fuel Processing Technology*, 91 (8), 942-950.
- Wautelet, T., 2018, The concept of circular economy: its origins and its evolution [Online], <https://www.researchgate.net/publication/322555840> [Ziyaret Tarihi: 29 Temmuz 2022].
- Wei, T. T., Wu, K. J., Lee, S. L., Lin, Y. H., 2010, Chemical recycling of post-consumer polymer waste over fluidizing cracking catalysts for producing chemicals and hydrocarbon fuels, *Resources, Conservation and Recycling*, 54(11), 952-961.
- WWF, 2012, Türkiye'nin Ekolojik Ayak İzi Raporu, WWF Rapor TR 2012 [Online], http://awsassets.wwftr.panda.org/downloads/turkiyenin_ekolojik_ayak_izi_raporu.pdf [Ziyaret Tarihi: 10 Ağustos 2022].
- Wystalska, K., Malińska, K., Włodarczyk, R. Chajczyk, O., 2018, Effects of pyrolysis parameters on the yield and properties of biochar from pelletized sunflower husk, *E3S Web of Conferences*, 44, 00197.
- Xia, P., Chen, F., Lei, W., Pan, Y., & Ma, Z., 2020, Long cycle performance folium cycas biochar/S composite material for lithium-sulfur batteries, *Ionics*, 26(1), 183-189.
- Xiang, X., Liu, N., Xu, L., & Cai, Y., 2021, Review of recent findings on occurrence and fates of siloxanes in environmental compartments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 224, 112631.
- Xie, Y., Xiao, J., Liu, Q., Wang, X., Liu, J., Wu, P., & Ouyang, S., 2021, Highly efficient utilization of walnut shell biochar through a facile designed portable direct carbon solid oxide fuel cell stack, *Energy*, 227, 120456.
- Xue, Y., 2017, "Thermochemical conversion of organic and plastic waste materials through pyrolysis", Doctoral dissertation, Iowa State University, 156.
- Yalçın, H., Gürü, M., 2002, Malzeme Özellikleri, Malzeme Bilgisi, Palme Yayıncılık, Ankara, 1-42.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C., 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yang, H. S., Kim, H. J., Park, H. J., Lee, B. J., & Hwang, T. S., 2007, Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites, *Composite Structures*, 77(1), 45-55.

- Yanık, J., & Karayıldırım, T., 2006, Liquefaction of municipal waste plastics over acidic and nonacidic catalysts, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, 209-224.
- Yavuz, M. ve Sabah, E., 2007, Geological and technical characterisation of Iscehisar (Afyon-Turkey) marble deposits and the impact of marble waste on environmental pollution, *Journal of Environmental Management*, 87(1), 106-116.
- Yel,2022, Atık Mermer Çamuru, Plastikler ve Pirinadan Geliştirilmiş Geri Dönüşüm (Upgraded Recycle) ile Faydalı Ürünlerin Kazanılabilirliği,TÜBİTAK-Uluslararası İkili İşbirliği Programları, Proje No: ÇAYDAG-118Y475.
- Yılmaz E.,2023, Güneş Paneli Fiyatları, [Online], <https://www.aydinlatma.org/gunes-paneli-fiyatlari.html> [Ziyaret Tarihi: 06 Ocak 2023].
- Yılmaz, D., 2012, "Polistirenin Akışkan Yatak Reaktörde Katalitik Pirolyzisi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara,94s.
- Yılmaztürk, D., 2011, "Andezit İşleme Atıksuyunun Fizikokimyasal Arıtımı", Master of Science Thesis, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yoshiyuki, S., Yutaka, K., 2003, Pyrolysis of plant, animal and human waste: Physical and chemical characterization of the pyrolytic product, *Bioresource Technology*, 90(3), 241-247, doi:10.1016/S0960-8524(03)00147-0.
- Yu, H., Zhang, Z., Li, Z., & Chen, D., 2014, Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification, *Fuel*, 118, 250-256.
- Yuan, J. H., Xu, R. K., & Zhang, H., 2011, The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures, *Bioresource technology*, 102(3), 3488-3497.
- Yuan, R., Yu, S., & Shen, Y., 2019, Pyrolysis and combustion kinetics of lignocellulosic biomass pellets with calcium-rich wastes from agro-forestry residues, *Waste Management*, 87, 86-96.
- Zadeh, Z. E., Abdulkhani, A., Aboelazayem, O., Saha, B., 2020, Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading, *Processes*, 8(7), 799.
- Zahedi, M., Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H., Tabar, M. M., 2013, Organo-modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites, *Materials & Design*, 51, 803-809.
- Zhang, J., Huang, B., Chen, L., Du, J., Li, W., & Luo, Z., 2018, Pyrolysis kinetics of hullless barley straw using the distributed activation energy model (DAEM) by the TG/DTA technique and SEM/XRD characterizations for hullless barley straw derived biochar, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35, 1039-1050.

