

154478

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PAMUKSU MADDELERİN PİROLİZİ İLE SENTETİK
YAKIT ÜRETİMİ**

Kimya Müh. Hanife ARSLAN

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN (YTÜ)
Prof. Dr. Esen Bolat (YTÜ)
Prof. Dr. Mehmet AKALIN (Marmara)

hanife arslan
Esen Bolat
Mehmet Akalin

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Biyokütle Kullanımının Avantaj ve Dezavantajları	2
1.1.1 Avantajları	2
1.1.2 Dezavantajları	2
1.1.3 Dünyada biyokütle enerjisi kullanım potansiyeli	4
1.1.4 Türkiye’de biyokütle enerjisi kullanım potansiyeli	4
2. BİYOKÜTLEYE İLİŞKİN PROSESLER	6
3. BİYOKÜTLE PİROLİZİ	10
3.1 Piroliz Teknolojisi	11
3.1.1 Pirolizi etkileyen değişkenler	15
3.1.1.1 Biyokütle özelliklerinin pirolize etkisi	15
3.1.1.2 Proses değişkenlerinin pirolize etkisi	16
3.1.2 Piroliz ürünleri	17
4. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	19
4.1 Dünyada Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar	19
4.2 Ülkemizde Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar	21
5. PAMUK.....	25
5.1 Tanımı ve Önemi	25
5.2 Pamuğun Kimyasal Özellikleri.....	25
5.2.1 Pamuk lifinin kimyasal özellikleri.....	25
5.2.2 Pamuk lifine çeşitli maddelerin etkisi.....	27
5.3 Pamuk Üretimi ve Tüketimi	29
5.3.1 Dünya pamuk üretimi ve tüketimi	29
5.3.2 Türkiye pamuk üretimi ve tüketimi	31
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	35
6.1 Pamuklu Parça Kumaşın Pirolizi.....	35

6.1.1	Deney düzeneği	36
6.1.2	Piroliz deney sonuçlarının değerlendirilmesi	36
6.2	Pirolizden Elde Edilen Sıvı Ürünün Tanımlanması	43
6.2.1	Sıvı ürün özelliklerinin değerlendirilmesi	44
6.2.2	Sıvı ürünün FTIR analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	45
6.2.3	Sıvı ürünün kolon kromatografisi yöntemi ile incelenmesinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi.....	47
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
	KAYNAKLAR.....	50
	ÖZGEÇMİŞ.....	54



KISALTIMA LİSTESİ

BTEP	Bin Ton Petrol Eşdeğeri
MTEP	Milyon Ton Petrol Eşdeğeri
GTEP	Milyar Ton Petrol Eşdeğeri
ha	Hektar
da	Dekar



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Fiziksel prosesler ile biyokütleden biyoyakıtlara geçiş.....	6
Şekil 2.2 Biyokütleden biyokimyasal dönüşüm prosesleri ile biyoyakıtlara geçiş	7
Şekil 2.3 Termokimyasal dönüşüm prosesleri.....	8
Şekil 2.4 Birincil ve ikincil ürünler	9
Şekil 3.1 Biyokütle pirolizinin mekanizması	10
Şekil 3.2 Biyokütle pirolizi ile elde edilen ürünler.....	11
Şekil 5.1 Pamuk bitkisi.....	25
Şekil 5.2 Pamuğun kullanım alanları.....	34
Şekil 6.1 Pamuklu kumaşın DTA grafiği	35
Şekil 6.2 5 °C/dk ısıtma hızında düşük debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi.....	39
Şekil 6.3 10 °C/dk ısıtma hızında düşük debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi.....	40
Şekil 6.4 5 °C/dk ısıtma hızında yüksek debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi.....	41
Şekil 6.5 10 °C/dk ısıtma hızında yüksek debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi.....	41
Şekil 6.6 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde piroliz dönüşümü	41
Şekil 6.7 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde sıvı verim değişimi	42
Şekil 6.8 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde gaz verim değişimi.....	42
Şekil 6.9 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde katı verim değişimi	43
Şekil 6.10 Sıvı ürünün FTIR analiz spektrumu	46

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Bazı biyokütle maddelerin ve fosil yakıtların ısı değerleri	3
Çizelge 3.1 Piroliz teknolojilerinin özellikleri	13
Çizelge 3.2 Hızlı, flash ve vakumda piroliz teknolojilerine ve proses ürünlerine ait bilgiler ..	14
Çizelge 5.1 Pamuk lifinin kimyasal bileşimi.....	26
Çizelge 5.2 Pamuk ve pamuğun temel yapı taşı olan selülozun, kimyasal madde ve etkilere gösterdiği değişik tepkiler.....	29
Çizelge 5.3 Dünyada pamuk (kütü) ekim alanları, üretim ve verim durumu.....	30
Çizelge 5.4 Bazı ülkelerde pamuk ekim alanları ve üretim durumu	30
Çizelge 5.5 Dünya pamuk tüketimi (1000 ton)	31
Çizelge 5.6 Türkiye'de pamuk (lif) ekim alanı, üretim ve verim durumu.....	32
Çizelge 5.7 Türkiye pamuk tüketimi	32
Çizelge 6.1 Pamuklu kumaşın elementel analiz sonuçları	35
Çizelge 6.2 5 °C /dk ısıtma hızında; 700 cm ³ /dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları.....	37
Çizelge 6.3 10 °C/dk ısıtma hızında; 700 cm ³ /dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları.....	38
Çizelge 6.4 5 °C /dk ısıtma hızında; 3900 cm ³ /dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları.....	38
Çizelge 6.5 10 °C /dk ısıtma hızında; 3900 cm ³ /dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları.....	39
Çizelge 6.6 Sıvı ürünün elementel analiz ve ısı değer sonuçları.....	45
Çizelge 6.7 Sıvı ürünün FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel grupları	46
Çizelge 6.8 Sıvı ürün kolon kromatografisi sonuçları.....	47

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimimde vermiş olduğu destekten dolayı Sayın Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Sabriye Pişkin'e, tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Jale Gülen'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Esen Bolat'a, Prof. Dr. Zehra Aroğuz'a, Arıteks Tekstil'e, S. Barış'a, teşekkür ederim.

Bütün öğrenim hayatımda; beni yönlendiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme en içten sevgilerimle teşekkür ederim.



ÖZET

Hızla gelişen Dünya’da, enerjiye olan talep, ülkelerin ekonomik olarak kalkınma düzeylerinin bir göstergesi olarak gün geçtikçe artmaktadır. Enerji tüketimi sanayileşme ve teknolojik gelişmelerle beraber hızla artmaktadır. Fosil yakıtların hızla tüketilmesi ve bu yakıtların kullanımının çevreye olumsuz etkiler yaratması, araştırmacıları yenilenebilir ve çevreyi kirletmeyen yeni kaynaklar aramaya yöneltmiştir. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak biyokütle (bitkisel, hayvansal, endüstriyel atıklar; tekstil ve kauçuk gibi) ve biyokütle enerjisi üzerinde son yıllarda birçok çalışmalar yapılmıştır.

Isıl dönüşüm prosesleri arasında yer alan piroliz yöntemiyle, biyokütleden yüksek verimde, ısı değeri yüksek, kolay taşınabilen, depolanabilen ve iyileştirme işlemlerinden geçirildikten sonra petrol türevi sıvı yakıtlara alternatif oluşturulabilen sıvı ürünler elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada, tekstil sanayii atıkları olan pamuklu kumaş parçaları, sıcaklık, ısıtma hızı ve inert gaz debisinin verim üzerindeki etkisini incelemek üzere, farklı proses koşullarında piroliz edilmiştir. Katı, sıvı ve gaz ürün verimleri belirlenmiş ve elde edilen sıvı ürün spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, enerji, pamuklu kumaş, piroliz, atık madde.

ABSTRACT

The demand for energy continuously increases as an indicator of the economic development of the countries in the World. Energy consumption also increases due to technological development and industrialization. Research is done to find renewable and non-pollutant new energy sources to decrease the consumption of fossil fuels and their negative effects on the environment. Many studies have been carried out on biomass and biomass energy as an important renewable energy source in the last years.

Valuable liquid products can be produced from biomass at high yield by pyrolysis as a thermal conversion process. The liquid product obtained has high calorific value, is transportable and storable, and it can be an alternative to petroleum derived liquid fuels after some beneficial treatments.

In this work, cotton cloth scraps as textile industry waste materials were pyrolysed at various process conditions to study the effects of temperature, heating rate and inert gas flow velocity on the product yields. The solid, liquid and gaseous product yields were determined and the liquid product obtained was investigated by spectrometric methods.

Keywords: Biomass, cotton cloth, energy, pyrolysis, waste material.



1. GİRİŞ

Biyokütle, ana bileşenleri karbon, hidrojen, oksijen ve azot olan hidrokarbon maddesidir. Tarım, park ve bahçe kökenli bu atıklar tehlikeli ve zararlı atık sayılmazlar (Yaman, 2004). Bitkisel ve hayvansal kaynaklı olabilen biyokütleden elde edilen enerji ise “biyokütle enerjisi” olarak adlandırılır. Bitkisel biyokütle, güneş enerjisinin yeşil bitkiler tarafından fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürülerek depolanması sonucu oluşur. Hayvansal biyokütle ise bitkisel biyokütleden türemektedir. Bu nedenle biyokütle, güneş enerjisinin dolaylı şekli olarak da tanımlanmaktadır.

Biyokütle enerji kaynakları çok çeşitlidir. Bu kaynakların en önemlileri şunlardır;

- Karasal biyokütle kaynakları
 - Odun (ormanlar, ağaç artıkları)
 - Bitkiler
 - Yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya, vb.)
 - Karbo-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, enginar, vb.)
 - Elyaf bitkileri (keten , kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, vb.)
 - Protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday, vb.)
 - Şekerli bitkiler (şeker pancarı, şeker kamışı, tatlı darı, vb.)
 - Bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, vb.)
 - Hayvansal artıklar
 - Şehirselle ve endüstriyel atıklar
- Suya ait biyokütle kaynakları (White ve Plaskett, 1981; Dandik, 1996; [1])

Hayvansal artıklar potansiyel bir biyokütle kaynağı olmasına rağmen; ıslak, kötü kokulu, içerdikleri karbon bileşiklerinin az olması ve dayanıksız olmaları nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Buna karşılık su bitkilerinin çok yüksek büyüme hızlarına sahip olmaları kullanımlarını çekici kılmaktadır. Deniz suyu, acı ve tatlı suda yaşayan mikro ve makro deniz yosunları, sazlık bitkileri, çeşitli su bitkileri ve bazı organizmalar suya ait biyokütle kaynakları arasındadır.

Sıvı (kanalizasyon) ve katı atıklar (çöpler) olarak iki gruba ayrılacak şehirselle ve endüstriyel atıklar da önemli bir biyokütle kaynağıdır (Dandik, 1996).

1.1 Biyokütle Kullanımının Avantaj ve Dezavantajları

1.1.1 Avantajları

Biyokütle, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına ve fosil yakıtlara göre bol miktarda bulunması, ucuz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olması bakımından avantajlara sahiptir. Ayrıca, diğer ısı ve enerji veren yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında; sıvı, katı ve gaz yakıtlar verebilen tek yenilenebilir enerji kaynağıdır. Dünya çapında dördüncü büyük enerji kaynağı konumunda olan biyokütle, enerji ihtiyacının % 14-15'ini sağlamaktadır.

Çeşitli biyokütle atık maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılması, bu atık maddelerin yok edilmesini sağlayarak, olası çevresel sorunları engellemektedir. Biyokütle, atmosferdeki CO₂ miktarını fotosentez ile sabitlediğinden, atmosfere yaptığı karbon katkısı net olarak sıfırdır ve CO₂ ile ilgili çevresel problemlere yol açmaz. Buna ek olarak, odunsu biyokütle maddeler kömürle karşılaştırıldıklarında, daha az azot ve kükürt içerirler. Buna bağlı olarak, NO_x ve SO_x emisyonlarının sebep olduğu fotokimyasal hava kirliliği, asit yağmurları, sera etkisi ve stratosferik ozonun tükenmesindeki etkileri daha azdır (Açıkalan, 2003).

1.1.2 Dezavantajları

Biyokütle maddelerin fosil yakıtlarla karşılaştırıldığı Çizelge 1.1'de daha düşük ısıl değerlere sahip oldukları görülmektedir.

Genellikle yüksek oranda nem içermeleri, biyokütle maddelerinin doğrudan kullanımlarını engeller. Ayrıca nemli olarak yakılan biyokütle maddeleri enerji kaybına sebep olurlar. Çoğunlukla ısıtma amacıyla yakılarak kullanılan bu maddelerde tam yanma gerçekleşmemesi halinde, su ve CO₂'e ek olarak CO, N₂O, CH₄, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve diğer organik bileşikler yayarlar. Böylece, enerji kaybına sebep oldukları gibi, insan sağlığına ve çevreye zarar verirler (Açıkalan, 2003).

Çizelge 1.1 Bazı biyokütle maddelerin ve fosil yakıtların ısı değerleri (Açıklan, 2003)

Madde	Isıl Değer (kcal/kg)
Bitkisel besin atıkları	1004
Saf selüloz	4183
Buğday samanı	4207
Çimen	4422
Sentetik olmayan tekstil atıkları	4446
Çam odunu	5067
Bitümlü kömür	8007
Atık lastik	9154
Petrol	10516

Buna göre biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki avantaj ve dezavantajları şu şekilde özetlenebilir:

Avantajlar:

- Hemen her yerde elde edilebilir olması
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi
- Her ölçekte enerji verimi için uygun olması
- Depolanabilir olması
- Sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması
- Çevre kirliliği oluşturmaması
- Sera etkisi oluşturmaması
- Asit yağmurlarına yol açmaması

Dezavantajlar:

- Düşük çevrim verimine sahip olması
- Tarım alanları için rekabet oluşturması
- Su içeriğinin fazla olması (Ateş, 2004).

1.1.3 Dünyada biyokütle enerjisi kullanım potansiyeli

Dünya yüzölçümünün 10 milyar hektarlık parçası biyokütle üretmektedir ve yıllık biyokütle üretimi 75 milyar tonu bulmaktadır (Uzun vd., 1997).

Biyokütlenin dünya enerji arzının ana kaynağı durumuna gelmesi günümüz için olanaksız görünmektedir. Brezilya'da, şeker kamışından sağlanacak etanol ile benzin tüketiminin % 20'sini karşılayabilmek için, Belçika yüzölçümü kadar bir toprağa ihtiyaç duyulacaktır. Yine ABD'de çölde yetişen sütleğen türü bir bitkiden elde edilecek yakıt ile günümüzde kullanılan fosil yakıtın % 10'unu karşılayabilmek için, Arizona eyaleti büyüklüğünde bir araziye ihtiyaç olacaktır. Eğer dünyanın tüm mısır, şeker kamışı ve tatlı süpürge darısı ürünleri etanol üretiminde kullanılacak olursa, dünya petrol ihtiyacının ancak % 6 veya % 7'si karşılanmış olur (Gökmen, 1999).

2000 yılında, dünyanın birincil enerji tüketimi 10.4 GTEP olup, bu miktarın 1.6 GTEP kadarı yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. Biyokütle enerjisi, hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, deniz enerjileri (gel-git, dalga) ve jeotermal enerji yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. 1998 yılında dünyada tüketilen biyokütle enerjisi miktarı, uluslararası sivil toplum kuruluşlarından biri olan "Biyokütle Kullanan Uluslar Topluluğu" verilerine göre 1.083 MTEP, "Dünya Enerji Konseyi (WEC)" raporlarına göre 1.051 MTEP, "Birleşmiş Milletler" istatistiklerine göre ise 880 MTEP olmuştur. Kısaca, yenilenebilir enerji kullanımının % 55-70 kadarı biyokütle kaynaklarından sağlanmıştır.

2010 yılı için hedeflenen toplam biyokütle enerji üretimleri, ABD'de 235-410 MTEP, Almanya'da 11-21 MTEP, Avustralya'da 12-21 MTEP, İngiltere'de 6.6-12.8 MTEP, İsveç'te 8.3-17.4 MTEP, Japonya'da 9-17 MTEP arasındadır (TÜBİTAK, 1998).

1.1.4 Türkiye'de biyokütle enerjisi kullanım potansiyeli

1998 yılı verilerine göre, Türkiye'nin enerji üretiminde 18.374×10^3 ton odun ve 6.666×10^3 ton bitki ve hayvan atıkları kullanılmıştır. Kullanılan odun 5 512 BTEP, hayvan ve bitki atıkları ise 1 533 BTEP enerjiye sahiptir. 1996 yılında Türkiye'nin yerli kaynaklarından enerji üretimi 26 887 BTEP olduğundan, bunun toplam % 26'sı klasik biyokütle kaynaklarından sağlanmıştır. Diğer taraftan Türkiye'nin birincil enerji tüketimi 68 035 BTEP olmuştur (Gökmen, 1999).