- Zhang, X., Sun, L., Chen, L., Xie, X., Zhao, B., Si, H., Meng, G., 2014, Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapor over CaO and Fe(III)/CaO catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 35–40.
- Zhang, Y., Zhai, M., Wang, X., Sun, J., Dong, P., Liu, P., & Zhu, Q., 2015, Preparation and characteristics of biomass char, *BioResources*, 10(2), 3017-3026.
- Zhao, S. X., Ta, N., & Wang, X. D., 2017, Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material, *Energies*, 10(9), 1293.
- Zhao, W., Yang, H., He, S., Zhao, Q., & Wei, L., 2021, A review of biochar in anaerobic digestion to improve biogas production: Performances, mechanisms and economic assessments, *Bioresource Technology*, 341, 125797.
- Zheng, A., Zhao, Z., Chang, S., Huang, Z., Wu, H., Wang, X., Li, H., 2014, Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383, 23-30.
- Zhou, X., Yu, Y., Lin, Q., Chen, L., 2013, Effects of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the physico-mechanical properties and rheological behavior of bamboo powder-polypropylene foamed composites, *BioResources*, 8(4), 6263-6279.

Çizelge E3.3. Farklı K1 oranlarıyla elde edilen OP piroliz gazı keton,ester,terpen,benzen,alkol bileşikleri

	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C															
Ketonlar	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
1-Penten-1-one, 2-methyl																																				
2-Hepten-4-one, 2-methyl																																				
2-Pentanone, 3-[(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl-, (+, -)																																				
2,6,8-trimethyl-trans-4-nonene																																				
Esteler	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
Butanoic acid, methyl ester																																				
Terpenler	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
Pinene <alpha>																																				
Pinene <beta>																																				
Limonene																																				
TOPLAM	1	2	3	3	3	3	3	0	1	3	3	2	0	3	1	2	2	3	2	3	2	1	2	1	2	3	3	3	0	2	1	1	2	3	3	
Benzenler	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
Benzene, methyl																																				
Benzene, ethyl																																				
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)																																				
Alkoller	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
Isotridecanol-																																				
2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol																																				



EK-4. OP-K1 Bekleme Süresinin Etkisi

Çizelge E4.1. Farklı bekleme süresinde OP beklemeli piroliz sıvılarının GC-MS bulguları