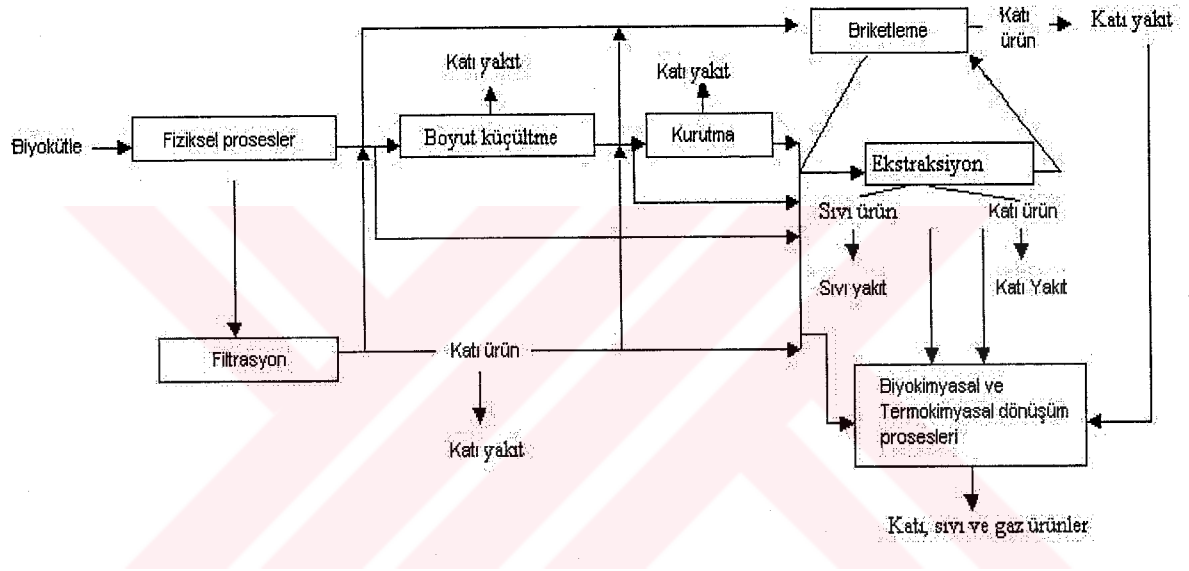
Ülkemizde klasik biyokütle kaynakları (odun, bitki ve hayvan atıkları), özellikle ısıtma ve pişirme alanlarında yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu geleneksel enerji kaynağı konutlardaki

enerji tüketiminin % 40'ını karşılamaktadır. Hayvansal atıkların tezek olarak yakılması, tarımın gereksinimi olan çiftlik gübresini yok etmektedir. Bu nedenle, ülkemizde klasik biyokütle enerji kullanımının ilkel ve ekonomik olmayan biçimde gerçekleştiği söylenebilir (TÜBİTAK, 1998).

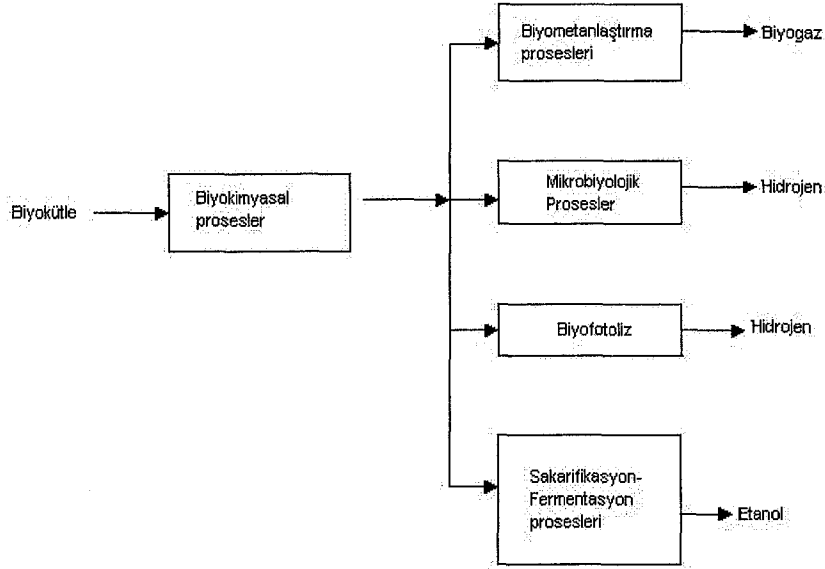


2. BİYOKÜTLEYE İLİŞKİN PROSESLER

Biyokütlenin olumsuz özellikleri fiziksel prosesler ve dönüşüm prosesleri ile ortadan kaldırılabilmektedir. Fiziksel prosesler, boyut küçültme (kırma ve öğütme), kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketleme şeklindedir. Bu işlemler biyokütlenin işlenmesi amacı ile dönüşüm prosesleri için kullanılırsa “biyokütlenin ön hazırlık işlemleri” olarak tanımlanır. Fiziksel prosesler sonunda biyokütlenin yakıt kalitesi artar ve biyokütle doğrudan yakılarak kullanılabilir. Şekil 2.1’de fiziksel prosesler ile biyokütleden biyoyakıtlara geçiş gösterilmektedir (Tetik, 1997).



Şekil 2.1 Fiziksel prosesler ile biyokütleden biyoyakıtlara geçiş (Tetik, 1997)



Şekil 2.2 Biyokütleden biyokimyasal dönüşüm prosesleri ile biyoyakıtlara geçiş (Tetik, 1997)

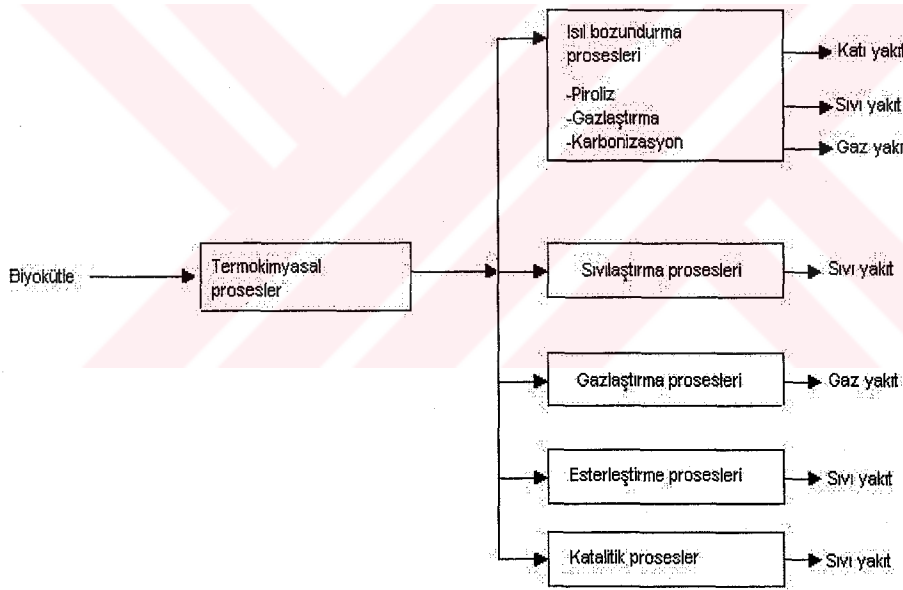
Biyokütleden, biyoyakıt üretmek için kullanılan dönüşüm prosesleri ile karbon ve hidrojen zengin, yüksek ısıl değerli, mevcut yakıtlara alternatif özelliklerde pek çok biyoyakıt elde edilebilmektedir. Bu amaçla kullanılan dönüşüm proseslerini iki grupta toplamak mümkündür (Tetik, 1997).

- Biyokimyasal dönüşüm prosesleri
- Termokimyasal dönüşüm prosesleri

Biyokimyasal dönüşüm prosesleri, biyokütlenin oksijensiz (anaerobik) ortamda mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak parçalandığı proseslerdir (Dandik, 1996). Şekil 2.2'de biyokütleden biyokimyasal dönüşüm prosesleri ile biyoyakıtlara geçiş gösterilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi biyokimyasal dönüşüm prosesleri ile elde edilen en önemli biyoyakıtlar biyogaz, hidrojen ve etanoldür. Bu yakıtlar arasında biyogaz ve etanol uygulaması en yaygın olanlardır.

Biyokütleden termokimyasal dönüşüm prosesleri ile biyoyakıtlara geçiş Şekil 2.3'de görülmektedir. Termokimyasal dönüşüm proseslerinin amacı, fosil yakıtlara alternatif, kararlı özelliklere sahip, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır (Tetik, 1997). Biyokimyasal ve termokimyasal prosesleri kıyasladığımızda; biyokimyasal proseslerin su içeriği yüksek biyokütle kaynaklarını değerlendirdiğini, termokimyasal proseslerin ise suyun

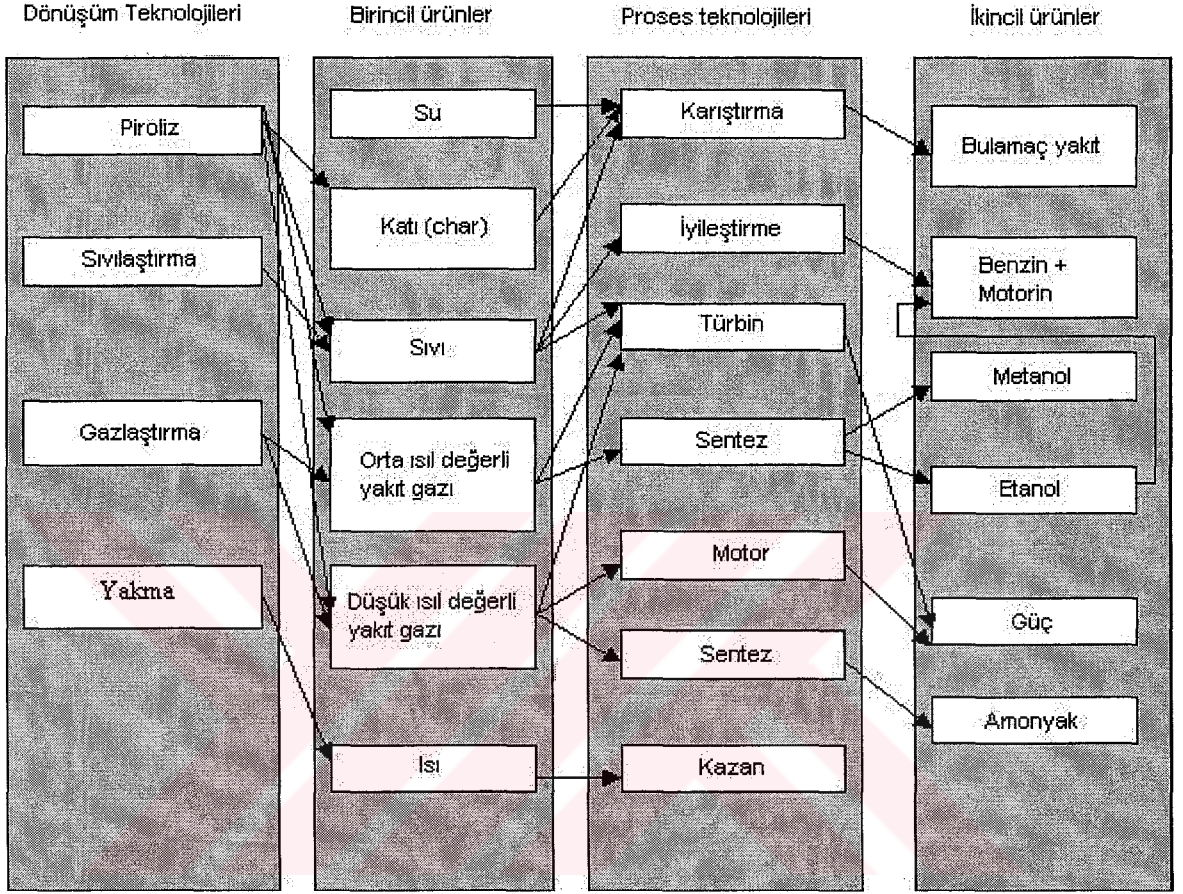
yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulandığı söylenebilir. Ayrıca, biyokimyasal proseslerde elde edilen ürünlerin sayısı oldukça kısıtlı iken, termokimyasal yöntemlerle çok çeşitli ürünlerin elde edilmesi mümkündür (Dandik, 1996). Isıl işlem sonunda karbon içeren biyokütle molekülü yükseltgenerek katı, sıvı ve gaz ürünler oluşturulur. Yükseltgenme tepkimesinde, sıcaklık, ısıtma hızı, biyokütle ile uygulanan prosesin tipi ve özellikleri temel etkenlerdir. Biyokütleden biyoyakıt eldesinde en çok ısıl bozundurma prosesleri kullanılmaktadır. Isıl bozundurma, biyokütlenin havasız veya sınırlı miktarda havanın bulunduğu ortamda ısıtılmasında gerçekleşir ve katı, sıvı, gaz ürünler elde edilir. Isıl bozundurma, katı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “karbonizasyon”, gaz ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “gazlaştırma” ve sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “piroliz” olarak adlandırılır (Tetik, 1997).



Şekil 2.3 Termokimyasal dönüşüm prosesleri (Tetik, 1997)

Elde edilen birincil ve ikincil ürünler ile ürünlerin eldesinde kullanılan termokimyasal dönüşüm prosesleri Şekil 2.4’de görülmektedir. Termokimyasal dönüşüm proseslerinden elde edilen birincil ürünler, uygulanan dönüşüm prosesine bağlı olarak katı, sıvı ve gaz olabilir. Ham biyokütleden daha kolay kullanılabilen ve daha değerli olan bu ürünler doğrudan kullanılabilceği gibi daha yüksek kalitede ve daha kullanışlı ikincil ürünler (yakıtlar ve

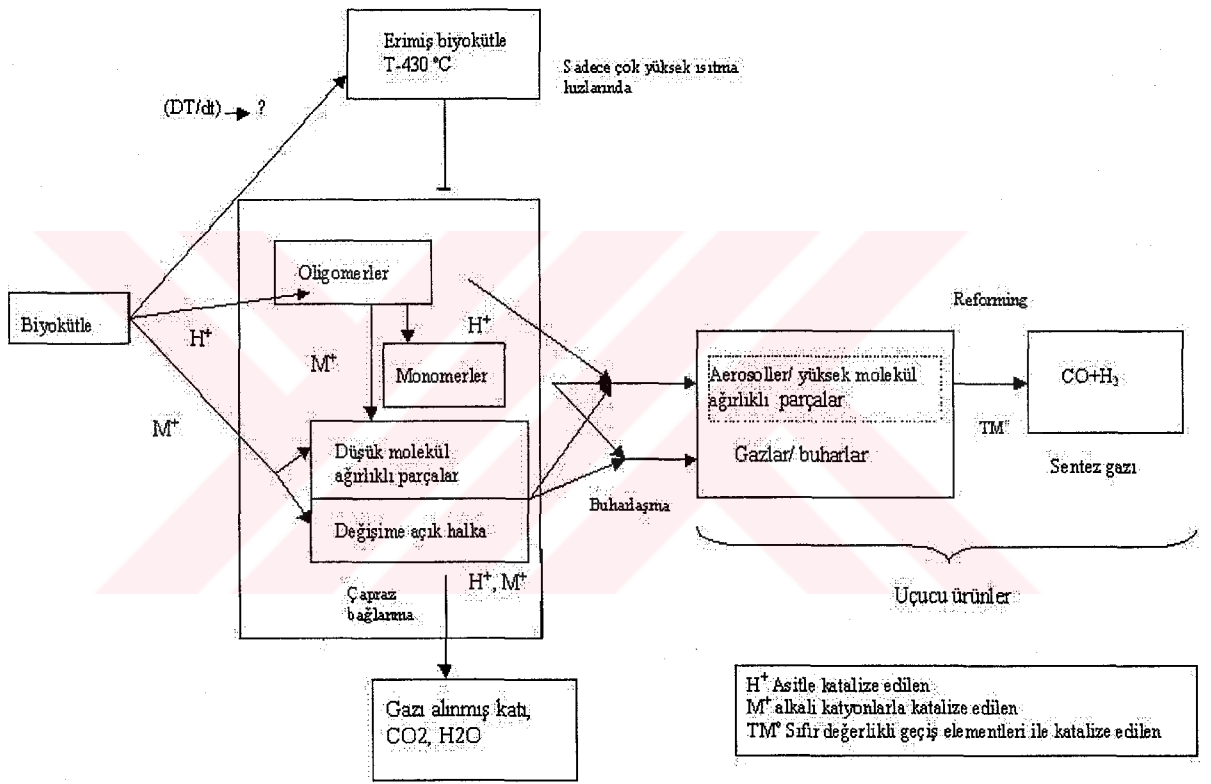
kimyasal ürünler) elde etmek için kimyasal işlemlere tabi tutulabilirler. İkincil ürünlerden ise motor yakıtları, oksijenlenmiş motor yakıtları, hidrojen ve amonyak içeren kimyasallar ve kimyasal açıdan özel maddeler üretilebilir (Beenackers ve Bridgwater, 1989).



Şekil 2.4 Birincil ve ikincil ürünler (Beenackers ve Bridgwater, 1989)

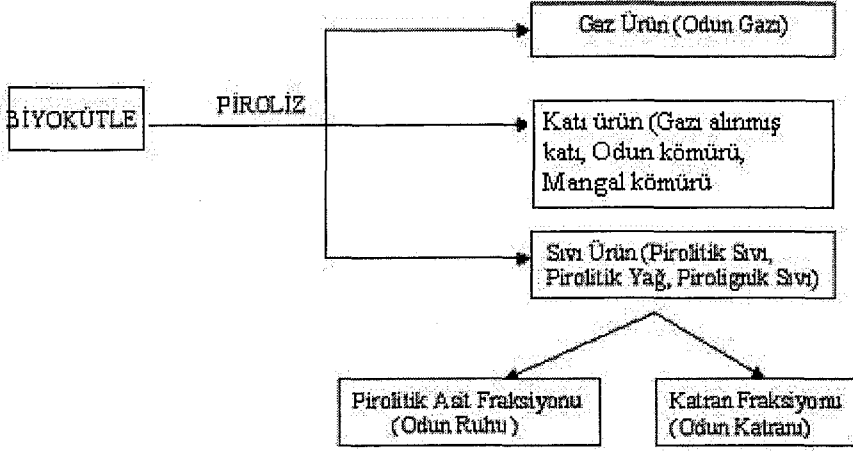
3. BİYOKÜTLE PİROLİZİ

Isıl bozundurma'nın sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilmesinin piroliz olarak tanımlandığını daha önce belirtmiştik. Piroliz, ısıl bozundurma prosesleri içinde biyokütleden alternatif yakıtların elde edilmesinde en çok tercih edilen yöntemdir. Biyokütle pirolizi; havasız ortamda ana ürün olarak sıvının, yan ürün olarak katı ve gaz ürünlerin elde edildiği "tamamlanmamış ısıl parçalanma" olarak da tanımlanmaktadır (Tetik, 1997). Şekil 3.1'de biyokütle pirolizinin akım şeması, Şekil 3.2'de ise biyokütle pirolizi ile elde edilen ürünler verilmiştir.



Şekil 3.1 Biyokütle pirolizinin mekanizması [2]

Biyokütle pirolizinden elde edilen gaz ürün (odun gazı); CO, CO₂, H₂, C₂H₄, C₂H₆ ve çeşitli gaz hidrokarbonların karışımı olan, düşük, orta ve yüksek ısıl değerli olarak elde edilebilen yoğunlaşmayan bir gazdır. Sıvı ürün ise yoğunlaşan gazlardan oluşmuş, suda çözünen (pirolignik asit fraksiyonu) ve suda çözünmeyen (katran) fraksiyonlara sahip bir üründür (Tetik, 1997).



Şekil 3.2 Biyokütle pirolizi ile elde edilen ürünler (Tetik, 1997)

3.1 Piroliz Teknolojisi

Piroliz prosesleri başlangıçtan bu yana oldukça gelişmiştir. Önceleri iri biyokütle taneleri için sabit yataklı ve gaz geri dönüşümlü prosesler, pulverize taneli (toz halindeki taneler) biyokütle için akışkan yatak ve döner fırın gibi sistemler kullanılıyordu. Daha sonra gündeme gelen proseslerde, kinetik kanunlar önemli rol oynamaya başlamış ve ısı iletim prosesleri geliştirilerek, piroliz ürünlerinde farklılıklar oluşturma hedeflenmiştir.

Piroliz teknolojilerini iki bölümde toplamak mümkündür.

- Geleneksel piroliz teknolojileri
- İleri piroliz teknolojileri
 - Vakum pirolizi
 - Hidropiroliz
 - Hızlı ısıtma pirolizi
 - Hızlı piroliz
 - Flash piroliz
 - Ultra hızlı piroliz (Balkanlı, 2001).

Diğer bir sınıflandırmada ise hızlı ısıtma pirolizleri, kısa alıkonma süreli piroliz teknolojileri adı altında toplanmış, geleneksel piroliz teknolojileri de yavaş ve tek yönlü olarak ikiye ayrılmıştır.

Geleneksel piroliz teknolojilerinden olan yavaş piroliz, genellikle odun kömürü üretmek için kullanılmaktadır. Kısa alıkonma süreli piroliz teknolojileri ise yüksek verimde sıvı ürün elde etmek için kullanılır (Yaman, 2004).

Piroliz proseslerini birbirinden ayıran en önemli etkenlerden biri de reaktör tipidir. Reaktör tipinin değişmesi; çalışma koşulları ile ilkel madde tane büyüklüğü değişkenlerini etkiler ve farklı ürün bileşimlerine ulaşılır. Pirolizde; sabit yataklı, akışkan yataklı, hareketli yataklı ve taşınımlı yataklı reaktörler kullanılmaktadır. Bu reaktör tipleri içerisinde en iyi sıvı ürün verimine taşınımlı yataklı reaktörlerde, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa alıkonma süresi koşullarında erişildiği belirtilmektedir.

Reaktörde gerekli ısının iletimi de piroliz için önemlidir. Isı, pirolizde doğrudan veya dolaylı olmak üzere iki yolla aktarılabilir. Dolaylı ısıtmada, ilkel maddeye katı yüzeyden kondüksiyon (iletim) ile ısı aktarılır. Doğrudan ısıtmada ise ilkel madde reaktör dışında ısıtılmış gaz ya da yüksek sıcaklıktaki yanma gazları ile temas ettirilerek ısıtılır (Balkanlı, 2001).

Piroliz teknolojilerinin özellikleri Çizelge 3.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Geleneksel piroliz teknolojileri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdır. Gaz ürün için 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken, sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir.

Vakum pirolizinde biyokütle bir çoklu fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir.

Biyokütlenin alternatif değerlendirme yöntemlerinden biri olan flash pirolizde ısıtma hızı ($>10^2$ °C/saniye) ve kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir. Ayrıca flash pirolizde elde edilen uçucu ürün veriminin yüksek olması, bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanması flash pirolizin avantajlarıdır. Flash piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonucunda benzin ve motorin gibi ürünlere dönüştürülmektedir (Balkanlı, 2001).

Çizelge 3.2'de hızlı, flash ve vakumda piroliz teknolojilerine ve proses ürünlerine ait bilgiler verilmektedir.

Çizelge 3.1 Piroлиз teknolojilerinin özellikleri (Bridgwater ve Grassi, 1991)

Teknolojiler	Alıkonma Süresi	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ana Ürün
Geleneksel	5-30 dakika	Düşük	600	Sıvı, katı, gaz yakıt
Vakum	2-30 saniye	Orta	400	Sıvı yakıt
Hidropiroliz	+10 saniye	Yüksek	+500	Sıvı yakıt ve kimyasallar
Hızlı	0.5-5 saniye	Yüksek	650	Sıvı yakıt
Flash				
Sıvı	<1 saniye	Yüksek	<650	Sıvı yakıt
Gaz	+1 saniye	Yüksek	+650	Kimyasallar ve gaz yakıt
Ultra	<0.5 saniye	Çok yüksek	1000	Kimyasallar ve gaz yakıt

Çizelge 3.2 Hızlı, flash ve vakumda piroliz teknolojilerine ve proses ürünlerine ait bilgiler (Matucci vd., 1989)

Özellikleri	Hızlı Piroliz		Flash Piroliz	Vakumda Piroliz
	I	II		
Sıcaklık, °C	480	625	510	450
Basınç, bar	1	1	1	0.04
Ürün Verimi, %				
Gaz	-	10	10	10
Sıvı	51	65	66	47
Su	29	15	10	17
Odun Kömürü	30	10	14	26
Sıvı özellikleri				
Ham sıvı oksijen içeriği, ağır. %'si	53	-	-	24
Kuru sıvı oksijen içeriği, ağır. %'si	42	40	39	-
Su, ağır. %'si	17	16	18	38
Viskozite, 40 °C, cP	220	1300	40	5
Akma Noktası, °C	-23	-12	-	-12
Yoğunluk, kg/m ³	1260	1240	1190	-
pH	-	-	2.4	-
Ham sıvı ürün ısı değeri, MJ/kg	18.3	18.8	16.3	-
Kuru sıvı ürün ısı değeri, MJ/kg	22.1	22.3	11	-
Kuru sıvı elementel analizi, ağır. %'si				
Karbon	52.2	53.6	54.7	-
Hidrojen	6.3	6.5	6.4	-
Oksijen	41.5	39.9	38.9	-
H/C mol oranı	1.45	1.46	1.40	-
O/C mol oranı	0.60	0.56	0.53	-

3.1.1 Pirolizi etkileyen değişkenler

Pirolizi etkileyen temel değişkenler; biyokütlenin özellikleri ve proses değişkenleridir.

3.1.1.1 Biyokütle özelliklerinin pirolize etkisi

Biyokütlenin organik ve inorganik yapısı, su içeriği, tanecik boyutu ve gözenekliliği pirolizi doğrudan etkileyen faktörlerdir.

Selülozik biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi organik maddelerin yanı sıra ekstraktif maddeler (fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterler, vb.), su ve külü oluşturan inorganik bileşikler içerir. Bileşenlerin ısıl bozunum davranışları birbirlerinden oldukça farklı olup, bozunumda bileşenler birbirlerine etki ederler. Biyokütle pirolizi sonucu ele geçen ürünler biyokütleyi oluşturan üç temel bileşenin tek tek pirolizi ile oluşan ürünlerin lineer kombinasyonu olarak düşünülebilir.

Doğada en çok bulunan ve odunun ana organik bileşiklerinden biri olan selüloz, β -1,4-D glukopiraroz düz zincirlerini içeren, ortalama moleköl ağırlığı 100 000 olan bir polimerdir. Saf selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formüldeki "n" polimerizasyon derecesini belirtmektedir. Selüloz, anhidrit glukozlardan meydana gelmiş lineer bir yapıdadır. Bir anhidrit glukozu 180° dönerek diğer bir anhidrit glukozla bağlanır ve selüloz zincirini oluşturur. Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile diğer selüloz zincirlerine bağlanarak sıkı bir kristal yapı oluşturur. Selüloz yapısı daha çok kristal yapı içermesine rağmen amorf bölgelerde içermektedir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için yapıya su girememektedir.

Hemiselüloz, ksilonlar ve galaktoglukomannanlardan oluşmuş iki değişik yapıda olup; galakturonik asit kalıntısı, glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabiroz, 4-o-metil glukoronik asitten oluşan polisakkarit karışımıdır. Selülozun aksine amorf yapıda ve seyreltik asit ve alkalide çözünebilen higroskopik bir polisakkarittir.

Lignin karmaşık bağlı, amorf yapıda, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren, üç boyutlu fenil propen ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir. Deneysel olarak $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9-1.7}$ kapalı formülüyle ifade edilir. Yapısında % 6-24 oranında bulunan metoksil (OCH_3) grubu ile karakterize edilir.

Biyokütle pirolizinde, 200-260 °C aralığında hemiselüloz, 240-350 °C aralığında selüloz ve 248-500 °C aralığında ise lignin bozunur (Çulcuoğlu, 1999).

T. Milne hemiselülozün selülozdan daha düşük katran verimi ile bozunduğunu, lignin ısı bozunum ürünlerinin, selüloz ve hemiselüloz ürünlerine göre aromatiklerce daha zengin olduğunu, hemiselüloz bozunum ürünlerinden formik ve asetik asitin lignin ve selüloz pirolizini etkilediğini belirtmektedir (Milne, 1979).

Biyokütlenin düşük ısıtma hızında yapılan pirolizinde aşağıdaki olayların gerçekleştiği konusunda fikir birliğine varılmıştır:

- 160 °C civarında biyokütlenin nemi giderilmiş olur,
- 200-280 °C aralığında, hemiselülozün tümü bozunarak uçucu ürün (CO, CO₂ ve yoğunlaşabilen gazlar) veriminde belirgin bir artış gözlenir,
- 280-500 °C aralığında, ligninin önce sadece fonksiyonel gruplarında bazı değişiklikler gerçekleşir ve 320 °C üstündeki sıcaklıklarda bozunum ürünleri oluşur.

Yukarıda belirtilen birinci ve ikinci adımda endotermik reaksiyonlar, üçüncü adımda ise ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşir. Piroliz süreci, ekzotermik faza ulaştığında dışarıdan ısıtma yapmak gerekmemektedir. Sıcaklık, 400-450 °C aralığına kadar yavaşça yükselir. Daha yüksek bir sıcaklık elde etmek için, prosese dışarıdan fazlaca ısı verilmelidir (Balkanlı, 2001).

3.1.1.2 Proses değişkenlerinin pirolize etkisi

Pirolizi etkileyen proses değişkenleri, ürün verim ve bileşimlerini etkiler. Buna göre pirolizi etkileyen proses değişkenleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Reaktör özellikleri
 - Tip
 - Geometri
- Isıtma hızı
- Sıcaklık
- Gaz ortam özellikleri
 - İnert gaz kullanımı
 - Sürükleyici gaz kullanımı
- Basınç
- Ürünlerin reaksiyon koşullarında alıkonma süresi
- Katalizör kullanımı

Isıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, katran bozunarak gaz ürün verimini artırır. Düşük ısıtma hızı, düşük sıcaklık ve uzun alıkonma

süresi şartlarında gazı alınmış katı verimi maksimum olmaktadır. Katran verimi ise yüksek ısıtma hızı ve orta piroliz sıcaklıklarında yüksek değere ulaşmaktadır (Ünay, 1999).

Isıtma hızı, reaktör tipi ve biyokütle tanecik boyutundan etkilenir. Parçacık boyutunun artmasıyla birlikte, biyokütlenin ısı iletkenliği düşer, parçacık içindeki ısıtma hızı azalır ve üç ana ürün verimi değişir. Belli bir parçacık büyüklüğü için reaktör tipi, ısı taşınım davranımını belirler ve radyasyon, konveksiyon ve kondüksiyon ile iletim reaktör tipine göre değişir.

Isıl bozunum sırasında asidik ve bazik katalizör kullanımı da prosesi etkiler. Az miktarda asidik katalizörün kullanımında, transglukozilasyon tepkimesi yani selülozun levoglukozona dönüşümü daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bozunma sıcaklığı düştüğü için gazı alınmış katı verimi de artar. Asit katalizörünün daha fazla kullanımında ise dehidratasyon tepkimeleri oluşur ve levoglukozenon, 5-hidroksimetil 2-furaldehit ve levulinik asit gibi ürünler oluşur. Alkali katalizörlerde hidroliz ve dealkolizasyon, sakarinik asit oluşumu tepkimeleri ile gazı alınmış katı miktarını etkiler. İnorganik maddeler katkı maddesi olarak veya doğal kül olarak ısı iletkenliğini etkiler. Bu inorganik maddeler katalizörle birlikte kullanılmaktadır. Genel olarak ısı iletkenliğinde, biyokütle de bulunan inorganik maddeler karbonlaşma tepkimelerini ve dehidratasyonu hızlandırır. Sonuçta aktif karbon miktarının artışı ile daha düşük miktarda katran elde edilmektedir (Ünay, 1999).

3.1.2 Piroliz ürünleri

Piroliz işleminde ürünler, birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil ürünler doğrudan kullanılabilir gibi kimyasal işlemler uygulanarak daha yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerden oluşan ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler (Balkanlı, 2001).

Birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin bazı farklılıklar vardır. Faz ayrımı, bu farklılıklardan en önemlisidir. Birincil sıvı ürünler faz ayrımı oluşmadan önce ağırlıkça % 50 veya daha fazla su absorplayabilmektedir. İkincil sıvı ürünler ise kullanılan yöntemle bağlı olarak ağırlıkça yaklaşık % 20 su absorplayabilir. Geleneksel pirolizde, suyun ayrılması mümkün iken hızlı pirolizde suyun ayrılması çok zor olmaktadır. Birincil ve ikincil ürünler arasındaki bir diğer fark ise birincil sıvı ürünleri viskozitesinin ikincil ürünlerinkinden daha fazla olmasıdır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Piroliz katı ürünü (gazı alınmış katı), yakıt olarak kullanılabilir gibi metalurjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılabilir. Ayrıca katı ürün aktivite edilerek aktif kömür olarak

da değerlendirilebilir. Pirolozin gaz ürünü orta ısı değerli bir gaz olup CO, CO₂, H₂, C₂H₄ ve çeşitli hidrokarbonların buharlarını içerir; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve sentezler için ilkel madde olarak kullanılabilir.

Lignoselülozik yapıların geleneksel pirolizi sonucunda elde edilen en önemli ürün katrandır. Katran, bileşiminde pirolitik lignin (fenolik bileşikler), karboksilli asitler, aldehitler, karbonhidratlar, ketonlar ve alkoller bulunduran; yakıt olarak veya endüstriyel ilkel madde olarak değerlendirilebilen çok karmaşık yapıya sahip bir maddedir. Katranın tanımlanmasına ilişkin çalışmalardan çıkan genel sonuçlara göre; katranın % 13'ü çözücü ile ekstrakte edilebilir fenolik bileşiklerden (kresol, kuaikol, dimetil fenoller, alkali kuaikoller ve eugenoller) oluşmaktadır. Fenolik bileşikler, reçine üretimi için ilkel madde ve benzinin oktan sayısını yükseltici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ekstrakte edilemeyen katran fraksiyonu ise katranın yaklaşık % 20'si kadar yüksek molekül ağırlıklı fenoller içermektedir. Yüksek oksijen içerikli (ortalama % 30) katran, viskoz yapıda ve petrol ürünleri ile kolay karışmayan bir yapıdadır. Ayrıca yapısındaki katran asitleri (formik asit, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve diğerleri) nedeni ile koroziftir. Benzin ve motorine alternatif özellikte değildir. Ancak dönüşüm prosesleri (kraking, hidrojenasyon, vb.) ile, benzin ve motorin hidrokarbonları bileşimlerine ulaşmak mümkündür. Dönüşüm sonucu elde edilen ürünler doğrudan veya benzin ya da motorine katılarak kullanılabilir (Tetik, 1997).

Lignoselülozik yapılardan hızlı piroliz teknolojileri ile sıvı biyoyakıtlara ulaşılabilir. Biyoyakıt, oda sıcaklığında pompalanabilir ve püskürtülebilir özellikte ve katrandan daha düşük viskozitedir. Biyoyakıtın görünüş ve viskozitesi otomotiv motor yağlama yağına benzemektedir. İçerisindeki su (yaklaşık % 20) yakıt ile karışarak, yakıtın sürekli tek faz halinde kalmasını sağlamaktadır. Faz ayrımı ancak % 50-60 su miktarından sonra oluşur. Polar yapıda olan biyoyakıt, alkol, aseton, keton gibi polar çözücülerde çözünür. Biyoyakıt içerisinde % 23-26 arasında bulunan pirolitik lignin, biyoyakıtın ana bileşenidir. Yakıt içerisinde 40'a yakın ana bileşik tipi (su, depolimerize lignin, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, karbonhidratlar ve alkoller), 200'e yakın eser bileşik tipi saptanmıştır.