	500°C-%40 K1			500°C-%40 K1			Ketonlar						500°C-%40 K1						500°C-%40 K1						Alkoller											
	0td	10td	30td	0td	10td	30td	0td	10td	30td	0td	10td	30td	0td	10td	30td	0td	10td	30td	0td	10td	30td	0td	10td	30td	0td	10td	30td									
Alkanlar							Ketonlar												500°C-%40 K1						500°C-%40 K1						Alkoller					
Octane							2-Pentadecanone												1-Decanol						1-Decanol						1-Decanol					
Nonane							Propyl methyl ketone												1-Undecanol						1-Undecanol						1-Undecanol					
Decane							2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl												Tridecanol						Tridecanol						Tridecanol					
Undecane							2-Undecanone												1-Pentadecanol						1-Pentadecanol						1-Pentadecanol					
Dodecane							3-Octadecanone												9-Octadecen-1-ol, (Z)						9-Octadecen-1-ol, (Z)						9-Octadecen-1-ol, (Z)					
Tetradecane							ETHYL PENTADECYL KETONE												(2,2,6,6-TETRAMETHYLCYCLOHEXYL)METHANOL						(2,2,6,6-TETRAMETHYLCYCLOHEXYL)METHANOL						(2,2,6,6-TETRAMETHYLCYCLOHEXYL)METHANOL					
Cyclohexane, eicosyl							2-Pentanone												9-Heptadecanol						9-Heptadecanol						9-Heptadecanol					
Cyclododecane							Cyclopentanone												2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol						2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol						2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol					
Pentadecane							Cyclopentanone, 2-methyl-												(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol						(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol						(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol					
Hexadecane							3-Hexanone												1-Hexadecanol						1-Hexadecanol						1-Hexadecanol					
Heptadecane							2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one												1-Octanol						1-Octanol						1-Octanol					
Cyclohexane, 1,2-diethyl-3-methyl							Ethyl n-propyl ketone												1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl						1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl						1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl					
9-Cyclohexylnonadecane							2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-												1-Decanol, 2-hexyl						1-Decanol, 2-hexyl						1-Decanol, 2-hexyl					
Tridecane							2,3-Pentanedione												1-Heptanol, 2,4-diethyl						1-Heptanol, 2,4-diethyl						1-Heptanol, 2,4-diethyl					
Octadecane																			Z,Z-2,13-Octadecadien-1-ol						Z,Z-2,13-Octadecadien-1-ol						Z,Z-2,13-Octadecadien-1-ol					
Cyclohexane, nonadecyl							Esterler												1-Eicosanol						1-Eicosanol						1-Eicosanol					
4-Cyclohexylnonadecane							Dotriacontyl pentafluoropropionate												1-Hexadecanol						1-Hexadecanol						1-Hexadecanol					
HEXATRIACONTANE							Hexadecanoic acid, methyl ester												4-Hexadecanol						4-Hexadecanol						4-Hexadecanol					
hydroxymethylcyclododecane							Hexadecanoic acid, ethyl ester												1-Tetradecanol						1-Tetradecanol						1-Tetradecanol					
Cyclopentane, heneicosyl-							9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester												1,16-Hexadecanediol						1,16-Hexadecanediol						1,16-Hexadecanediol					
Hexane							9-Octadecenoic acid [Z]-, methyl ester												1-Hentetracontanol						1-Hentetracontanol						1-Hentetracontanol					
Pentane, 3-bromo-							OCTADECANOIC ACID, METHYL ESTER												1-Heptacosanol						1-Heptacosanol						1-Heptacosanol					
Docosane							Ethyl linoleate												1-Octacosanol						1-Octacosanol						1-Octacosanol					
							Ethyl Oleate																													
																			500°C-%40 K1						500°C-%40 K1						500°C-%40 K1					
Fenoller							Nonadecyl pentafluoropropionate												Furanlar						Furanlar						Furanlar					
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy							Tetracontyl heptafluorobutyrate												Furan, tetrahydro-2,5-dimethyl-, cis						Furan, tetrahydro-2,5-dimethyl-, cis						Furan, tetrahydro-2,5-dimethyl-, cis					
Phenol, 2,6-dimethoxy							Trifluoroacetic acid, n-tridecyl ester												Furan, tetrahydro-2-methyl-						Furan, tetrahydro-2-methyl-						Furan, tetrahydro-2-methyl-					
Phenol							Heptacontyl heptafluorobutyrate												Furan, 2-butyltetrahydro-						Furan, 2-butyltetrahydro-						Furan, 2-butyltetrahydro-					
Phenol, 2-methyl							Docosyl heptafluorobutyrate												Furan, 2-acetyl->						Furan, 2-acetyl->						Furan, 2-acetyl->					
Phenol, 3-ethyl							Eicosyl trifluoroacetate												Tetrahydrofuran, 2-propyl-						Tetrahydrofuran, 2-propyl-						Tetrahydrofuran, 2-propyl-					
Phenol, 2-methoxy-							Propanoic acid, 2-methyl-, methyl ester																													
2-Methoxy-4-methylphenol							1,2-Ethandiol, diacetate																													