Bir oksijen-yakıt olan biyoyakıtın ısı değeri hafif fuel oil ile etanol arasındadır. Yakıtın yüksek alevlenme noktasına sahip olması, depolama ve taşınım da kontrol kolaylığı sağlamaktadır. Hafif fuel oil ile yakın alevlenme noktasına sahip biyoyakıt kolay alev almamaktadır. Ancak yanmayı sürdürmede sorun yoktur. 1989'dan beri ticari yakma sistemlerinde kullanılan biyoyakıt, boyler (60 B6), yanma odası (2.6 GJ/h) ve ev tipi sobalarda başarılı sonuçlar vermiştir (Tetik, 1997).

4. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Biyokütle pirolizine ilişkin literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Yapılan kaynak taraması sonunda derlenen çalışma sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

4.1 Dünyada Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar

Bilbao vd. (1994), toz selüloz ve çam ağacı talaşının pirolizini değişen ısıtma hızlarında (2-125 °C/dk) yaparak, piroliz sırasında reaktör içindeki biyokütle için sıcaklık profillerini çıkarmışlar ve katı dönüşüm yüzdelerini bulmuşlardır. Sıcaklık profillerine ve katı dönüşüm yüzdelerine, ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlarla matematiksel model hazırlanmış, sıcaklık profilleri hesaplanmış ve dönüşüm yüzdelerine uyumluluğu karşılaştırılmıştır.

Calahorro vd. (1987), küp (20x20x20 mm) ve sekizgen prizma (20x20x80 mm) halinde hazırlanmış meşe ağacı talaşlarının azot ortamında, dinamik ve izotermal şartlar altında, farklı son sıcaklıklarda pirolizlerini gerçekleştirmiştir. Tanecik boyutunun, ısıtma hızının ve piroliz sıcaklığının; oluşan gazı alınmış katı miktarına, bileşimine, yoğunluğuna yüzey alanına ve gözenekliliğine etkisini incelemişlerdir. Piroliz sonucu ele geçen farklı sıcaklıktaki gazı alınmış katıların, karbon, hidrojen, kül, sabit karbon ve uçucu madde miktarları bulunarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Ayrıca gazı alınmış katıların spesifik yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri hesaplanmıştır.

Fraga vd. (1991), şeker kamışı küspesi ve kayın ağacının hızlı pirolizini farklı ısıtma hızlarında, 300-900 °C arasında değişen piroliz son sıcaklıklarında incelemişlerdir. Gaz-sıvı kromatografisi ve kütle spektroskopisi yöntemi ile piroliz katranı tanımı yapılmıştır. Yaptıkları çalışma sonucunda 500 °C'nin üstünde, süre ve ısıtma hızı arttırıldığında, katran veriminin arttığını belirtmişlerdir.

Gersten vd. (1999), atık lastik ve plastikleri değerlendirmek için bunların birlikte pirolizini önermişlerdir. Piroliz sonucunda bir katı yakıt tanımlamışlardır. Zift tabakası, farklı türdeki atık lastikler, polietilen ve polipropilen ayrı ayrı piroliz edilmiştir. Lastikten yağ verimi % 43-50, termoplastiklerden % 93-95 ve gaz verimi % 3-6 olduğu belirlenmiştir.

Kim ve Kim (2000), otomobil atık yağının kinetiğini matematiksel olarak modellemişlerdir. Deneylerini 5-50 dakika reaksiyon süresinde 420-440 °C sıcaklıklarda boru tipi mikroreaktörde gerçekleştirmişler ve yağ oluşumu için paralel reaksiyonlar ve birleşik seriler küme modelini önermişlerdir.

Moghtaderi vd. (2004), çam kozalağı ve kömürün birlikte pirolizini incelemişlerdir. 10 °C/dk ve 50 °C/dk ısıtma hızında, 200-400 °C sıcaklıklarında gerçekleştirdikleri deneylerinde; 10 °C/dk ısıtma hızı için yatay boru tipi bir reaktör, 50 °C/dk ısıtma hızı için düşey tipli tüp bir fırın kullanmışlardır. Farklı miktarlarda karıştırılan çam kozalağı ve kömürün pirolizi sonucunda, çam kozalağının karışımdaki miktarının arttıkça sıvı ve gaz veriminin arttığı ortaya konulmuştur.

Rao ve Sharma (1998), 20 °C/dk ısıtma hızında farklı biyokütle kaynaklarının (fındık, odun, zeytin ve pirinç kabuğu) pirolizini incelemişlerdir. Bu kaynakların aktivasyon enerjilerini, frekans faktörlerini ve selüloz, yarı- selüloz ve lignin reaksiyon derecelerini belirlemişlerdir. İncelemeler sonucunda piroliz ürünlerinin dağılımının biyokütlenin içeriğine (selüloz, yarı-selüloz, lignin) bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Raveendran vd. (1995), odun ve 12 farklı biyokütlenin pirolizinde, biyokütle kül içeriğinin etkisini incelemişlerdir. Biyokütle kül içeriğinin düşmesinin, uçucu ürün verimini, başlangıç bozunma sıcaklığını, bozunma hızını ve odun kömürü verimini arttırdığını saptamışlardır. Ayrıca çalışmada, külsüz biyokütlelerin ısıl bozunumlarında sıvı ürün veriminin yükseldiği, elde edilen odun kömürlerinin aktif yüzey alanlarının arttığı ancak odun kömürü ısıl değerlerinde önemli bir artış görülmediği de belirtilmektedir.

Raveendran ve Ganesh (1996), bir başka çalışmada farklı biyokütle bileşimlerinin ve bunların piroliz ürünleri olan gazı alınmış katı, sıvı ve gazların ısıl değerlerini incelemişlerdir. Biyokütle bileşimine bağlı olarak, piroliz ürünlerinin ısıl değerlerinin hesaplanmasında kullanılacak eşitlikleri önermişler, külün piroliz ürünlerinin ısıl değeri üzerindeki etkisini eşitliklerle açıklamışlardır.

Shah vd. (1992), Hindistan'da gerçekleştirdikleri araştırmada, bazı ağaç ve ağaç artıklarının (meşe, kestane, meranti ve ladin) ticari kısmi yanma fırınında (Magnien fırını) pilot ölçekte gerçekleştirdikleri pirolizde, ağırlık kaybı, fırın sıcaklığı ve baca gazı karakteristiklerini (akış hızı, sıcaklık değişimi, bileşim) incelemişlerdir. Odun gazından yakılarak elde edilen ısı enerjisinin ilkel madde ön ısıtmasında kullanıldığı ve ortalama % 30 gazı alınmış katı verimi elde edildiği belirtilmektedir.

Zabaniotou ve Karabelas (1999), çalışmalarında Arbatus Unedo ağacının pilot ölçekte pirolizini incelemişlerdir. Odun kömürü ve sıvı yakıt elde edilen Evritania Pilot Ünitesinde saatte 1450 kg ıslak biyokütle ~400 °C'de piroliz edilmiş ve ürünlerin karakteristikleri belirlenmiştir.

4.2 Ülkemizde Biyokütlenin Pirolizi İle İlgili Çalışmalar

Ülkemizde biyokütlenin pirolizi ile ilgili çalışmalar çok yaygındır. Yapılan bu çalışmalardan bazıları aşağıda sunulmaktadır:

Akbal vd. (2004), *Onopordum Acanthium L.*'un sıvı yakıt üretiminde kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz dönüşümüne ve piroliz ürün verimlerine etkisini inceledikleri çalışmalarında sıvı ürünün H/C oranının ham petrol H/C oranı ile benzerlik gösterdiğini saptamışlardır.

Akgün vd. (2004), zeytinyağı fabrikası katı atığı olan prinanın yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanımını araştırmışlardır. Piroliz verimi ve biyoyağın kimyasal bileşimi üzerinde etkili olabilecek piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve partikül büyüklüğü gibi parametrelerde sabit azot gazı debisinde çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda prinanın piroliz yöntemiyle atıksız bir şekilde değerlendirilmesinin mümkün olduğu saptanmıştır.

Angin ve Şensöz (2004), yenilenebilir enerji kaynağı olarak aspir (*Charthamus tinctorius L.*) tohumu pres küspesini kullanılmıştır. Sıvı yakıt üretimi amacıyla yapılan çalışmada piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının katran verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler 400, 450, 500, 550, 600 °C piroliz sıcaklığında ve 10, 30, 50 °C/dk ısıtma hızında yapılmış, maksimum katran verimi 50 °C/dk ısıtma hızında ve 500 °C piroliz sıcaklığında (% 33.82) elde edilmiştir.

Ateş (2004), piroliz deneylerinde hammadde olarak *Euphorbia Rigida*'yı seçmiştir. Sabit yataklı Heinze retordunda, hammadde ağırlığının % 5, 10 ve 20'si kadar katalizör (DHC-32 ticari katalizörü) kullanarak 7 °C/dk ısıtma hızında, 500 °C ve 750 °C sıcaklıklarda deneylerini gerçekleştirmiştir. Piroliz sıcaklığı ile katalizör yüzdesinin piroliz ürün verimlerine etkisini incelemiş, katalizör miktarı değişiminin katı ürün verimi ve piroliz dönüşümü üzerinde önemli bir etki göstermediğini saptamıştır.

Balkanlı (2001), kolza küspesinin pirolizi üzerine yaptığı yüksek lisans çalışmasını, 500 °C sıcaklık, 7 °C/dk ısıtma hızı ve değişen azot gazı debilerinde (50, 100, 150, 200, 250, 300 cm³/dk) sabit yatakta gerçekleştirmiştir. Denenen koşullar için azot gazı debisi değişiminin piroliz ürün verimlerinde çok belirgin bir etkisi olmadığı saptanmıştır. Ayrıca çalışmada elde edilen gazı alınmış katının ve katranın özellikleri belirlenmiştir.

Çulcuoğlu ve Karaosmanoğlu'nun (2000), kolza küspesi üzerine yaptığı çalışmada kolza küspesinden 15 °C/dk ısıtma hızında ve 450 °C sıcaklıkta odun kömürü elde edilmiştir. Sabit yatakta gerçekleştirilen bu deney şartlarında odun kömürü verimi % 35.50, piroliz dönüşümü

ise % 64.50 olarak bulunmuştur. Odun kömürünün yoğunluğu, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarı ile ısı değeri saptanmıştır. Ayrıca FTIR spektroskopik analizi gerçekleştirilmiş ve odun kömürünün özel kullanımları için farklı seçenekler belirlenmiştir.

Demiral ve Şensöz (2002), araştırmalarında ülkemiz için önemli bir tarım ürünü olan fındığı kullanmışlardır. Bu araştırmalarında, piroliz yöntemi ile sabit yataklı bir reaktörde fındık küspesinden sentetik sıvı yakıt üretimi amacı ile, piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz dönüşümüne ve ürünlerin verimine etkisini incelemişlerdir.

Demiral ve Şensöz (2004), fındık küspesi ile yaptıkları çalışmalarında, konuyla ilgili daha önceden yapılan ve farklı piroliz parametrelerinin denendiği çalışmanın devamı olarak, deneylerde parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz dönüşümüne ve piroliz ürün verimlerine etkisini incelemişlerdir.

Demirbaş (2002), çay fabrikası atığı, zeytin ve pamuk kozası kabuğunu 775, 925, 975 ve 1025 K sıcaklıklarında katalizörle birlikte pirolizini incelemiştir. Katalizör olarak Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve ZnCl_2 kullandığı deneylerinde farklı sıcaklıklarda yapılan pirolizin hidrojen verimlerine etkisini araştırmıştır. Sonuç olarak piroliz sıcaklığının artmasıyla gaz üründeki hidrojen veriminin arttığını belirlemiştir.

Düzenli vd. (2001), defne çekirdeği piroliz ürünleri verimi üzerine piroliz sıcaklığı, partikül boyutu ve ısıtma hızının etkilerini belirlemek amacıyla, sabit yatak reaktörde piroliz deneylerini yürütmüşlerdir. Değişen piroliz sıcaklığı, partikül boyutu ve ısıtma hızlarında gerçekleşen deneylerde en yüksek sıvı ürün verimine 500 °C piroliz sıcaklığında, +0.6-0.85 mm partikül boyutu aralığında ve 20 °C/dk ısıtma hızı koşullarında ulaşılmıştır.

Gerçel ve Pütün (2001a; 2001b), ayçiçek küspesini iki farklı azot akış hızında piroliz etmiş, elde edilen sıvı ürünü spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle inceleyerek petrol ürünü sıvı yakıtlarla benzerliğini karşılaştırmıştır. Sonuç olarak ayçiçek küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünün, ısı değeri ve kimyasal içeriği ile, enerji kaynağı ve petrokimya, kimya endüstrisi için bir girdi olabileceği belirtilmiştir. İkinci çalışmalarında Euphorbia Rigida bitkisine piroliz sıcaklığı ve azot gazı akış hızının etkisini incelemişlerdir. Piroliz dönüşüm verimine, katı, sıvı ve gaz ürün verimi ile oluşan su verimine etkisini belirlemişlerdir.

Güllü ve Demirbaş (2001), fındık kabuğu, çam kozalağı, kayın ağacı, odun ve mısır gibi çeşitli biyokütle kaynaklarını, çevre sıcaklığından başlayarak 474, 575, 675, 775, 875, 1075 ve 1275 K sıcaklıklarında, 2-4 K/s ısıtma hızında, 300-500 s alıkonulma süresinde boru tipi

bir reaktörde piroliz etmişlerdir. Piroliz sonucunda en yüksek metanol dönüşümü fındık kabuğundan sağlanmıştır.

Karaosmanoğlu ve Tetik (1999), 30 °C/dk ısıtma hızında ve 650 °C deney sıcaklığında kolza sap samanından piroliz yöntemiyle odun kömürü elde etmişlerdir. Çalışmada elde edilen odun kömürü ile kolza sap samanı içerdikleri karbon, hidrojen, azot, kükürt ve kül miktarları ile ısı değerleri açısından karşılaştırılmıştır.

Özcan vd. (2000), Euphorbia Rigida ve Ayçiçek pres küspesini sabit yatakta boru şeklindeki reaktörde ayrı ayrı incelemişlerdir. 0.55 mm parçacık boyutlu Euphorbia Rigida ve 0.425<Dp<0.850 mm parçacık boyutlu Ayçiçek pres küspesinin kullanıldığı deneyler 7 K/dk ısıtma hızı ile 400, 500, 550 ve 700 °C sıcaklıklarında, 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk gaz akış hızlarında yapılmıştır. Deneylerde Euphorbia Rigida için 550 °C sıcaklık ve 400 cm³/dk akış hızında, Ayçiçeği pres küspesi için ise 550 °C sıcaklık ve 200 cm³/dk akış hızında optimum şartlar sağlanmıştır. Ayrıca deney sonunda optimum şartlarda elde edilen piroliz ürünlerinin analizleri yapılmış ve kıyaslanmıştır.

Pütün vd. (1999), fındık kabuklarının 400, 500, 550, 700 °C sıcaklıklarında, 7 K/dk ısıtma hızında ve 50, 100, 200, 400 cm³/dk gaz akış hızında pirolizini incelemişlerdir. Deneylerinde en yüksek verime (% 23.1), 500 °C sıcaklıkta azot ortamında ulaşmışlardır. Ayrıca elde edilen sıvı ürünün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle analizini gerçekleştirmişlerdir.

Pütün vd. (2001), 7 °C/dk ısıtma hızında; 400, 500, 550, 700 °C piroliz sıcaklıklarında 1.29 mm ortalama partikül boyutundaki pirina örneklerine piroliz işlemi uygulamış ve en yüksek sıvı ürün verimine 500 °C'de (% 32.72) ulaşmışlardır. Optimum piroliz sıcaklığında (500 °C), sıcaklık sabit tutularak 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk azot gazı debilerinde gerçekleştirdikleri deneyin ikinci kısmında yüksek sıvı ürün verimini 200 cm³/dk azot debisinde elde etmişlerdir. Ayrıca elde edilen sıvı ürün için sütun kromatografisinde fraksiyonlara ayırma işlemi yapılmış, fraksiyonların elementel analizi gerçekleştirilmiş ve n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınarak hidrokarbon dağılımı saptanmıştır.

Sever (1998), kolza sap samanının pirolizi üzerine yaptığı yüksek lisans tezini iki aşamada gerçekleştirmiştir. Birinci aşamada 5 °C/dk ısıtma hızında 400, 500, 600, 700, 800 °C deney son sıcaklıklarında piroliz yapılmış; değişen deney sıcaklıklarında elde edilen gazı alınmış katıların özellikleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise birinci aşamada elde edilen gazı alınmış katıların gözenek yapısı özellikleri ve diğer özellikleri göz önünde bulundurularak seçilen 800 °C deney sıcaklığı için 10 °C/dk ve 15 °C/dk ısıtma hızında ısı bozundurma

gerçekleştirilmiş, ısıtma hızının, ürün verimleri ve gazı alınmış katıların özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Denenen ısıtma hızları için, gazı alınmış katıların gözeneklilik dışındaki özelliklerinin, ısıtma hızı değişiminden belirgin bir şekilde etkilenmediği; ısıtma hızının artmasıyla birlikte gazı alınmış katıların gözenek çaplarının azaldığı, gözenek alanlarının arttığı, gözenek hacimlerinin ise büyük oranda değişmediği gözlenmiştir.

Şensöz vd. (2001), soğukta pres yönteminden elde edilen kolza küspesinin sabit yatakta pirolizini, statik ortamda ve sürükleyici gaz ortamında incelemiştir. Deneylelerini Heinze retortunda 7 °C/dk ısıtma hızında, 500 °C sıcaklığında, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 cm³/dk gaz akış hızlarında azot gazı altında gerçekleştiren Şensöz ve arkadaşları sıvı, gaz ve gazı alınmış katı verimleri ile piroliz dönüşümlerini belirlemiştir. Çalışma sonucunda sıvı, gaz ve gazı alınmış katı ürünlerin çevre dostu bir yakıt adayı olduğu sunulmuştur.

Şimşek ve Yorgun (2002), çalışmalarında enerji bitkisi olan Miscanthus X Giganteusu normal atmosferde 50 °C/dk ısıtma hızında piroliz etmişler, piroliz sıcaklığının ürün verimine etkisini incelemiştir. En yüksek sıvı ürün verimini 550 °C piroliz sıcaklığında % 23.25 ile elde etmişlerdir.

Tetik (1997), yüksek lisans tezi deneylerinde, kolza sap samanını 10 °C/dk ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında 350, 450, 550 ve 650 °C sıcaklıklarında pirolizini gerçekleştirmiştir. Artan piroliz sıcaklığına bağlı olarak piroliz dönüşümünün arttığı ve bu artış miktarının yüksek ısıtma hızında düşük ısıtma hızından daha fazla olduğu görülmüştür. Piroliz deneylerinde sıcaklığın en önemli etken olduğu, ısıtma hızının ise çok belirgin bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Uzun vd. (2002), pamuk çiğidi pres küspesinin doğal zeolit katalizörüyle katalitik pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla belli ısıtma hızında, değişik piroliz sıcaklıklarında, ham maddeye belli oranlarda ekledikleri doğal zeolit (klinoptilolit) ile en uygun piroliz koşullarını araştırmışlardır.

Ünay (1999), yaptığı yüksek lisans çalışmasında kolza küspesinin pirolizini incelemiştir. 15 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma hızı ve beş farklı piroliz son sıcaklığı (450, 550, 650, 750, 850 °C) kullanarak yaptığı deneylerde piroliz sıcaklığının, piroliz dönüşümleri ve sıvı ürün verimleri üzerinde ısıtma hızından daha etkili bir değişken olduğu görülmüştür.

5. PAMUK

5.1 Tanımı ve Önemi



Şekil 5.1 Pamuk bitkisi [3]

Şekil 5.1'de gösterilen pamuk bitkisi, gerçekte çok yıllık tropik bir bitkidir. 80-120 cm boyunda dik gövdeli, odun ve meyve dalları ayrı olan ve 180 cm'ye kadar inen kazık kökü vardır. Çeşit özelliğine göre pamuk yaprakları, geniş ayalıdan, ince uzun, derin oymalı şekle kadar değişebilir. Uzun bir çiçeklenme ve hasat devresi olan, çalısasal bir görünüme sahip olan pamuğun anavatanı konusunda tam bir kesinlik bulunmamakla birlikte Asya, Amerika ve Afrika'nın sıcak bölgelerinden dünyaya yayıldığı tahmin edilmektedir.

İnsanların giyim kuşamlarında kullandıkları kumaşların çoğu pamuk lifinden yapılmaktadır. Pamuk yalnız tekstil sanayine değil, çiğit adı verilen pamuk tohumlarının içerdiği (% 17-24) yağ nedeniyle, bitkisel yağ sanayiine de ham madde sağlamaktadır. İnsan yaşamındaki yeri ve faydaları nedeniyle pamuk gerek dünya ve gerekse Türkiye ekonomisinde önemli bir yere sahiptir [3].

5.2 Pamuğun Kimyasal Özellikleri

5.2.1 Pamuk lifinin kimyasal özellikleri

Pamuk lifinin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Pamuk lifinin kimyasal bileşimi (Matthews, 1947)

Bileşenler	Normal	Düşük	Yüksek
Selüloz	94.0	88.0	96.0
Protein (N X 6.25)	1.3	1.1	1.9
Pektik maddeler	0.9	0.7	1.2
Kül	1.2	0.7	1.6
Balmumu	0.6	0.4	1.0
Malik, sitrik ve diğer organik asitler	0.8	0.5	1.0
Toplam şeker	0.3		

Kimyasal olarak % 80-90 selüloz, % 6-8 sudan oluşan pamuğun geri kalan kısmını pektin, mumlu ve yağlı maddeler, protein ve kül oluşturur.

a) **Selüloz:** Pamuk, keten, rami, jüt, kenevir, sisal ve abaka gibi bitkisel liflerin temel kimyasal yapısı selülozdur. Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selüloz, glikoz moleküllerinin birbirine eklenerek oluşturduğu uzun zincir formunda bir polisakkarittir. Makromoleküller, n tane β -D-Glikoz yapı taşının 1. ve 4. karbon atomları üzerinden oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanması sonucu oluşur.

b) **Pektin:** Tipik bir olgun pamuk lifi % 0.6-1.2 pektin içerir. Pektini, lifte kantitatif olarak saptamak zordur. Sadece üronik asit yardımıyla doğruya yakın şekilde tahmin etmek mümkündür.

c) **Mumlu ve Yağlı Maddeler:** Kloroform, karbon tetraklorit, benzen veya diğer organik çözücülerde çözünen maddeler pamuk lifinin mumlu ve yağlı maddeleridir. Olgun pamuk lifi % 0.6 oranında mumlu ve yağlı maddeler içerir.

d) **Protein:** Pamuk liflerinde az da olsa bir miktar azotlu madde bulunur. Bunların oranları pamuğun çeşidi ve yetiştiği şartlara göre değişir. Azotlu maddelerin hepsinin liflerde protein azotu halinde bulunduğu düşünülebilir. Amerikan kökenli pamuklarda genel olarak % 1.9 oranında protein bulunur. Protein, özellikle lifin lümen kısmında bulunur.

e) **Kül:** Pamuk liflerinin kaliteleri, içerdikleri kül miktarının azlığına veya çokluğuna göre değişir. Liflerde bulunan kül miktarı, pamuğun çeşidine ve yetiştiği bölgenin toprak şartlarına göre değişir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

5.2.2 Pamuk lifine çeşitli maddelerin etkisi

Pamuk ve pamuğun temel yapı taşı olan selülozun, kimyasal madde ve etkilere gösterdiği değişik tepkiler Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

A) Asitlerin pamuğa etkisi: Genel olarak pamuk lifleri asitlere karşı hassastır. Asitler, selüloz makromoleküllerindeki glikoz yapıtaşlarını birbirine bağlayan oksijen köprülerini parçalayarak life zarar verirler. Kuvvetli anorganik asitler selüloz liflerindeki oksijen köprülerini kopararak makromolekülleri daha küçük parçalara bölerler. Bu durum lif özelliklerinin değişmesine yol açar.

Selüloz lifleri asitlere dayanıksızdır. Bu nedenle nötrleştirme gibi işlemlerde organik asitler tercih edilmelidir.

B) Bazların pamuğa etkisi: Pamuk lifleri bazlara karşı dayanıklıdır. Bazlar selüloz liflerini sudan daha etkin bir şekilde şişirir. Hidroksil grupları alkali metalle yer değiştirir veya selüloz, alkaliyi absorbtif kuvvetlerle tutar.

Genel olarak pamuk liflerinin bazlara karşı dayanıklı olmalarına karşılık, özellikle yüksek sıcaklıklarda, bazlar selülozu hava oksijenine karşı hassas duruma getirerek aldehit grubu oluşturacak şekilde yükseltgenmesine neden olabilir. Bu durumda lifler zarar görür ve indirgen özellik gösterirler.

C) Yükseltgen ve indirgen maddelerin pamuğa etkisi: Yükseltgen maddeler, ılıman koşullar altında selüloz lifleri ile çeşitli reaksiyonlar gösterirler. Ancak kontrolsüz işlemlerde, makromolekülleri parçalayarak liflerin zarar görmesine neden olurlar.

İndirgen maddelere karşı genellikle dayanıklı olan pamuk lifi, sodyum disülfid ve sodyum sülfooksilat gibi redüktörlerden zarar görmez. Ancak sitrik asit, laktik asit, oksalik asit, tartarik asit gibi asitlerin sıcak çözeltileri pamuk ve mamullerine etki ederler.

D) Suyun pamuğa etkisi: Su, selüloz liflerini lif eksenine dik yönde şişirir. Bu da, suyun kristalitlerin dış yüzeyindeki hidroksil grupları ile birleşmesinden kaynaklanır. Hidroksil gruplarının sayısı şişirme ile doğru orantılıdır.

E) Tuzların pamuğa etkisi: Tuzlar, selüloz liflerini şişirecek ve anyon çapına bağlı olarak kısmen çözecek şekilde etki ederler. Alkali ve toprak alkali metal tuzlarının kation çapı büyüdükçe, selülozu çözme yetenekleri azalır, anyon çapı arttıkça artar.

F) Isının pamuğa etkisi: Selüloz lifleri ısıya karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak tutuşma sıcaklıkları 400 °C olduğundan, kolay yanan liflerdir. 150 °C'ye kadar hiçbir değişiklik olmadan işlem görebilirler. Daha yüksek sıcaklıklarda makromoleküller parçalanmaya başlar, 200 °C'nin üzerinde uzun süre kalırsa ısıl parçalanma (piroliz) nedeniyle ağırlık kaybı görülür. Bu sıcaklıkta açığa çıkan gazlar yanıcı değildir. 350 °C'den sonra piroliz hızı çok artar ve yanıcı gaz karışımı meydana gelir. Bu sırada bir kıvılcım tutuşmaya neden olur. 400 °C'nin üzerinde ise gaz karışımı kendiliğinden tutuşur.

Pamuğa özgü dikkat edilecek diğer bir nokta, pamukta için için yanma olayıdır. Yangınlarda pamuklu materyalin tamamen sönmesine dikkat edilmelidir. Aksi takdirde, için için yavaş bir şekilde yanarak, tekrar yangına sebep olabilir.

G) Işığın pamuğa etkisi: Güneş ışığına maruz kalan pamuk, ultraviyole ışınlarının etkisiyle, hava oksijeni yardımıyla kimyasal değişikliğe uğrar ve mukavemetini kaybeder (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Çizelge 5.2 Pamuk ve pamuğun temel yapı taşı olan selülozun, kimyasal madde ve etkilere gösterdiği değişik tepkiler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995)

Etkenler	Pamuk Lifinin Kimyasal Özellikleri
Asitler	Derişik hidroklorik ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitler pamuğa kolayca zarar verirler. Sıcak sülfürik asit pamuğu yapışkan bir madde haline sokar. Nitrik asitle pamuk bir nevi barut oluşturur. Asetik ve sitrik asit gibi zayıf asitler derişik halde bile pamuğa zarar vermezler. Eğer lifin içinde kristalize olmasına izin verilirse oksalik asit onu zayıflatır.
Bazlar (alkaliler)	Bazlara karşı çok dirençlidir. Pamuk zarar görmeden kuvvetli baz çözeltilerinde işleme sokulabilir. Ancak bazlar pamuğu hava oksijenine karşı duyarlı hale getirerek yükseltgenmesine neden olabilir. Bu durumda pamuk indirgen özellik gösterir ve makromoleküller parçalanarak ortalama polimerizasyon derecesi düştüğünden dayanım kaybına uğrarlar.
Organik çözücüler	Birçok organik çözücüye karşı dirençlidir.
Ağartma maddeleri	Pamuk ağartıcılarına iyi dayanır, ancak potasyum permanganat ve sodyum hipoklorit gibi kuvvetli oksitleyici ağartma maddeleri yavaş yavaş pamuğu oksiselüloz haline getirebilir. Bu durumda pamuk, mukavemet kaybına uğrar. Çok fazla ağartılmış pamuk yaşken kolayca yırtılır.
Küf ve mantar	Eğer dayanıklılık için bir muameleye tabii tutulmamışsa küften zarar görür. Nemli haşıl maddeleri ve nişastalar küflenmeye yol açar.
Güveler, böcekler	Dirençlidir. Ancak, kağıt güvesi nişastalı pamuğa zarar verir.
Işık, atmosfer koşulları	Güneşin ultraviyole ışınları pamuğu zamanla oksiselüloza dönüştürür, mukavemetinin düşmesine sebep olur.
Su	Lif suyun etkisiyle eksenine dik yönde şişer, genişler. Yaş halde kopma dayanımı artış gösterir.
Boyama	Genellikle reaktif, direkt, küp ve kükürt boya ile boyanır. Küp boyama pamuğa mükemmel ışık ve yıkama haslığı verir.

5.3 Pamuk Üretimi ve Tüketimi

5.3.1 Dünya pamuk üretimi ve tüketimi

Pamuk sahip olduğu özellikleri nedeniyle sentetik lif üretim ve kullanımında son yıllarda görülen gelişmelere rağmen dünyadaki stratejik önemini korumaktadır. Çizelge 5.3'de görüldüğü gibi 2003 yılında 32 milyon hektar alanda pamuk tarımı yapılmış ve 56 milyon tonun üzerinde pamuk üretilmiştir.

Çizelge 5.3 Dünyada pamuk (kütü) ekim alanları, üretim ve verim durumu [4]

Yıllar	Ekilen Alan (ha)	Üretim (Ton)	Verim (kg/da)
1997	33 956 827	54 374 752	160
1998	33 345 648	51 885 163	156
1999	32 611 052	52 884 385	162
2000	31 561 755	53 143 086	168
2001	34 433 546	60 508 684	176
2002	32 281 621	54 165 613	168
2003	32 374 092	56 969 044	176

Üretim daha çok Asya kıtasında yoğunlaşmıştır. Ardından Amerika ve Afrika kıtaları gelmektedir. Başlıca üretici ülkeler Çin, ABD, Hindistan, Pakistan, Özbekistan ve Türkiye'dir. Çizelge 5.4'de 2004 yılına ait bazı ülkelerdeki pamuk ekim alanları ve üretim durumu verilmektedir.

Çizelge 5.4 Bazı ülkelerde pamuk ekim alanları ve üretim durumu (ICAC, 2004)

Ülkeler	Ekilen Alan (ha)	Üretim (Ton)	Verim (kg/ha)
Çin	5 500 000	6 190 000	1125
Amerika	5 342 000	3 994 000	748
Hindistan	8 700 000	2 641 000	304
Pakistan	3 200 000	1 905 000	595
Özbekistan	1 393 000	985 000	707
TÜRKİYE	725 000	902 000	1244
Brezilya	850 000	928 000	1092
Avustralya	400 000	629 000	1574
Yunanistan	370 000	350 000	946
Türkmenistan	500 000	200 000	400

Dünyanın en büyük pamuk üretici ülkesi Çin'dir, toplam dünya pamuk üretiminin % 26'sını gerçekleştirmiştir. Dünyanın ikinci pamuk üretici ülkesi ise ABD'dir. ABD'nin dünya pamuk üretiminden aldığı pay % 17.72'dir. Bu ülkeleri sırasıyla Hindistan, Pakistan ve Özbekistan izlemektedir. Ülkemiz ise % 4.3'lik payla dünyanın altıncı büyük pamuk üreticisidir.

Dünyanın en büyük üreticisi olan Çin, Hindistan, ABD, Pakistan aynı zamanda en fazla pamuk tüketicisi konumundadır. Çizelge 5.5'de bazı ülkelerin pamuk tüketimi verilmektedir. Gelişen tekstil ve konfeksiyon sanayi, artan dünya nüfusu, artan fert başına gayri safi milli hasıladaki artış ve bu unsurların yanında sentetik lif fiyatları ve tüketim eğilimi dünya pamuk tüketimini etkileyen başlıca unsurlardır [3].

Çizelge 5.5 Dünya pamuk tüketimi (1000 ton) [4]

Ülkeler	2001/2002	2002/2003	2003/2004
Çin	5 500	6 000	6 100
Hindistan	2 907	2 973	3 017
ABD	1 681	1 633	1 584
Pakistan	1 850	2 000	2 030
TÜRKİYE	1 230	1 365	1 385
Diğer	6 970	6 876	6 912
Toplam	20 138	20 847	21 028

5.3.2 Türkiye pamuk üretimi ve tüketimi

Ülkemiz pamuk üretimi bakımından elverişli ekolojik şartlara sahiptir. Çizelge 5.6'da ülkemizdeki pamuk üretim durumu verilmektedir. Özellikle Ege, Güneydoğu, Akdeniz ve bir kısım Doğu ve Orta Anadolu illerinde pamuk ekimi yapılmaktadır. 2003 yılı pamuk üretiminin % 22'si Çukurova, % 46.5'i Güneydoğu Anadolu, % 30'u Ege Bölgesinde gerçekleşmektedir.

Çizelge 5.6 Türkiye'de pamuk (lif) ekim alanı, üretim ve verim durumu [4]

Yıllar	Ekiliş Alanı (ha)	Üretim (Ton)	Verim (kg/ha)
1997	721 723	831 672	1 152
1998	756 566	882 154	1 166
1999	719 294	791 298	1 100
2000	654 177	879 940	1 345
2001	696 566	919 661	1 214
2002	694 760	966 215	996
2003	629 384	898 824	1 324

Ülkemizde pamuk ekim alanı, yıllar itibarıyla bakıldığında, azalış olduğu görülmektedir. Ekim alanlarında azalışın tersine verim artışına bağlı olarak üretimde artış gözlenmekle birlikte, 2003 yılı verilerine bakıldığında, ülkemizde pamuk ekim alanı ve üretim miktarı açısından düşüşlerin yaşandığı görülmektedir. 2003 yılında 629 384 ha'da, 898 824 ton üretim gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.7'den görüldüğü gibi gelişen tekstil sanayimizin ham maddesi olan pamuk tüketimimiz her yıl daha da artmaktadır. Tüketimdeki bu artışa rağmen üretimdeki azalış pamukta dışa bağımlılığımızı her geçen gün artırmaktadır [4].

Çizelge 5.7 Türkiye pamuk tüketimi [4]

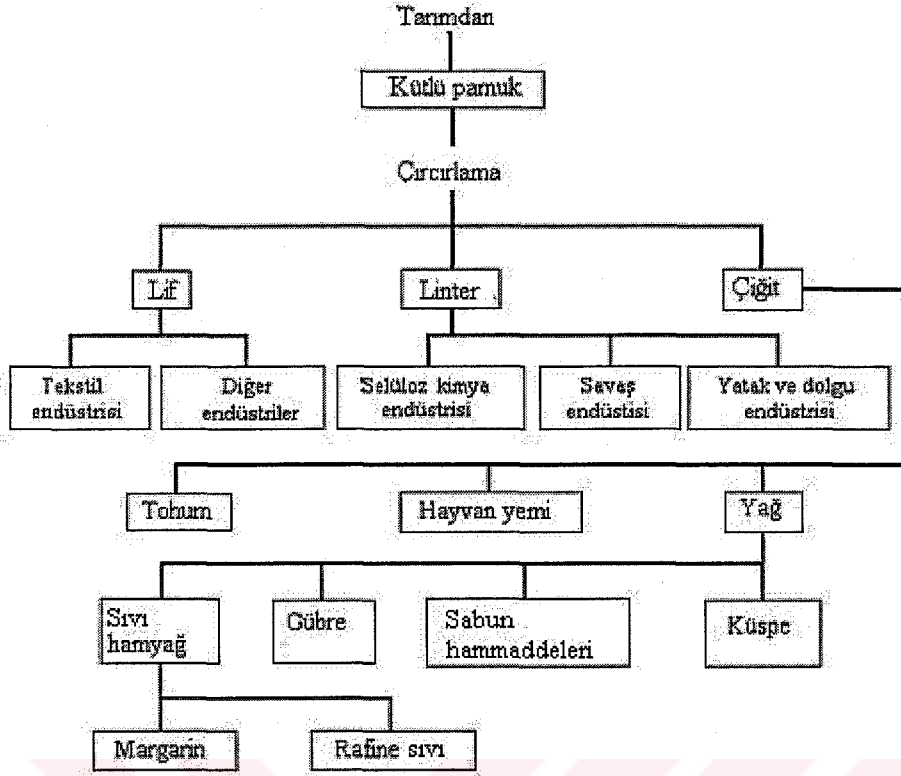
Yıllar	Tüketim miktarı(1000 ton)
1999/2000	1 200
2000/2001	1 150
2001/2002	1 231
2002/2003	1 365
2003/2004	1 385

Pamuk ülkemizde tekstil ve yağ sanayiinin önemli bir hammaddesi olması yanında, harp sanayii için de önemli bir üründür. Tohumu (çiğit) bitkisel yağ üretiminde kullanıldıktan sonra, arta kalan küspesi yüksek protein içeriği dolayısıyla hayvan yemi olarak büyük önem taşımaktadır. Pamuk üretimi ile yaklaşık 200.000 üreticinin ilgili olduğu tahmin edilmektedir.

Türkiye’de pamuk üretiminin büyük bölümü özel sektör (tüccarlar ve çırçır fabrikaları) tarafından satın alınmaktadır. Pazarlama organizasyonunda yer alan diğer önemli bir kuruluş Tarım Satış Kooperatifleridir. Birliklerin piyasadaki pazar payları yıldan yıla değişmekle birlikte son yıllarda % 13-24 arasında seyretmiştir. Pamuk alımı yapan birlikler TARİŞ, ÇUKOBİRLİK, GÜNEYDOĞU BİRLİK ve ANT BİRLİK’dir. Birliklerin pamuk alımları kendi adlarına olabildiği gibi, hükümet tarafından görevlendirilmeleri durumunda destekleme alımı şeklinde de olabilmektedir.

Ülke ekonomisindeki stratejik önemi nedeniyle ülkemizde pamuk üretimi çok eskilerden beri teşvik edilmektedir. Bu bağlamda 1966/67 sezonunda pamuk destekleme kapsamına alınarak taban fiyat uygulanmasına başlanmıştır. Böylece piyasa fiyatının belirlenen taban fiyatın altına inmesi engellenmeye çalışılmıştır. Ancak uygulamada ortaya çıkan çeşitli sorunlar ve Avrupa Birliği Ortak Tarım Politikasına uyum dikkate alınarak, 1993/94 sezonunda “prim sistemi“ uygulamasına başlanmıştır. Bu sistemde üreticilerin eline geçmesi istenen bir “Hedef Fiyat” ile bu fiyatın altında bir “Müdahale Fiyatı” belirlenmekte ve bu iki fiyat arasındaki fark üreticilere prim olarak ödenmektedir.

Endüstri bitkileri içinde lif ve yağ bitkilerinin her ikisine de giren pamuk, bir çok sanayinin temel hammaddesini karşılayan önemli bir bitkidir. Lifi ile tekstil sanayinin, çekirdeğinden elde edilen pamuk yağı ile bitkisel yağ sanayinin, kapçık ve küspesi ile yem sanayinin, ayrıca lifleri ile de selüloz sanayinin hammaddesini teşkil etmektedir [5]. Şekil 5.2’de pamuğun kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 5.2 Pamuğun kullanım alanları [6]

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmada, tekstil sanayii atıklarının dikey bir reaktörde sürükleyici gaz ortamında, farklı ısıtma hızı, azot gazı debisi ve sıcaklıklarda pirolizi ve piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürününün incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

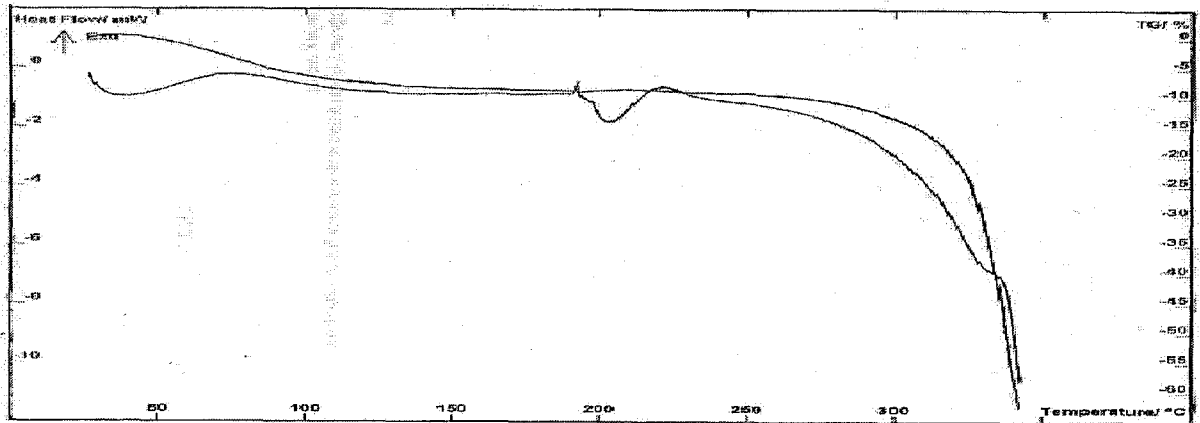
- Pamuklu parça kumaşın pirolizi
- Pamuklu parça kumaşın pirolizinden elde edilen sıvı ürünün tanımlanması

6.1 Pamuklu Parça Kumaşın Pirolizi

Deneysel çalışmada, Ariteks Tekstil firmasından alınan % 90 pamuk içeren kumaş parçaları 1 cm² boyutunda kesilerek kullanılmıştır. Kullanılan pamuklu kumaşın, Rudolf GMBH&Co KG Chemische Fabric'te yapılan elementel analiz sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir. SETARAM 92-12 cihazında yapılan pamuklu kumaşın DTA grafiği ise Şekil 6.1'de verilmiştir. Bu grafiğe göre çalışma sıcaklık aralığı belirlenmiştir.

Çizelge 6.1 Pamuklu kumaşın elementel analiz sonuçları

Bileşen, ağırlık %'si	
Karbon	43.23
Hidrojen	6.19
Azot	<0.3
Oksijen (farktan)	50.28
Ampirik formül	C _{1.146} H _{1.97} O



Şekil 6.1 Pamuklu kumaşın DTA grafiği

6.1.1 Deney düzeneği

Endüstriyel tekstil atığı olan pamuklu parça kumaşların piroliz işlemi 316 paslanmaz çelikten yapılmış 900 cm³ (iç çap: 7cm; yükseklik: 23 cm) hacmindeki dikey bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sistemde ayrıca inert gaz (azot) bağlantısı, 2 adet sıvı toplama şişesi ve gaz toplama şişesi bulunmaktadır. Birinci sıvı toplama şişesi aseton-kuru buz karışımı ile -40 °C'ye; ikinci sıvı toplama şişesi ise tuz-buz karışımı ile -18 °C'ye soğutulmuştur. Sıvı toplama şişeleri lastik hortum ile gaz toplama şişesine bağlanmıştır. Gaz toplama şişesi doygun sulu sodyum klorür çözeltisi ile doldurulmuştur. Şişede toplanan gaz bir hortum yardımıyla deney sonunda bacaya verilmiştir.

Reaktörün ısıtılmasında, reaktörü tamamen çevreleyebilen 2000 W'lık, rezistanslı bir fırın kullanılmıştır. Fırın içine bir adet ısı çifti (Ni-Cr-Ni) yerleştirilmiştir. Isıl çiftin oransal kontrol sıcaklık cihazına bağlantısı vardır. Fırın sıcaklığı ± 5 °C duyarlıkta sabit tutulabilmektedir. Oransal kontrol sıcaklık cihazı bir kontrol panosunda bulunmaktadır. Bu panoda ayrıca reaktör sıcaklık göstergesi ve elektrik kesme şalteri bulunmaktadır. Reaktör sıcaklığı ısı çifti (Ni-Cr-Ni) yardımıyla izlenmektedir.

Piroliz deneyleri statik ortamda yürütülmüştür ve reaktör içerisindeki inert ortam 15 dakika azot besleme ile hazırlanmıştır. Deneylerde parametre olarak 5 °C /dk ve 10 °C /dk ısıtma hızları; 700 cm³/dk ve 3900 cm³/dk azot gazı debileri; 250, 350, 500, 600, 700, 800, 900 °C piroliz sıcaklıkları seçilerek 30 g pamuklu parça kumaşın pirolizi incelenmiştir. Piroliz sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştığında, o sıcaklıkta 30 dk beklenmiş, süre sonunda ısıtma kesilerek reaktör ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra reaktör açılarak katı ürün miktarı tartılarak hesaplanmıştır.

Sıvı toplama şişelerinde biriken sıvı ürün ile şişe ve bağlantılarda kalan ve diklorometan çözücüsü ile çözülen sıvı ürün aynı kaba alınmıştır. Düşük kaynama noktasına (39.8 °C) sahip olmasından dolayı seçilen diklorometan çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak piroliz sıvı ürünü elde edilmiştir. Gaz ürün miktarı ise kütle denkleğinden bulunmuştur.

6.1.2 Piroliz deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Pamuklu parça kumaşın sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deneyleri 3 defa tekrarlanmış ve elde edilen sonuçların ortalamaları Çizelge 6.2-6.5'de gösterilmiştir. Bu sonuçlardan gidilerek katran, gazı alınmış katı ve gaz ürün verimlerinin azot akış hızı, ısıtma hızı ve sıcaklığa bağlı olarak değişimini gözlemek amacıyla Şekil 6.2-6.9 oluşturulmuştur.

Sıcaklık, ısıtma hızı ve azot gazı debisinin piroliz deneylerinde ki etkisinin incelendiği deneyler sonucunda sıcaklığın artmasıyla birlikte gazı alınmış katı miktarında sürekli bir azalma, piroliz dönüşümünde ise bunun tersi yönde sürekli bir artış gözlenmiştir. Sıvı ürün miktarı ise 500 °C'ye kadar bir artış, bu sıcaklıktan sonra ise azalma göstermiştir. Bunun sebebi 500 °C'ye kadar deneylerin piroliz, 500 °C'den sonra ise gazlaştırma olarak devam etmesidir.

Deneylerde en yüksek sıvı ürün verimi 500 °C'de elde edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda ısıtma hızı ve azot gazı debisinin piroliz deneylerini çok fazla etkilemediği, sıcaklığın ise piroliz ürün verimleri üzerinde büyük etkisinin olduğu bulunmuştur.

Çizelge 6.2 5 °C /dk ısıtma hızında; 700 cm³/dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları

Sıcaklık	Isıtma Hızı : 5 °C/dk Azot Gazı Debisi : 700 cm ³ /dk			
	Gazı alınmış katı (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
250 °C	26.86	29.62	43.52	73.14
350 °C	26.05	30.46	43.49	73.95
500 °C	16.90	34.10	49.00	83.10
600 °C	15.16	33.96	49.12	84.84
700 °C	14.68	29.10	56.22	85.32
800 °C	13.68	26.60	59.72	86.32
900 °C	13.60	26.00	60.40	86.40

Çizelge 6.3 10 °C/dk ısıtma hızında; 700 cm³/dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları

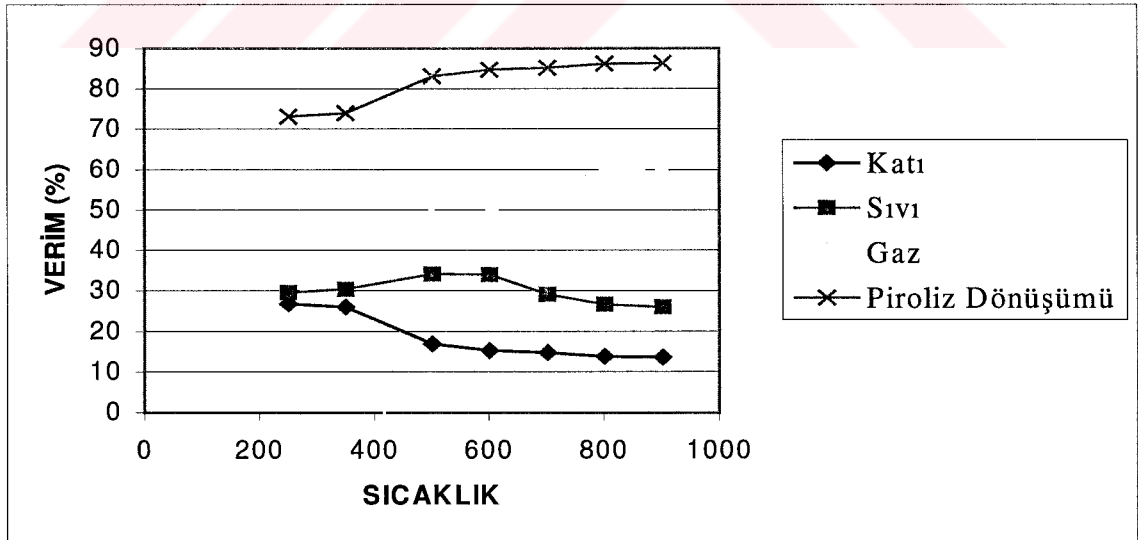
Sıcaklık	Isıtma Hızı : 10 °C/dk Azot Gazı Debisi : 700 cm ³ /dk			
	Gazı alınmış katı (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
250 °C	28.75	30.45	40.80	71.25
350 °C	28.00	31.03	40.97	72.00
500 °C	22.74	36.46	40.80	77.26
600 °C	19.69	30.10	50.21	80.31
700 °C	17.33	29.03	53.64	82.67
800 °C	16.50	26.10	57.40	83.50
900 °C	16.03	25.70	58.27	83.97

Çizelge 6.4 5 °C/dk ısıtma hızında; 3900 cm³/dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları

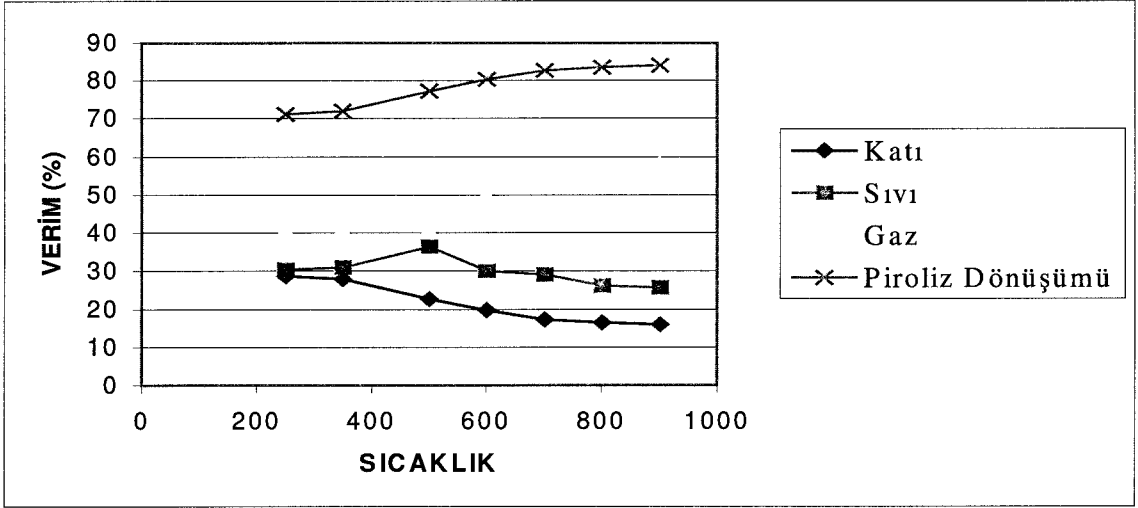
Sıcaklık	Isıtma Hızı : 5 °C/dk Azot Gazı Debisi : 3900 cm ³ /dk			
	Gazı alınmış katı (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
250 °C	28.76	33.93	37.31	71.24
350 °C	27.19	35.30	37.51	72.81
500 °C	21.47	40.86	37.67	78.50
600 °C	18.30	36.46	45.24	81.70
700 °C	16.53	33.06	50.41	83.47
800 °C	14.50	31.56	53.94	85.50
900 °C	13.75	25.33	60.92	86.25

Çizelge 6.5 10 °C /dk ısıtma hızında; 3900 cm³/dk azot gazı debisinde yapılan piroliz deney sonuçları

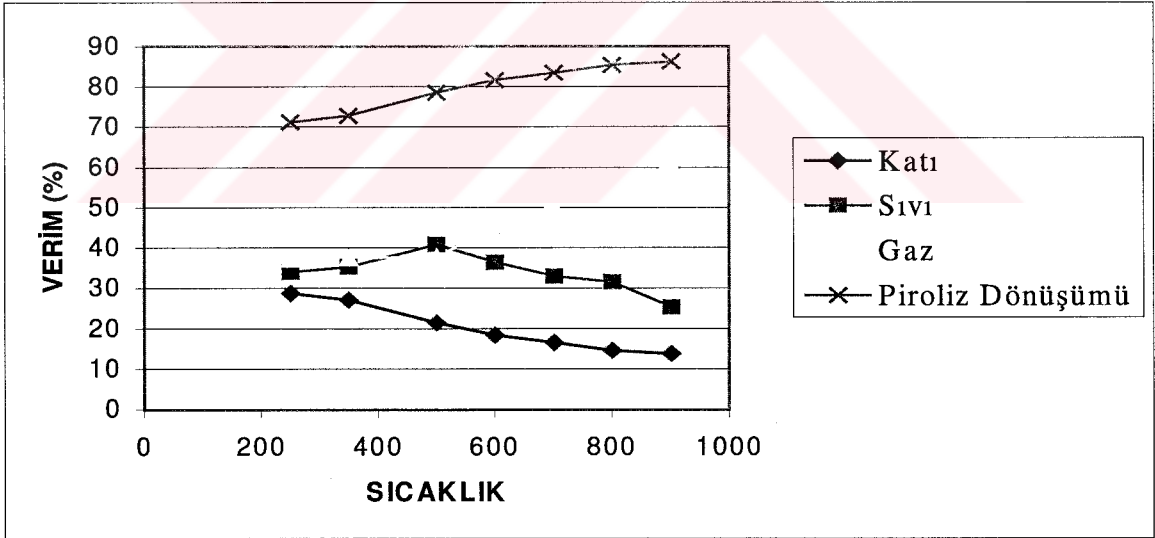
Sıcaklık	Isıtma Hızı : 10 °C/dk Azot Gazı Debisi : 3900 cm ³ /dk			
	Gazı alınmış katı (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	Piroliz Dönüşümü (%)
250 °C	29.34	34.21	34.45	70.66
350 °C	28.10	35.37	36.53	71.90
500 °C	23.00	40.63	36.37	77.00
600 °C	18.90	37.63	43.47	81.10
700 °C	17.83	35.13	47.04	82.17
800 °C	17.40	31.80	50.80	82.60
900 °C	16.57	27.37	54.06	83.43



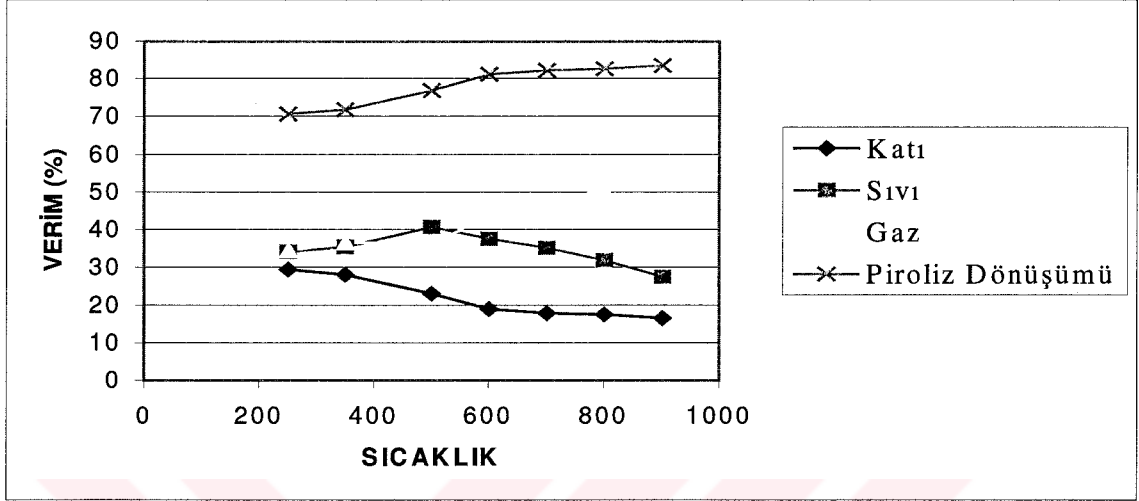
Şekil 6.2 5 °C/dk ısıtma hızında düşük debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi



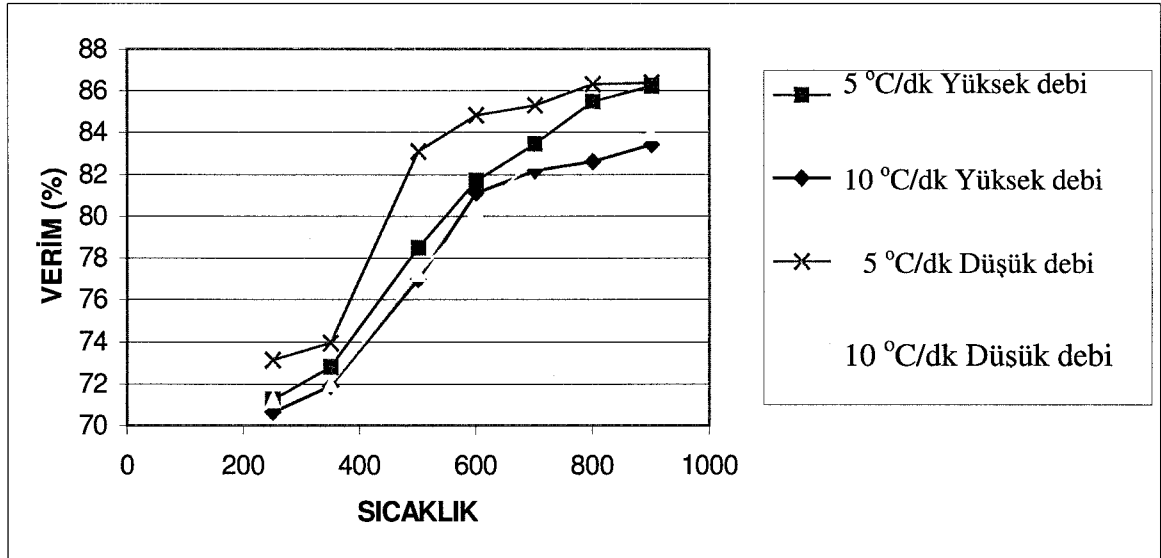
Şekil 6.3 10 °C/dk ısıtma hızında düşük debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi



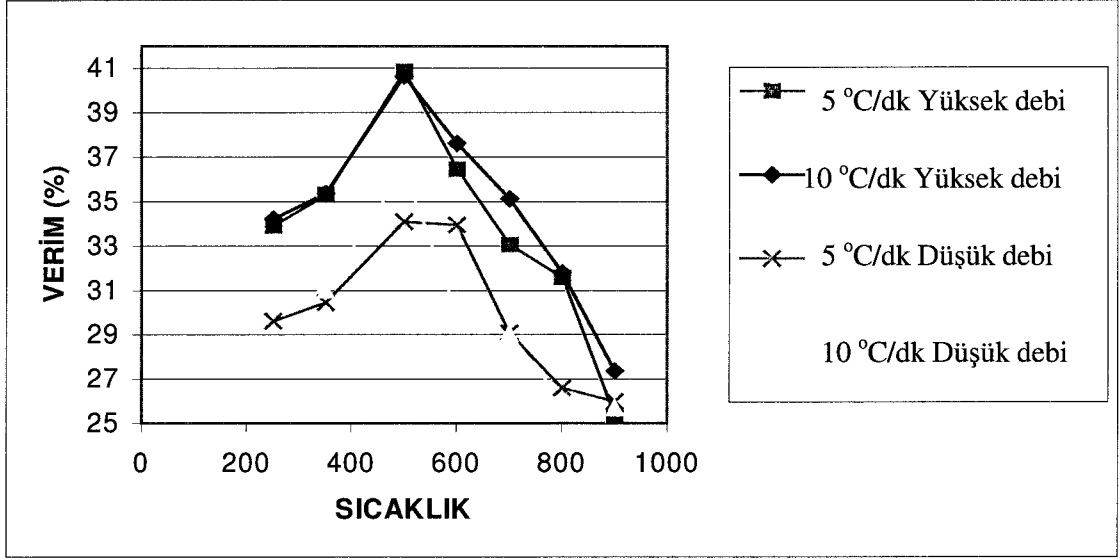
Şekil 6.4 5 °C/dk ısıtma hızında yüksek debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi



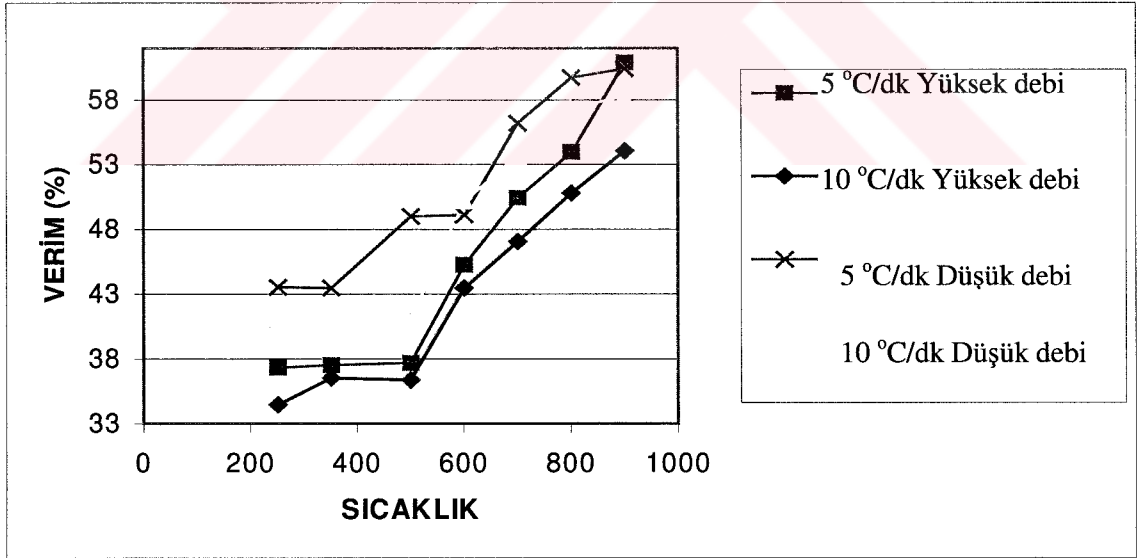
Şekil 6.5 10 °C/dk ısıtma hızında yüksek debide piroliz sıcaklığına bağlı olarak verimlerin değişimi



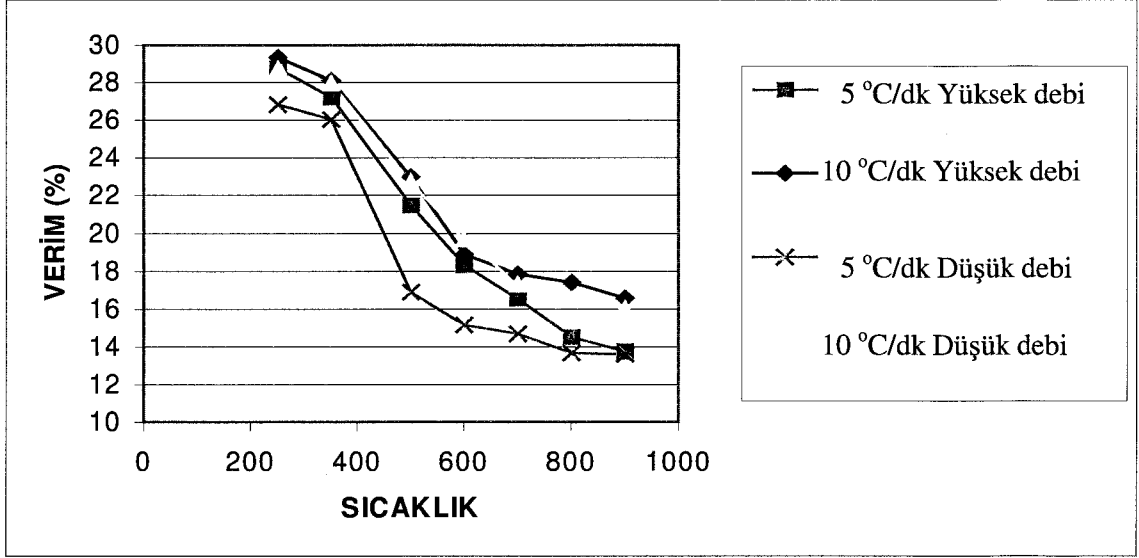
Şekil 6.6 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde piroliz dönüşümü



Şekil 6.7 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde sıvı verim değişimi



Şekil 6.8 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde gaz verim değişimi



Şekil 6.9 Farklı ısıtma hızı ve azot gazı debisinde katı verim değişimi

6.2 Pirolizden Elde Edilen Sıvı Ürünün Tanımlanması

Bu bölümde 500 °C piroliz sıcaklığı, 5 °C/dk ısıtma hızı ve 700 cm³/dk azot gazı debisi koşullarında elde edilen sıvı ürünün çeşitli özellikleri saptanmıştır.

Sıvı ürünün yoğunluğu, alevlenme noktası, viskozitesi, ısı değeri, elementel analizi, FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopik analizi ve kolon kromatografisi yöntemi ile incelenmesi gerçekleştirilmiş, ampirik formülü, H/C ve O/C mol oranları hesaplanmıştır. Bu analizlerde kullanılan yöntem ve hesaplamalar aşağıda sıralanmıştır.

- **Yoğunluk ($\rho_{20}^{\circ C}$, g/ml):** Sıvı ürünün yoğunluğu 10 ml hacimli bir piknometrede ölçülmüştür.
- **Kırılma İndisi (20 °C):** Deneysel sonucunda elde edilen sıvının kırılma indisi BELLINGHAM + STAINLEY 60/70 model refraktometre cihazında ölçülmüştür.
- **Viskozite:** BROOKFIELD LVDV II+ model viskozimetre cihazında ölçülmüştür.
- **Alevlenme Noktası:** ASTM D 93'e göre bulunmuştur.
- **Isıl Değer:** IKA Calorimeter C4000 (Almanya) marka bomba kalorimetresinde ölçülmüştür.
- **FTIR Analizi:** UNICAM MATTSON 1000 model cihazda yapılmıştır.
- **Kolon Kromatografisi:** Kromatografi de 50 cm uzunluğunda, 1 cm iç çapında bir cam kolon kullanılmıştır. Kolonun en altına cam yünü konulduktan sonra kolon yüksekliğinin ¾'ü kadar yükseklikte, 600 °C'lik etüvde 8 saat aktive edilmiş 70-230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel doldurulmuştur. Kolon kromatografisi ile katranın fraksiyonlarına ayrılması

işleminde Pütün, Ekinci ve Bartle tarafından önerilen yöntem uygulanmıştır (Pütün vd.,1988). Katrandan 1 g tartılarak 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Katranın pentanda çözünen fraksiyonları ile çözünmeyen fraksiyonu filtre edilerek ayrılmış ve çözünmeyen asfalt miktarı belirlenmiştir. n-pentanda çözünen katran fraksiyonundan n-pentan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve n-pentanda çözünen katran fraksiyonu miktarı saptanmıştır. Bu fraksiyon, bir miktar silikajel ile karıştırılarak kolonun üst kısmına yerleştirilmiştir. Sırasıyla 150 cm³ n-pentan, 100 cm³ toluen ve 100 cm³ metanol eklenmiş ve kolondan art arda alifatik hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve polar bileşik fraksiyonları alınmıştır. Her bir fraksiyonun çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak fraksiyon miktarı hesaplanmıştır.

- **Ampirik Formül:** Elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır.
- **H/C ve O/C Mol Oranı:** Elementel bileşim değerlerinden hesaplanmıştır.

6.2.1 Sıvı ürün özelliklerinin değerlendirilmesi

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün çeşitli özellikleri (yoğunluğu, alevlenme noktası, elementel analizi ve ısıl değeri, bileşimi ve ampirik formülü) Çizelge 6.6'da verilmiştir. Çizelge 6.6'dan görüldüğü gibi sıvı ürün çok az miktarda azot içermektedir. Isıl değeri 25.024 MJ/kg'dır.

Çizelge 6.6 Sıvı ürünün elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

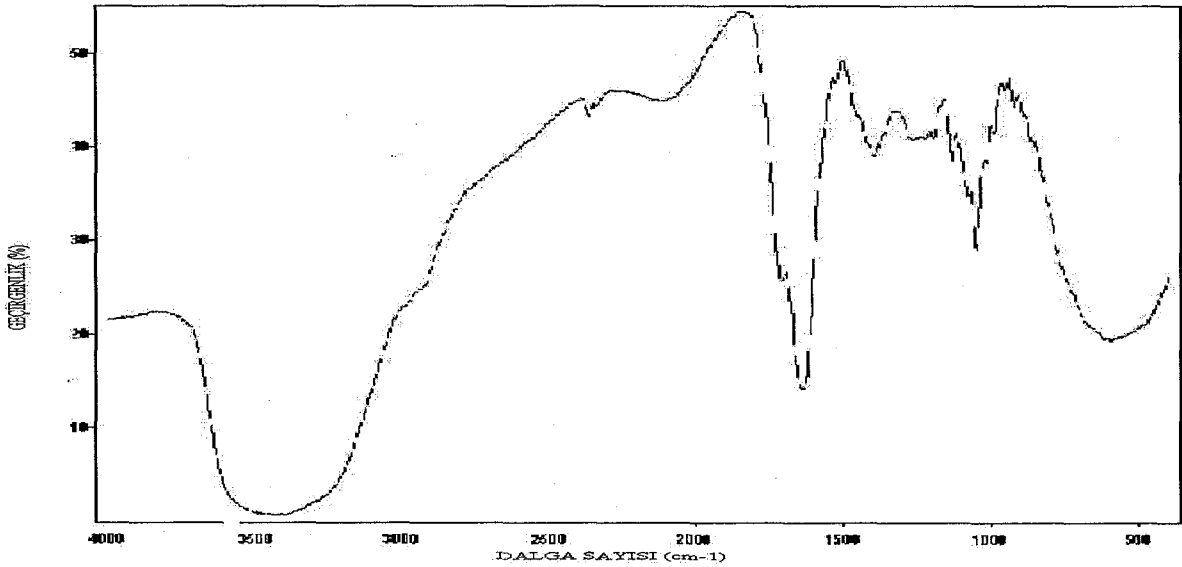
Özellikler	Sıvı ürün
Yoğunluk, 20 °C, g/ml	1.109
Bileşim, ağırlık %'si	
Karbon	22.81
Hidrojen	3.57
Azot	<1
Oksijen (farktan)	72.49
Ampirik formül (külsüz temel)	CH _{1.88} O _{2.38}
H/C mol oranı (külsüz temel)	1.88
O/C mol oranı (külsüz temel)	2.38
Kül, ağırlık %'si	53
Viskozite, cP	0.90
Kırılma indisi	1.3959
Alevlenme noktası, °C	85
Toplam kok bakiyesi, ağır. %'si	0.676
Isıl Değer, MJ/kg	25.024

6.2.2 Sıvı ürünün FTIR analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Sıvı ürünün fonksiyonel gruplarını belirlemek amacı ile çekilen FTIR spektrumu Şekil 6.10'da, FTIR spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar ise Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7 Sıvı ürünün FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel grupları

Fonksiyonel Gruplar	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
O-H	3000-3430
C-H (olefinik)	3100
C-H (alifatik)	2900-3000
C=O	1640-1720
C=C (aromatik), C=O	1500-1600
CH ₃ , CH ₂ (alifatik)	1450
CH ₃ ve halkalı CH ₂	1350-1370
C-O	1050-1200
Aromatik halkalar	700-750
Eterik O grupları	1380-1270
Mineral madde	550-1000



Şekil 6.10 Sıvı ürünün FTIR analiz spektrumu

6.2.3 Sıvı ürünün kolon kromatografisi yöntemi ile incelenmesinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi

Sıvı ürünün kolon kromatografisi sonuçları Çizelge 6.8'de görülmektedir. Sıvı ürün % 23.63 oranında asfaltenleri, % 76.37 oranında ise n-pentanda çözünen bileşenleri içermektedir. Sıvı ürünün n-pentanda çözünen fraksiyonunun yapısında eluat verimlerine bağlı olarak % 2.62 oranında parafinik, % 3.93 oranında aromatik, % 90.35 oranında ise polar bileşikler içerdiği saptanmıştır.

Çizelge 6.8 Sıvı ürün kolon kromatografisi sonuçları

Fraksiyonlar	Verim (%)
Asfaltenler	23.63
n-pentanda çözünenler	76.37
n-pentanda çözünenler:	
▪ n-pentan eluatu	▪ 2.62
▪ Toluen eluatu	▪ 3.93
▪ Metanol eluatu	▪ 90.35

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tekstil ile ilgili üretim birimlerinden parça kumaş gibi endüstriyel katı atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar yakılarak veya çöpe atılarak uzaklaştırılmaktadır. Bu çalışmada tekstil atık maddelerinden olan pamuklu parça kumaşın sürükleyici gaz ortamında sabit yatak pirolizi incelenerek, pirolizde elde edilen sıvı ürünün çeşitli özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada varılan sonuçlar ile öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Pamuklu kumaşların pirolizi sabit dikey bir reaktörde sürükleyici gaz ortamında 250, 350, 500, 600, 700, 800 ve 900 °C piroliz sıcaklığında; 700, 3900 cm³/dk azot gazı debilerinde; 5, 10 °C/dk ısıtma hızı koşullarında gerçekleştirilmiştir.
- Çizelge 6.2-6.5 ve Şekil 6.2-6.9'dan görüldüğü gibi pamuklu kumaş sürükleyici gaz ortam pirolizinde denenen koşullar için; azot gazı debisinin ve ısıtma hızının piroliz ürün verimlerinde çok belirgin bir etkisinin olmadığı, sıcaklığın pirolizde etkili olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar piroliz koşullarının etkisi üzerine yapılan diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir.
- Bu çalışmada elde edilen sonuçlar pamuklu kumaşlar ile daha sonra yapılacak çalışmalara veri oluşturmaktadır.
- Çalışmada kullanılan reaktör tipi ve uygulanan piroliz koşulları dışındaki seçeneklerle, pamuklu kumaşların pirolizinin daha geniş anlamda ortaya konulması yararlı olacaktır. Ayrıca katalizör varlığında pirolizin incelenmesi tamamlayıcı olacaktır.
- Deneyle sonuçunda koyu kıvımsız-kahve renkli, keskin kokulu, kolay akabilen bir sıvı elde edilmiş ve analizleri yapılmıştır.
- Denenen piroliz koşulları sonunda % 34.10'luk sıvı veriminin elde edildiği 5 °C/dk ısıtma hızı, 700 cm³/dk azot gazı debisi ve 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün çeşitli özellikleri belirlenerek tanımlamaları yapılmıştır.
- Sıvı ürün 1.109 kg/m³ yoğunluğa, CH_{1.88}O_{2.38} ampirik formülüne, 1.88 H/C mol oranı ile 2.38 O/C mol oranına sahip; içerdiği % 72.49 oksijen miktarıyla zengin, az oranda azot içeren (<%1) bir sıvıdır.
- Elde edilen sıvı ürünün H/C oranının 1.88 olması, H/C oranı 1.5-1.9 arasında olan ham petrol ile benzerlik gösterdiğinin kanıtıdır.
- Sıvı ürünün ısı değeri 25.024 MJ/kg olup, viskozitesi 0.90 cP ve alevlenme noktası 85 °C'dir.
- Sıvı ürün kolon kromatografisi ve FTIR analizi ile incelenmiş yapının oldukça karmaşık olduğu görülerek mevcut, çeşitli fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

- Bu çalışmada, sadece iki yöntem ile (FTIR ve kolon kromatografisi) sıvı ürünün yapısı aydınlatılmaya çalışılmış ve yapı için bazı temel bilgiler elde edilmiştir. Sıvı ürün % 23.63 oranında asfaltenleri, % 76.37 oranında ise n-pentanda çözünen bileşikleri içermektedir. Sıvı ürünün n-pentanda çözünen fraksiyonları içinde % 2.62 oranında n-pentan eluatu, % 3.93 oranında toluen eluatu, % 90.35 oranında ise metanol eluatu içermektedir. Gaz-sıvı kromatografisi, kütle spektroskopisi gibi analiz yöntemleri ile bileşiminin daha ayrıntılı verilmesi yararlı olacaktır.
- Sıvı ürün; biyoyakıt olmasının yanında, endüstriyel ilkel madde olarak da değerlendirilebilir. Yapısındaki önemli kimyasalların ve/veya fraksiyonların ayrılarak tanımlanması ve değerlendirilebilme seçeneklerinin belirlenmesi olumlu olacaktır.
- Bu çalışmada piroliz katı ürünü (gazı alınmış katı) ve gaz ürün bileşimleri belirlenmemiştir. Bu iki üründe endüstriyel olarak değerlidir. Gazı alınmış katı, özelliklerine uygun endüstriyel amaçlarla kimyasal olarak kullanılabilir. Uygun kullanım alanını doğru saptayabilmek için gazı alınmış katının bu çalışmada belirlenmeyen özelliklerinin belirlenmesi yararlı olacaktır. Piroliz gaz ürünü ise sistem içinde veya ısı değerine bağlı olarak uygun alanlarda ısıtma amaçlı kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Açıklan, K., (2003), "Biyokütle Atık Maddelerin Sıvılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akbal, H., A., Çakar, Ö., Şen, Ç. ve Gerçel, H., F., (2004), "Onopordum Acanthium L.'un Statik Ortam Pirolizisi", V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs, İstanbul, 475-483.
- Akgün, N., A., Görel, Ö., Doymaz, İ. ve Demirel, F., (2004), "Prinanın Sentetik Yakıt Olarak Kullanımı", V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs, İstanbul, 459-465.
- Angın, D. ve Şensöz, S., (2004), "Aspir (Carthamus Tinctorius L.) Tohumu Pres Küspesinden Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi ve Sıvı Ürün (Katran) Karakterizasyonu", V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs, İstanbul, 449-457.
- Ateş, F., (2004), "Biyokütlenin Sabit Yatak Pirolizine Katalizörün Etkisi", V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs, İstanbul, 467-474.
- Balkanlı, D., (2001), "Kolza Küspesinin Sabit Yatak Pirolizisi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Beenackers, A. A. C. ve Bridgwater, A. V., (1989), "Gasification and Pyrolysis of Biomass in Europe, Proceeding of an International Conference of Pyrolysis and Gasification", Luxemburg, 125-155.
- Bilboa, R., Salvador, M. L. ve Arauzo, J., (1994), "Influence of the Heating Rate on the Temperature Profiles and on the Conversion Rate of Powdery Cellulose and Pine Sawdust", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 30: 145-149.
- Bridgwater, A. V. ve Grassi, G., (1991), "Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation", Elsevier Applied Science, London-England.
- Calahorro, C. V., Garcia, A. B., Serrano, V.G. ve Garcia, M. J., (1987), "Influence of Particle Size and Pyrolysis Condition on Yield, Density and Some Textural Parameters of Chars Prepared from Hölm-Oak Wood", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 12: 61-70.
- Çulcuoğlu, E., (1999), "Kolza Küspesinden Odun Kömürü Eldesi ve Tanımlanması", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çulcuoğlu, E. ve Karaosmanoğlu, F., (2000), "Rapeseed Charcoal: Production and Characterization", Energy Sources, 22: 625-630.
- Dandik, L., (1996), "Kullanılmış Yağların Pirolizisi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demiral, İ. ve Şensöz, S., (2002), "Fındık (Corylus Avellana L.) Küspesinin Sabit Yatak Reaktöründe Pirolizisi", IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, İstanbul, 871-878.
- Demiral, İ. ve Şensöz, S., (2004), "Fındık (Corylus Avellana L.) Küspesinden Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi", V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs, İstanbul, 501-507.
- Demirbaş, A., (2002), "Gaseous Product from Biomass by Pyrolysis and Gasification: Effects of Catalyst on Hydrogen Yield", Energy Conversion and Management, 43: 897-909.
- Düzenli, D., Beis, S. H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö. M., (2001), "Defne (Laurus Nobilis L.) Tohumunun Sabit Yatak Reaktörde Pirolizisi", VI. Türk-Alman Enerji Sempozyumu,

Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Çevre Korunumu, 21-24 Haziran, 299-306.

Fraga, A. R., Gaines, A. F. ve Kandiyoti, R., (1991), "Characterization of Biomass Pyrolysis Tars Produced in the Relative Absence of Extraparticle Secondary Reactions", *Fuel*, 70: 803-809.

Gerçel, H. F. ve Pütün, E., (2001a), "Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Ayçiçek Küspesinin Hızlı Pirolyzi", VI. Türk-Alman Enerji Sempozyumu, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Çevre Korunumu, 21-24 Haziran, 307-313.

Gerçel, H. F. ve Pütün, E., (2001b), "Biyokütle Adayı *Euphorbia Rigida*'dan Pirolyz Yöntemi ile Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi", VI. Türk-Alman Enerji Sempozyumu, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Çevre Korunumu, 21-24 Haziran, 315-323.

Gersten, J., Fainberg, V., Garbar, A., Hetsroni, G. ve Shindler, Y., (1999), "Utilization of Waste Polymers Through One-Stage Low-Temperature Pyrolysis with Oil Shale", *Fuel*, 78: 987-990.

Gökmen, M., (1999), "Yenilenebilir Enerji Kaynağı: Biyokütle, Alternatif Enerji Kaynakları Raporu", TÜBİTAK-MAM Yayını, Kocaeli.

Güllü, D. Ve Demirbaş, A., (2001), "Biomass to Methanol via Pyrolysis Process", *Energy Conversion and Management*, 42:11, 1349-1356.

ICAC, "Cotton World Statistics" International Cotton Advisory Committee, 2004.

Karaosmanoğlu, F. ve Tetik, E., (1999), "Charcoal from the Pyrolysis of Rapeseed Plant Straw-Stalk", *Energy Sources*, 21: 503-510.

Kim, S. S. ve Kim, S. H., (2000), "Pyrolysis Kinetics of Waste Automobile Lubricating Oil", *Fuel*, 79: 1943-1949.

Matthews, J. M., (1947), Prep. Mauserberger H. R., "Matthews' Textile Fibers: Their Physical, Microscopical and Chemical Properties", Newyork, 219-256.

Matucci, E., Grassi, G. ve Palz, W., (1989), "Pyrolysis as a Basic Technology for Agro-Energy Projects, Commission of the European Communities", CD-NA-11382-EN-C, Brussels.

Milne, T., (1979), "Pyrolysis-The Thermal Behaviour of Biomass Below 600 °C. A Survey of Biomass Gasification", *SERI/TR-33-239*, 11-95.

Moghtaderi, B., Meesri, C. Ve Wall, T. F., (2004), "Pyrolytic Characteristics of Blended Coal and Woody Biomass", *Fuel*, 83: 745-750.

Özcan, A., Pütün, A. E., Bartle, K. D. ve Pütün, E., (2000), "Structural Analysis of Bio-Oils from Fixed-Bed Pyrolysis of *Euphorbia Rigida* and Sunflower Pressed Bagasse", *Energy Sources*, 22: 809-824.

Pütün, E., Akar, A., Ekinçi, E. ve Bartle, V.D., (1988), "Chemistry and Geochemistry of Turkish Oil Shale Kerogens", *Fuel*, 67: 1106-1110.

Pütün, A. E., Özcan, A. ve Pütün, E., (1999), "Pyrolysis of Hazelnut Shells in a Fixed-Bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-Oil" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52: 33-49.

Pütün, A. E., Özdemir, A., Uzun, B. B. ve Gerçel, H. F., (2001), "Pirinadan Pirolyz

- Yöntemiyle Yapay Yakıt Eldesi”, VI. Türk-Alman Enerji Sempozyumu, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Çevre Korunumu, 21-24 Haziran, 293-298.
- Rao, T. ve Sharma, A., (1998), “Pyrolysis Rates of Biomass Materials”, *Energy*, 23:11:973-978.
- Raveendran, K., Ganesh, A. ve Khilart, K. C., (1995), “Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Charecteristics”, *Fuel*, 74: 12: 1812-1822.
- Raveendran, K. ve Ganesh, A., (1996), “Heating Value of Biomass and Biomass Pyrolysis Products”, *Fuel*, 75: 15: 1715-1720.
- Sever, A., (1998), “Kolza Sap Samanı Piroliz Katı Ürününün (Char) Eldesi ve Tanımlanması”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shah, N., Girard, P., Mezerette, C. ve Vergnet, A. M., (1992), “Wood to Charcoal Conversion Kiln: an Experimental Study to Understand and Upgrade the Process”, *Fuel*, 71: 955-962.
- Şensöz, S., Yorgun, S., Angın, D., Çulcuoğlu, E., Özçimen, D. ve Karaosmanoğlu, F., (2001), “Fixed Bed Pyrolysis of the Rapeseed Cake”, *Energy Sources*, 23: 873-876.
- Şimşek, Y. E. ve Yorgun, S., (2002), “Miscanthus X Giganteus Enerji Bitkisinin Pirolizi”, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, İstanbul, 889-897.
- Tetik, E., (1997), “Kolza Sap Samanının Pirolizi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- TÜBİTAK Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, (1998), Ankara.
- Uzun, B. B., Pütün, A. E. ve Pütün, E., (2002), “Pamuk Çiğidi Pres Küspesinin Doğal Zeolit Katalizörüyle Pirolizine Su Buharı Etkisinin İncelenmesi”, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, İstanbul, 879-887.
- Ünay, E., (1999), “Kolza Küspesinin Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- White, L. P. ve Plaskett, L. G., (1981), “Biomass as Fuel”, Academic Press, London.
- Yakartepe, M., Yakartepe, Z., (1995), “Tekstil Teknolojisi Elyaftan Kumaşa”, İstanbul, Cilt: 2, 327-333.
- Yaman, S., (2004), “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuel and Chemical Feedstocks”, *Energy Conversion and Management* 45: 651-671.
- Zabaniotou, A. A. ve Karabelas, A. J., (1999), “The Evritania (Greece) Demonstration Plant of Biomass Pyrolysis”, American Chemical Society, 131.

INTERNET KAYNAKLARI

[1] www.nf-2000.org/the-cal.html

[2] www.pyne.co.uk/pyne

[3] www.gap.gov.tr/Turkish/Tarim/Tarlayt/pamuk.html

[4] www.tzob.org.tr/tzob/tzob_urun_rapor/rapor_2003_pamuk.htm

[5] www.bahce.biz/bitki/tarla/endustri/pamuk.htm

[6] www.taris.com.tr/pamuk/phak.htm



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	25.12.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1992-1995	Bahçelievler Lisesi
Lisans	1996-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü

