T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

# DOKTORA TEZİ

# "ATIKTAN ENERJİ" KAPSAMINDA HİDROJEN ve METAN ÜRETİMİ: TUFALDEN METAL GERİ DÖNÜŞÜMÜNE YENİLİKÇİ BİR YAKLAŞIM

**Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI**

**DANIŞMAN**
**Prof. Dr. Atakan ÖNGEN**

**II. DANIŞMAN**
**Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Mühendisliği, Doktora Programı**

**Ağustos, 2024**

# TEZ KABUL VE ONAYI

**Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI** tarafından, **Prof. Dr. Atakan ÖNGEN** danışmanlığında hazırlanan **““ATIKTAN ENERJİ” KAPSAMINDA HİDROJEN ve METAN ÜRETİMİ: TUFALDEN METAL GERİ DÖNÜŞÜMÜNE YENİLİKÇİ BİR YAKLAŞIM”** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **27/08/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi**

| | | **İmza** | **Sonuç** |
|---|---|---|---|
| **DANIŞMAN** | Prof. Dr. Atakan ÖNGEN<br>İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa<br>Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı | | ☒ Kabul<br>☐ Ret |
| **ÜYE** | Prof. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ<br>İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa<br>Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı | | ☒ Kabul<br>☐ Ret |
| **ÜYE** | Doç. Dr. Ebru AKKAYA<br>Yıldız Teknik Üniversitesi<br>Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı | | ☒ Kabul<br>☐ Ret |
| **ÜYE** | Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN<br>İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa<br>Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı | | ☒ Kabul<br>☐ Ret |
| **ÜYE** | Prof. Dr. Aysun ÖZKAN<br>Eskişehir Teknik Üniversitesi<br>Çevre Bilimleri Anabilim Dalı | | ☒ Kabul<br>☐ Ret |

# BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI

Aileme ithaf ediyorum…

# BÜTÇE DESTEKLERİ

**“ATIKTAN ENERJİ” KAPSAMINDA HİDROJEN ve METAN ÜRETİMİ: TUFALDEN METAL GERİ DÖNÜŞÜMÜNE YENİLİKÇİ BİR YAKLAŞIM**

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FDK-2021-35572.

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) Polimer Esaslı Katı Atıkların Metal Oksitlerin İndirgenmesinde ve Karbürizasyonunda Değerlendirilmesi Projesi ile desteklenmiştir. Proje numarası: 219M377.

Bu tez çalışması, 100/2000 YÖK Doktora Bursu ile desteklenmiştir.

# TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan saygıdeğer danışman hocalarım; Prof. Dr. Atakan ÖNGEN ‘e ve Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY ‘a, her ara rapor döneminde değerli görüş ve önerilerini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım; Prof. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ ‘a ve Doç. Dr. Ebru AKKAYA ‘ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarımı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu ’na (TÜBİTAK), İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü ’ne ve Yüksek Öğretim Kurumu ‘na (YÖK) teşekkürlerimi sunarım.

Çok değerli çalışma arkadaşım Nazlıcan YEŞİLOVA ‘ya, her zaman güler yüzlü, enerjik ve pozitif kişiliğiyle motive edici desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Birlikte çokça çalışma fırsatı bulduğum değerli arkadaşım Burcu UZUN AYVAZ ‘a, bu süreçteki desteği ve paylaşımları için sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca beni asla yalnız bırakmayan ve her zaman desteğini hissettiren annem Filiz ÇOBANOĞLU ‘ya, babam Ali Rıza ÇOBANOĞLU ‘ya, kardeşim Ali ÇOBANOĞLU ‘ya ve hem eşim hem de meslektaşım olan Çevre Yüksek Mühendisi Zafer KAYIKCI ‘ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2024 Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa No**

**TEZ KABUL VE ONAYI** ..... **ii**
**BEYAN** ..... **iii**
**BÜTÇE DESTEKLERİ** ..... **v**
**TEŞEKKÜR** ..... **vi**
**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **ix**
**TABLO LİSTESİ** ..... **xiii**
**SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ** ..... **xiv**
**ÖZET** ..... **xvi**
**ABSTRACT** ..... **xvii**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE** ..... **7**
2.1. ATIK KAVRAMI ..... 7
2.1.1. Sürdürülebilir Atık Yönetimi ve Sıfır Atık Yaklaşımı ..... 9
2.1.2. Atıktan Enerji Kazanımı ..... 13
2.2. ENERJİ KAYNAKLARI ..... 15
2.2.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları ..... 16
2.2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları ..... 20
2.3. ATIKTAN ENERJİ ÜRETİMİNDE TERMOKİMYASAL YÖNTEMLER ..... 30
2.3.1. Piroliz ..... 31
2.3.2. Piroliz Prosesinin Mekanizması ..... 35
2.3.3. Piroliz Verimliliğini Etkileyen Değişkenler ..... 36
2.4. DÜNYA VE TÜRKİYE'DEKİ DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ ..... 40
2.4.1. Demir-Çelik Endüstrisinde Tufal Atığı ..... 44
2.5. TUFAL ATIĞINDAN METALİK DEMİRİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ ..... 46
2.5.1. Demir Oksitlerin İndirgenme Yöntemleri ..... 46
2.5.2. Demir Oksitlerin İndirgenme Mekanizması ..... 47
2.5.3. Karbürizasyon Prosesi ..... 50

2.6. LİTERATÜR TARAMASI ..... 52
**3. YÖNTEM ..... 59**
3.1.1. Kül Tayini ..... 60
3.1.2. Nem Tayini ..... 61
3.1.3. Uçucu Madde Tayini ..... 61
3.1.4. Sabit Karbon Tayini ..... 61
3.1.5. Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) ..... 62
3.1.6. Termogravimektrik Analiz (TGA) ..... 62
3.1.7. Kalorifik Değer Analizi (Bomba Kalorimetre) ..... 62
3.1.8. Elementel Analiz (CHNS) ..... 63
3.1.9. X Işınları Kırınım Analizi (XRD) ..... 64
3.1.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri ..... 64
3.1.11. Gaz Ürün Analizleri ve Isıl Değer Hesapları ..... 64
3.2. DENEYSEL YAKLAŞIM ..... 65
**4. BULGULAR ..... 70**
4.1. ATIKLARIN KARAKTERİZASYONU ..... 70
4.1.1. Atıkların Elementel, Isıl Değer ve Kimyasal Analizleri ..... 70
4.1.2. Atıkların FTIR Spektroskopisi Analizleri ..... 71
4.1.3. Atıkların Termogravimetrik Analizleri ..... 73
4.1.4. Tufal Atığının XRD Analizi ..... 74
4.2. TUFAL ATIĞINDAN METALİK DEMİRİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ ..... 75
4.2.1. ÖTL-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar ..... 76
4.2.2. HDPE-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar ..... 92
4.2.3. PC-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar ..... 97
4.2.4. EVA-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar ..... 102
4.2.5. KEPA-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar ..... 107
4.2.6. Karbürizasyon Çalışması ..... 111
**5. TARTIŞMA ..... 113**
**6. SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 118**
**KAYNAKLAR ..... 121**
**İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI ..... 135**
**ETİK KURUL İZİN YAZISI ..... 136**
**KURUM İZNİ YAZILARI ..... 137**
**ÖZGEÇMİŞ ..... 138**

# ŞEKİL LİSTESİ

**Sayfa No**

Şekil 2.1: Atık Yönetimi Hiyerarşisi (Mısır ve Arıkan, 2022). ..... 9
Şekil 2.2: Sıfır Atık Yönetimi Hiyerarşisi (Zero Waste, 2022). ..... 12
Şekil 2.3: Kömür (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 17
Şekil 2.4: Petrol (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 18
Şekil 2.5: Doğalgaz (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 19
Şekil 2.6: Nükleer enerji santrali (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 20
Şekil 2.7: Güneş enerjisi paneli (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 21
Şekil 2.8: Rüzgar Türbinleri (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 22
Şekil 2.9: Hidroelektrik enerjisi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 23
Şekil 2.10: Jeotermal enerji (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024). ..... 24
Şekil 2.11: Dalga enerjisi türbini (Gülsaç, 2009). ..... 25
Şekil 2.12: Biyokütle çevrim teknolojileri (Türkiye Bilimler Akademisi, 2022). ..... 29
Şekil 2.13: Tufal oluşumunun şematik görünümü (Akkaş ve Çulha, 2020). ..... 45
Şekil 2.14: Cevherin dış yüzeyinden başlayan indirgenmenin temsili şekli (Şeşen, 1988). .... 47
Şekil 2.15: Edstrom tarafından ileri sürülen indirgenme mekanizması (Şeşen, 1988). ..... 48
Şekil 2.16: Bauer Glaessner Diyagramı ve Boudouard eğrileri (Aydın, 2014). ..... 50
Şekil 2.17: Yüksek basınçlı gaz ile sertleştirme fırını (Çölova, 2021). ..... 52
Şekil 3.1: Tez çalışma planı akış diyagramı. ..... 59
Şekil 3.2: Kül tayini için kullanılan plastik türleri. ..... 60
Şekil 3.3: Kül fırını. ..... 60
Şekil 3.4: Etüv. ..... 61
Şekil 3.5: Bomba kalorimetre cihazı. ..... 63

Şekil 3.6: Elementel analiz cihazı.....63

Şekil 3.7: a) Deney düzeneği, b) Yatay akışlı reaktör. .....66

Şekil 3.8: a) Yatay akışlı ve Düşey akışlı reaktörler. b) İndirgenme deneylerinin yürütüldüğü yatay akışlı reaktörün kullanıldığı deney düzeneği. .....67

Şekil 3.9: Tez çalışmasında yürütülen deneylerinin iş akış şeması. .....69

Şekil 4.1: a) EVA atığının FTIR spektrumu, b) HDPE atığının FTIR spektrumu, c) ÖTL atığının FTIR spektrumu, d) PC atığının FTIR spektrumu. .....71

Şekil 4.2: a) EVA atığının TGA sonuçları, b) HDPE atığının TGA sonuçları, c) ÖTL atığının TGA sonuçları, d) PC atığının TGA sonuçları, e) Kağıt atığının (KEPA) TGA sonuçları.....73

Şekil 4.3: Tufal atığının XRD patterni. .....75

Şekil 4.4: ÖTL-Tufal sisteminin yatay akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi. .....77

Şekil 4.5: ÖTL-Tufal sisteminin yatay akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde piroliz sıcaklığının etkisi.....78

Şekil 4.6: ÖTL-Tufal sisteminin yatay akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi.....78

Şekil 4.7: ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal olmayan koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni. .....79

Şekil 4.8: ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal olmayan koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-2, b) ÖTL-T-3, c) ÖTL-T-4.....80

Şekil 4.9: ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal olmayan koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni. .....80

Şekil 4.10: ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-5, b) ÖTL-T-7, c) ÖTL-T-8. .....81

Şekil 4.11: ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni. .....81

Şekil 4.12: ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-9, b) ÖTL-T-12, c) ÖTL-T-8, d) ÖTL-T-13. .....82

Şekil 4.13: YAR ‘da farklı indirgenme sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-5, 6, 7, 8) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri. .....83

Şekil 4.14: YAR ‘da farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-8, 9, 10, 11, 12, 13, 14) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri.....83

Şekil 4.15: ÖTL-Tufal sisteminin düşey akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi. ..... 85

Şekil 4.16: ÖTL-Tufal sisteminin düşey akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi. ..... 86

Şekil 4.17: ÖTL-Tufal sisteminin düşey akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde piroliz sıcaklığının etkisi. ..... 87

Şekil 4.18: ÖTL-Tufal sisteminde DAR 'da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni. ..... 88

Şekil 4.19: ÖTL-Tufal sisteminde DAR 'da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-22, b) ÖTL-T-27, c) ÖTL-T-28. ..... 88

Şekil 4.20: DAR 'da farklı indirgenme sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-19, 20, 21, 22) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri. ..... 89

Şekil 4.21: DAR 'da farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-22, 23, 24, 25, 26, 27, 28) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri. ..... 89

Şekil 4.22: HDPE-Tufal sisteminin YAR 'da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde HDPE ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri. ..... 93

Şekil 4.23: HDPE-Tufal sisteminin DAR 'da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde HDPE ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri. ..... 94

Şekil 4.24: HDPE-Tufal sisteminde izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) HDPE-T-1 (YAR), b) HDPE-T-6 (DAR). ..... 95

Şekil 4.25: YAR ve DAR 'da HDPE-Tufal sisteminde elde edilen toz ürünlerin XRD patternleri. ..... 95

Şekil 4.26: Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda HDPE ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri. . 96

Şekil 4.27: Düşey akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda HDPE ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri. . 96

Şekil 4.28: PC-Tufal sisteminin YAR 'da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde PC ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri. ..... 98

Şekil 4.29: PC-Tufal sisteminin DAR 'da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde PC ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri. ..... 99

Şekil 4.30: YAR ve DAR 'da PC-Tufal sisteminde elde edilen toz ürünlerin XRD patternleri. ..... 100

Şekil 4.31: PC-Tufal sisteminde izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) PC-T-2 (YAR), b) PC-T-4 (DAR). ..... 100

Şekil 4.32: Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda PC ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri. 101

Şekil 4.33: Düşey akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda PC ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri. 101

Şekil 4.34: EVA-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde EVA ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri..... 103

Şekil 4.35: EVA-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde EVA ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri..... 104

Şekil 4.36: YAR ve DAR ‘da EVA-Tufal sisteminde elde edilen toz ürünlerin XRD patternleri. ..... 105

Şekil 4.37: EVA-Tufal sisteminde izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) EVA-T-1 (YAR), b) EVA-T-5 (DAR). ..... 105

Şekil 4.38: Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda EVA ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri. 106

Şekil 4.39: Düşey akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda EVA ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri. 107

Şekil 4.40: KEPA-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde KEPA ve Tufalin $m_{KEPA}$/ $m_{Tufal}$ kütle oranına bağlı bağlı kütlesel değişimleri. 108

Şekil 4.41: KEPA-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde KEPA ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri. ..... 109

Şekil 4.42: Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda KEPA ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri. 110

Şekil 4.43: HDPE-Ön indirgenmiş Fe tozu sisteminde YAR ‘da $T_{piroliz}$= 720 K, $T_{karbürizasyon}$=1000 K, $m_{HDPE}/m_{Fe}$= 0,65, bekletme süresi t=20 dk elde edilen toz ürünün XRD patterni. ..... 112

# TABLO LİSTESİ

**Sayfa No**

Tablo 2.1: Hidrojen üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (International Energy Agency, 2022; T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu 2022). ..... 27

Tablo 2.2: Piroliz türleri ve ürün ilişkileri (Akgül, 2017). ..... 33

Tablo 2.3: Dünyada ham çelik üretimi (2023) (World Steel Association, 2023). ..... 41

Tablo 2.4: Türkiye 'de Ham Çelik Üretimi (2000-2023) (World Steel Association, 2023). ..... 41

Tablo 2.5: Demir-çelik üretim teknolojileri ve kullanım alanları (Kaya,2020; Aydın,2021). ..... 42

Tablo 2.6: Demir Çelik Üretim Aşamalarında Oluşan Katı Atıklar (Bilgen, 2019). ..... 43

Tablo 3.1: Gaz türlerinin ısıl değerleri (Engineering ToolBox, 2003; Engineering ToolBox, 2018). ..... 65

Tablo 4.1: Atıkların elementel, ısıl değer ve kimyasal analizleri. ..... 70

Tablo 4.2: ÖTL-Tufal sisteminde YAR ile gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular. ..... 76

Tablo 4.3: ÖTL-Tufal sisteminde DAR ile gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular. ..... 84

Tablo 4.4: FTIR spektrumundan elde edilen piklere ait dalga sayılarını belirten fonksiyon grupları ile literatürde yer alan dalga sayıları. ..... 90

Tablo 4.5: ÖTL sıvı ürününün elementel ve ısıl değer analiz sonuçları. ..... 91

Tablo 4.6: HDPE-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular. ..... 92

Tablo 4.7: PC-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular. ..... 97

Tablo 4.8: EVA-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular. ..... 102

Tablo 4.9: KEPA-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular. ..... 108

Tablo 5.1: Literatürdeki atık karakterizasyonları. ..... 113

Tablo 5.2: Literatürdeki indirgenme çalışmaları ve uygulanan parametreler. ..... 114

Tablo 5.3: Tüm deneysel çalışmalarda elde edilen gaz ürünlerin hesaplanan en düşük ve en yüksek kalorifik değerleri. ..... 116

# SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler | Açıklama |
|---|---|
| **C** | : Karbon |
| **Cu** | : Bakır |
| **H** | : Hidrojen |
| $\mathbf{m_{atık}}$ | : Atık kütlesi |
| $\mathbf{m_{ürün}}$ | : Ürün kütlesi |
| **N** | : Azot |
| **O** | : Oksijen |
| **S** | : Kükürt |
| **t** | : Süre |
| **T** | : Sıcaklık |
| **º** | : Derece |
| **λ** | : Cu Kα radyasyonunun dalga boyu |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---|---|
| **DAR** | : Düşey akışlı reaktör |
| **dk** | : Dakika |
| **EVA** | : Etilen vinil asetat |
| **FTIR** | : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi |
| **g** | : Gram |
| **HDPE** | : Yüksek yoğunluklu polietilen |
| **J** | : Joule |
| **K** | : Kelvin |
| **KEPA** | : Kağıt endüstrisi proses atığı |
| **kcal** | : Kilo kalori |
| **kg** | : Kilogram |
| **kJ** | : Kilo joule |
| **$m^3$** | : Metreküp |

| | |
|---|---|
| **nm** | :Nanometre |
| **MJ** | : Mega joule |
| **ÖTL** | : Ömrünü tamamlamış lastik |
| **PC** | : Polikarbonat |
| **SEM** | : Taramalı elektron mikroskobu |
| **TGA** | : Termogravimetrik analiz |
| **YAR** | : Yatay akışlı reaktör |
| **XRD** | : X-ışınları difraksiyonu |

# ÖZET


## [DOKTORA TEZİ]

### [“ATIKTAN ENERJİ” KAPSAMINDA HİDROJEN ve METAN ÜRETİMİ: TUFALDEN METAL GERİ DÖNÜŞÜMÜNE YENİLİKÇİ BİR YAKLAŞIM ]

**[Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI]**

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Mühendisliği, Doktora Programı**

**[Danışman : Prof. Dr. Atakan ÖNGEN**
**II. Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY ]**

[Bu çalışmada, ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL), plastik ve kağıt endüstrisi proses atıklarının pirolizi ile hidrojen ve metan açısından zengin gaz ürün elde edilerek atıktan enerji kavramına yeni bir yaklaşım sağlanması amaçlanmış ve bu gaz ürünün demir-çelik sektöründe üretim faaliyetleri sonucu yüksek miktarlarda oluşan tufal (demir oksit tabakası) atığından metalik demirin geri dönüşümünün sağlanması amacıyla alternatif olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında, yatay ve düşey akışlı olmak üzere iki adet reaktör tipi ile çalışılmış, oluşan gaz ürünlerin enerji içeriği hesaplanmış ve tufalin indirgenme çalışmaları yürütülmüştür. İndirgenme reaksiyonlarında $H_2$ ve $CH_4$ gazları yüksek etkinliğe sahip olup, yatay akışlı reaktörde yürütülen ve piroliz basamağında elde edilen gaz ürünlerin toplam $H_2$ (%44) ve $CH_4$ (%20) içerikleri maksimum %64 olarak tespit edilmiş ve gaz ürünlerin kalorifik değeri maksimum 4079 kcal/$m^3$ olarak hesaplanmıştır. Yatay akışlı reaktörün düşey akışlı reaktöre kıyasla daha verimli sonuçlar sağladığı belirlenmiştir. Araştırmalar sonucunda, yatay akışlı reaktör ile tufalin tamamen metalik demire geri dönüşümü sağlanmıştır. ]



Ağustos 2024 , [156] sayfa.

**Anahtar kelimeler:**[ Atıktan Enerji, Metal Geri Dönüşümü, Piroliz, Tufal]

# ABSTRACT


## [Ph.D. THESIS]

### [HYDROGEN AND METHANE PRODUCTION WITHIN THE CONCEPT OF "WASTE-TO- ENERGY": AN INNOVATIVE APPROACH TO METAL RECYCLING FROM MILL SCALE ]

**[Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI]**

**İstanbul University-Cerrahpaşa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Environmental Engineering**

**Environmental Engineering Programme**

**[Supervisor : Prof. Dr. Atakan ÖNGEN**
**Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Melek CUMBUL ALTAY ]**

[In this study, it was aimed to provide a new approach to the concept of waste-to-energy by obtaining gaseous products rich in hydrogen and methane by pyrolysis of end-of-life tire (ELT), plastic and paper industry process wastes, and to reduce the mill scale formed in high amounts as a result of the production activities of this gas product in the iron and steel industry. In order to recycle metallic iron from waste (iron oxide layer), its evaluation as an alternative has been investigated. Within the scope of the study, two reactor types, horizontal and vertical flow, were studied, the energy content of the gas products formed was calculated and scale reduction studies were carried out. $H_2$ and $CH_4$ gases have high efficiency in reduction reactions, and the total $H_2$ (%44) and $CH_4$ (%20) contents of the gas products obtained in the pyrolysis step carried out in the horizontal flow reactor were determined as maximum 64% and the calorific value was calculated as maximum 4079 kcal/$m^3$. It has been determined that the horizontal flow reactor provides more efficient results compared to the vertical flow reactor. As a result of the research, the complete recycling of mill scale into metallic iron was achieved with the horizontal flow reactor. ]



August 2024, [156] pages.

**Keywords:** [Waste-to-energy, Metal recycling, Pyrolysis, Mill scale]

# 1. GİRİŞ

Artan insan nüfusu, hızla büyüyen ekonomi, kentleşmenin artması ve yaşam alışkanlıklarının değişmesi ile ömrünü tamamlamış ürünlerdeki artış endişe verici boyutlara ulaşmaktadır. Gelişmiş ve sanayileşmesi artmış ülkelerde atık üretimi insanlık için büyük bir tehlike ve sorun oluşturmaktadır. Üretilen atık miktarındaki artış günümüzün çevresel ve sosyal sorunlarının başında gelen atık sorununu ortaya çıkarmaktadır. Atık sorunu sanayileşmenin ve nüfusun artması ile derinleşmektedir. Gelişmiş ve gelişmekte olan çoğu ülkede, atık miktarlarının sürekli artışı atık yönetimini çok daha karmaşık hale getirmektedir (International Solid Waste Association, 2024). Atık sorununun çevresel bir sorun olmasının yanında sosyal ve ekonomik bir boyutu da mevcuttur. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde yaşayan dezavantajlı topluluklar atık sorunundan daha fazla etkilenmektedir. Bu toplulukların yaşadığı yerlerin atık toplama ve imha yerlerine yakın olması ve atık yönetimi hakkında yeterli altyapıya sahip olmamaları etki düzeyini arttıran en önemli nedenlerdir (Wilson, 2023). Atıkların depolanması, geri dönüşüm süreçlerine dahil edilmesi, farklı alanlarda yeniden kullanılması, enerji üretimi faaliyetlerinde kullanımı ve atığın kaynağında azaltılması stratejileri atık yönetiminin en önemli süreçlerindendir. Ancak söz konusu stratejilerin etkin şekilde uygulanması farklı dinamiklerin bütüncül yaklaşımı ile mümkündür. Atık malzemelerin farklı prosesler için hammadde olarak kullanılması ve enerji dönüşüm faaliyetlerinde kullanılması ile atık miktarlarının azaltılması hususunda önemli yaklaşım modellerinin başında gelmektedir (Burra ve diğ., 2016).

Atıklar, farklı kaynaklardan, insani kullanımlardan ve endüstriyel proseslerden kaynaklı oluşabilmektedir. Atık çeşitliliği atıkların bileşimine, çevresel etkilerine ve kaynaklarına göre değişmektedir (Villamizar ve diğ., 2019). Çeşitli endüstriyel faaliyetlerle oluşan atıkların önemli bir kısmını plastik atıklar oluşturmaktadır. Plastikler, biyolojik olarak parçalanmayı zorlaştıran katkı maddeleri içeren petrokimyasal hidrokarbonlardan yapılmaktadır. Plastik kullanımı, artan nüfusa ve teknolojik gelişmelere paralel olarak her geçen gün biraz daha artmakta ve plastiklerin insan hayatındaki yeri sürekli genişlemektedir. İnsanların hayatını kolaylaştırıcı ürünlerin yapılmış olduğu plastiklerin kullanımından sonra atılması, plastikleri yararlı olmanın yerine zararlı bir hale getirmektedir. Bu durum düşük maliyeti ve işlemesinin kolay olmasından dolayı sıkça tercih edilen plastiklerin doğru yönetiminin gerekliliğini ortaya

çıkarmaktadır. Küresel plastik üretiminin yılda yaklaşık 300 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Miandad ve diğ., 2019). Her yıl sürekli olarak artmaya devam eden plastik atıklar, toplam kentsel katı atıkların ağırlıkça yaklaşık %7 'sine ve hacim bazında daha fazlasına katkıda bulunmaktadırlar. Geyer ve arkadaşları (2017) tarafından yayınlanan bir raporda, 2015 yılı itibariyle yaklaşık 6300 metrik ton plastik atık üretildiğini ve bunların yaklaşık %79 'unun çöp sahalarında veya doğal ortamda biriktirildiği, sadece %9 'unun geri dönüştürüldüğü ve %12 'sinin yakıldığı bildirilmiştir. Plastik atıklar sadece karada değil, rüzgar ve yüzey akıntılarının etkileri ile deniz ve okyanus gibi su kütlelerine taşınarak da kirliliğe neden olmaktadırlar (Salaudeen ve diğ., 2019). Gerek ekonomik açıdan ve gerekse artan çevresel baskı açısından atık plastiklerin geri kazanımı büyük önem arz etmektedir.

Artış gösteren bir başka atık ürün ömrünü tamamlamış lastiklerdir. Dünya çapında yıllık lastik üretiminin 1,5 milyar adet olduğu tahmin edilmekte olup bunun %90'ından fazlasını binek otomobil lastikleri oluştururken, kamyon lastikleri ve kalan diğer kategoriler %10'unu oluşturmaktadır (Shulman, 2004). Bugün kullandığımız “lastik tekerleğin” hammaddesi olan kauçuk 19. yüzyıl sonundan itibaren kullanılmaya başlanılmıştır. Hızlı sanayileşme ve özellikle otomotiv sektöründeki büyümeye paralel olarak artan atık kauçuk miktarları 21. yüzyılda atık yönetiminde karşılaşılan en önemli zorluklardan birini oluşturmaktadır. Atık kauçukların sahip oldukları bağ yapısı nedeniyle doğada kendiliğinden yok olma süreleri çok uzundur. Ayrıca, hiçbir ön işleme tabi tutulmadan hammadde olarak geri kazanımı da mümkün değildir. Bu nedenle son yıllarda kauçuk atıklarının yeniden kullanımı/geri dönüşümü ile alakalı çalışmalar hız kazanmıştır. Tüm dünyada üretilen toplam kauçuğun yaklaşık olarak %70 ’inin lastik sektöründe kullanılıyor olması, yapılan çalışmaların atık lastikler üzerine yoğunlaşmasına yol açmıştır. Atık lastikler yaklaşık %90 oranında organik madde içermektedir ve ısıl değerleri (7500-11.000 kcal/kg) oldukça yüksektir. Bu nedenle, ek yakıt olarak başta çimento sektöründe olmak üzere, enerji santrallerinde ve demir-çelik sanayinde kullanılabilmektedir (Çataklı ve Ergüder, 2019). Dünya genelindeki atık lastiğin büyük bir çoğunluğunu (yaklaşık %88’ini) Çin, Avrupa Birliği Ülkeleri, Amerika Birleşik Devletleri, Japonya ve Hindistan üretmektedir. Avrupa Birliği ülkeleri (yaklaşık %96), Japonya (yaklaşık %91) ve Amerika Birleşik Devletleri (yaklaşık %89) ömrünü tamamlamış lastiklerin geri dönüştürülmesi ve/veya geri kazanılması konusunda dünyadaki en gelişmiş bölgelerin başında gelmektedir (Sienkiewicz ve diğ., 2012; İpek ve diğ., 2022).

Sanayi sektöründe ek yakıt olarak kullanılabilen bir diğer atık ürün ise biyokütledir. Özellikle tarım ve ormancılık atıklarından meydana gelen biyokütle literatürde en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak vurgulanmaktadır. Atık biyokütlenin enerji veya yakıt için kullanılması, enerji talebi ve atık yönetimi sorunlarını aynı anda ele almak için bir yöntem sağlamaktadır (Zang ve diğ., 2019). Önemli biyokütle kaynaklarını oluşturan sanayi sektörü, küresel enerji talebinin %30 'undan fazlasına katkıda bulunmaktadır ve dünya çapında üretilen elektriğin %42 'sini tüketmektedir (International Energy Agency, 2015). Bu sanayilerden birisi olan kağıt endüstrisi, enerjinin %5 'ini tüketmekte ve Dünya çapında endüstriyel sektörde %2 oranında doğrudan karbondioksit ($CO_2$) yaymaktadır (International Energy Agency, 2015). Kağıt endüstrisinde oluşan atıklar; proses atıkları, atıksular, atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan çamurlardır. Kağıt endüstrisinde üretilen katı atıklar yüksek miktarda organik madde içeriğine, patojenlere, küle ve eser miktarda metalik iyonlara sahiptir. Oluşan atıklar arasında endüstride tekrardan değerlendirilemeyen, prosese dahil edilemeyen ancak enerji içeriği yüksek atıklar bulunmaktadır.

Çoğu gelişmekte olan ülkede, atıkların yönetimi için açık depolama veya katı atık düzenli depolama yaygın bir uygulamadır. Atıkların düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmesi, farklı hastalık türlerine neden olabilecek böcekler ve kemirgenler için yaşam alanı sağlamaktadır. Ayrıca nakliye, işçilik ve bakım maliyetleri geri dönüşüm projelerinin maliyetini artırabilmektedir (Gandidi ve diğ., 2018). Ek olarak, hızlı kentleşme nedeniyle, özellikle şehirlerde düzenli depolama alanları için mevcut arazi azalmaktadır. Tüm bu olumsuzluklar da göz önünde bulundurulduğunda, atık minimizasyonu için en iyi seçenek olarak geri dönüşüm ve enerji geri kazanımı görülmektedir. Kağıt endüstrisi atıkları, atık lastikler ve plastik atıklar gibi atıkların geri dönüşümü farklı şekillerde gerçekleştirilmektedir. Söz konusu atıkların yüksek organik içeriği, bu atıklara termokimyasal proseslerin uygulanmasını mümkün kılmaktadır. Uygulanacak olan termokimyasal prosesler ile bu atıkların tehlike potansiyellerinin ortadan kaldırılarak, “atıktan enerji” ve “enerji geri kazanımı” kapsamında ülke ekonomisine geri kazandırılmalarına olanak sağlanacaktır. Bu atıkların değerlendirilmesi ve enerji içeriğinin katma değer sağlayacak şekilde kullanılması hem endüstriye hem de çevreye olumlu yönde katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Atıktan enerji geri kazanımı için uygulanan piroliz gibi termokimyasal yöntemler literatürde oldukça ilgi görmektedir. Piroliz, organik materyalleri oksijen yokluğunda farklı sıcaklıklarda (300–900°C) katı, sıvı ve gazlı yakıtlar biçiminde enerjiye dönüştürmek için kullanılan yaygın

bir termal bozundurma tekniğidir (Chintala, 2018). Piroliz tabanlı uygulamalar, maksimum ekonomik ve çevresel faydalar elde etmek için lastik, plastik ve biyokütle gibi atıkları enerjiye ve diğer değerli ürünlere dönüştürmek için büyük bir potansiyele sahiptir (Miandad ve diğ., 2019). Piroliz ile elde edilen üç ürün de (katı, sıvı ve pirolitik gaz) ulaşım ve endüstriyel ısıtma cihazları dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde yakıt adayı olarak kullanılabilir (Chintala, 2018). Bu ürünlerin verimleri piroliz prosesinin gerçekleştirildiği sıcaklık, parçacık boyutu, ısıtma hızı, alıkonma zamanı, katalizör, gaz ortamı, hammadde ve reaktör geometrisi gibi şartlara bağlıdır. Piroliz, yüksek oranda hidrojen verimi ile yakın dönem uygulamaları içerisinde umut verici teknolojilerden biridir (Milne ve diğ., 2015). Ek olarak, piroliz, katkı maddeleri ve zararlı maddeleri işleyebildiği ve bu maddelerin yeni ürünlere aktarılmasını durdurabildiğinden güvenli döngüsel ekonomi için ilgi çekici bir olasılıktır (Qureshi ve diğ., 2020).

Literatürde, yüksek enerji içeriklerinden dolayı lastik, plastik ve kağıt endüstrisi atıkları termokimyasal proseslerde katı, sıvı ve gaz ürün elde etmek için kullanılmaktadırlar (Salaudeen ve diğ., 2019). Atık lastik pirolizi sonucu oluşan katı üründen karbon siyahı geri kazanımı ve sıvı üründen potansiyel yakıt üretimi gibi çalışmalar mevcuttur (Martinez ve diğ., 2019; Gamboa ve diğ., 2020). Plastik pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün dizel motor yakıtı olarak kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır (Mangesh ve diğ., 2020). Bozkurt (2011), çalışmasında atık lastik ve linyit numunelerini kullanmıştır, önce linyit numunesi ve atık lastik ayrı ayrı, daha sonra da bunların belli oranlarda karıştırılmasıyla ele geçen karışım, piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Farklı sıcaklıklarda ve farklı atık lastik karışım oranlarında gerçekleşen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen ürünlere sıcaklık ve karışım oranının etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın artması linyit ve atık lastiğin yapısındaki bağların kopmasını sağlayarak ürün verimini arttırmıştır. Ayrıca, karışım içindeki atık lastik miktarının artmasıyla sıvı ürün miktarının arttığı tespit edilmiştir. Literatürde piroliz ürünlerinin kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmış olsa da gaz ürünlerin cevher geri dönüşüm prosesleri gibi endüstriyel alanlarda kullanımı üzerine pek fazla değinilmemiştir.

Metan ve Hidrojen, atıktan enerji ve metal geri dönüşümü kapsamında önem taşıyan gaz bileşenleridir. Söz konusu gazların ticari olarak temini yüksek maliyetler doğurmaktadır. Hidrojen, hidrojen enerji tesislerinin üretimi, dönüşümü ve kullanımındaki yüksek verimlilik ile enerji sistemlerinde kullanılabilecek önemli bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen enerjisi ve kullanımı çevre için bir risk oluşturmamakla beraber bol miktarda ve birçok biçimde hidrojen kaynağı vardır ve hidrojeni depolamak için birçok seçenek bulunmaktadır. Minimum veya sıfır

hidrokarbon kullanımı ve yüksek enerji verimi (122.000 kJ/kg) ile enerji kaynağı olarak hidrojen, fosil yakıtlara nazaran iyi bir alternatiftir (Lepage ve diğ., 2021). Piroliz ile metan ve hidrojenin atık materyallerden üretilerek geri dönüşüm proseslerinde kullanımının hedeflenmesi büyük bir ekonomik bağımlılığın ortadan kaldırılmasına ve bu proseslerin kullanılabilirliğinin artmasına imkân sağlayacaktır.

Demir-çelik sektöründe yüksek sıcaklıkta elde edilen demir esaslı yarı mamül ürünlerin soğutulması sırasında metalik demir oksitlenerek yüksek miktarlarda demir oksit tabakası (tufal) oluşturmaktadır. Tehlikesiz atık olarak nitelendirilen tufal ($Fe_xO_y$) atığının yönetimi konusu ülkemiz demir-çelik sektörünün geneli için önemli bir husustur (Delil ve diğ., 2017). Demir oksitlerin, yüksek oksijen afinitesine sahip indirgeyicilerle (CO, $H_2$, C) yapısındaki oksijenin uzaklaştırılıp alt oksitlerine ve/veya metalik hale dönüştürülmesine indirgenme adı verilmektedir (Işıkgül, 2012). İndirgenme prosesi sırasında reaksiyon süresi ve indirgenin miktarı yüksek olduğunda metalik bileşen metal karbüre dönüşür ve bu işleme de karbürizasyon denir. İndirgenme prosesleri teknolojik olarak iki farklı şekilde yapılmaktadır. Birinci yöntem yüksek fırınlarda indirgeyici olarak kok kullanılması ile gerçekleştirilen yöntemdir. İkinci yöntem olan doğrudan indirgeme yöntemi ise katı fazda oksitli demirin metalik hale kömür veya gaz indirgeyicilerle indirgenmesidir. Bu yöntem yüksek fırın kadar yaygın olmamakla birlikte endüstriyel öneme sahiptir ve önemi her geçen yıl artmaktadır (Işıkgül, 2012). Günümüzde doğrudan/direkt indirgeme prosesleri indirgeyici türüne göre katı ajan kullanılan prosesler ve gaz ajan kullanılan prosesler olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. $CH_4$, $H_2$ veya CO gibi gazları yakıt ve indirgen olarak kullanan prosesler gaz kaynaklı direkt indirgeme; kömür veya kömür gazlaştırma ürünlerini yakıt ve indirgen olarak kullanan prosesler ise katı kaynaklı prosesler olarak adlandırılabilmektedir (Yörük ve Ort, 2007; Ma ve diğ., 2022). Literatürde ve mevcuttaki uygulamalarda kömür gazlaştırılması ile indirgenme ve karbürizasyon süreçleri gerçekleştirilmektedir. Fakat uygulamaların kok ve kömür ile sınırlı kaldığı (Ünal ve diğ., 2011; Abdul ve diğ., 2022) ve bu yönde doldurulması gereken boşluklar olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışması ile, atık materyallerden piroliz ile metan ve hidrojen açısından zengin gaz ürünler üretilmesi, üretilen ürünlerin enerji içeriklerinin belirlenmesi, döngüsel ekonomi kapsamında doğal kaynakların korunması ve sanayide kullanılabilir saflıkta metal geri dönüşümünün sağlanması amaçlanmıştır. Tez kapsamında piroliz prosesinde kullanılan atıklar, endüstri bünyesinde değerlendirilemeyen atıklardır. Bu atıkların değerlendirilmesi ile atık

yönetimi ve atık minimizasyonu tez çalışmasının doğrudan amaçları arasındadır. Tez çalışması kapsamında öncelikle piroliz prosesinde kullanılacak atık türlerinin belirlenmesi ve çalışmaların ilerlemesine katkı sağlaması amacıyla literatür araştırmaları yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda biyokütle olarak kağıt endüstrisi proses atıkları, ömrünü tamamlamış lastik ve plastik olarak yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polikarbonat (PC), etilen vinil asetat (EVA) olmak üzere 5 adet atık türü seçilmiştir. Belirlenen atıkların kullanılması ile gerçekleştirilen piroliz prosesi sonucu ve geri dönüşüm prosesleri sonunda elde edilen gaz ürünün karakterizasyonu belirlenmiştir. Gaz ürünün bileşiminde bulunan metan ve hidrojen, atıktan enerji ve metal geri dönüşümü kapsamında önem taşıyan gaz formlarındandır. Çalışma kapsamında enerji geri kazanımı incelendiği gibi metan ve hidrojen gazlarının atıktan üretilerek demir-çelik sektöründe üretim faaliyetleri sonucu yüksek miktarlarda oluşan tufal (demir oksit tabakası) atığından metalik demir geri dönüşümü de araştırılmıştır. Bu süreçlerde atık materyallerin kullanılması yaklaşımı ile atık yönetimi, atıktan enerji ve metal geri dönüşümü kapsamında literatüre önemli katkılar sağlanması hedeflenmiştir. Bu tez çalışması sonucunda ekonomide dışa bağımlılığın azaltılması, sürdürülebilir yaklaşımlarla çevresel sorunların azaltılması, atık yönetiminde geri kazanım süreçlerine katkıda bulunulması, endüstri içerisinde değerlendirilemeyen atıkların yönetimine bir çözüm sunulması, net sıfır emisyon ve sıfır atık hedeflerine destek olunması amaçlanmıştır.

# 2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

## 2.1. ATIK KAVRAMI

Atık, üretim ve tüketim faaliyetleri sonucu oluşan, insan ve çevre sağlığına zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesi sakıncalı olan, her türlü maddedir (Öngen, 2011). Başka bir ifadeyle, kullanım ömürlerini tamamlamış, insan faaliyetleri veya endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan malzemeler atık kavramını oluşturmaktadır. Evsel, endüstriyel, organik, inorganik, tehlikeli ve tehlikesiz atıklar gibi farklı örnekleri bulunmakta ve bu malzemelerin çeşitliliği kullanım amacına göre farklılık göstermektedir (Worrell ve diğ., 2017).

Atıklar, içerdikleri malzeme türlerine göre farklı kategorilere ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma, atıkların doğru bir şekilde yönetilmesi ve geri dönüşüm potansiyellerinin belirlenmesi açısından önem arz etmektedir (Pires ve diğ., 2020). Evsel atıklar, insani kullanım sonucu oluşan yapısında organik ve inorganik maddeler bulunduran atıklardır. Organik atıklar, bahçe atıkları, kağıt, karton gibi biyolojik olarak parçalanabilen ve doğal olarak çözünebilen maddeleri içeren atıklardır. Organik atıklar, biyolojik parçalama ve kompostlama yöntemleri ile geri dönüştürülerek yeniden kullanılmaktadır. İnorganik atıklar, plastik ve cam gibi organik olmayıp doğada uzun süre bozunmadan kalabilen malzemeleri içeren atıklardır. Bu atıklar geri dönüşüm proseslerinden geçirilerek yeni ürün üretiminde kullanılabilmektedir. Endüstriyel atıklar, endüstriyel proseslerden kaynaklanan atıklardır. Endüstriyel atıklar doğrudan prosesten çıkabileceği gibi yan ürün olarak da ortaya çıkabilmektedir. Tehlikeli atıklar, insan ve çevre sağlığına zararlı, patojenik, yanıcı ve parlayıcı özellikleri barındıran malzemeleri içermektedir. Tehlikeli kimyasal atıkların ambalaj ve proses atıkları gibi çeşitleri bulunmaktadır. Tıbbı atıklar, enfekte olmuş malzemeler ve ilaç atıkları gibi sağlık kuruluşları kaynaklı atıklardır. Bu atıklar insan ve çevre sağlığı açısından çok ciddi tehlikeler barındırmaktadır. İnşaat ve yıkım atıkları, inşaat ve yıkım faaliyetlerinden kaynaklanan büyük ölçüde ve hacimde olan atıklardır. Ağırlıklı olarak geri dönüştürülmekte olan bu atıklar inşaat malzemeleri üretiminde yeniden kullanılmaktadır. Atıkların etkin bir şekilde yönetilmesinde, atık sınıflandırması ve kaynaklarının belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir (Pires ve diğ., 2020).

Atık sorunu, günümüzde çevresel ve sosyal boyutlarıyla önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Atıkların doğru yönetilmemesi çevresel kirlilik, kaynak israfı ve sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Hoornweg ve Bhada-Tata, 2012). Artan nüfus, kentleşme ve tüketim alışkanlıklarındaki değişimler, atık miktarlarının hızla artmasına neden olmaktadır. Dünya çapında, her yıl milyarlarca ton atık üretilmekte ve bu atıkların yönetimi giderek daha zor hale gelmektedir. Sürdürülebilir bir dünya için atık yönetimi stratejilerinin tam ve eksiksiz uygulanması, teknik bilimlerin politikalar ile desteklenmesi önemli bir adım olarak öne çıkmaktadır (Geyer ve diğ., 2017).

Atık yönetimi çevre, çevre mühendisliği ve çevre bilimlerinin odak noktasıdır. Bu disiplinler atıkların oluşması ile başlayıp, toplanması, taşınması, işlenmesi ve bertaraf edilmesi süreçlerini bütünsel olarak incelemektedir (Meskers ve diğ., 2023). Atık hiyerarşisi çerçevesinde değerlendirilen atık yönetimi süreçleri, atığın önlenmesini ve kaynağında azaltılmasını hedeflemektedir. Atığın kaynağında azaltılması, kimyasal ve biyolojik özelliğine göre ayrılması, toplanması, ara veya geçici depolanması, taşınması, geri kazanılması ve uzaklaştırma işlemleri sonrası kontrolü gibi işlemler sürdürülebilir atık yönetimi kapsamında yer alan alternatifler arasındadır (Öngen, 2011). Geri dönüşüm, yeniden kullanma ve enerji geri kazanımı alternatifleri değerlendirildikten sonra bertaraf seçeneği ile atıkların çevresel etkileri minimize edilmeye çalışılmaktadır (Pichtel,2005).

Lastik-plastik atık sorunu, çağımızın önemli çevresel ve ekonomik zorluklarından biridir. Bu atıkların yoğun üretimi, kullanımı ve imhası, çevresel kirlilik, doğal kaynakların tükenmesi ve atık yönetimi sorunlarını beraberinde getirmektedir (Soylak & Kılıç, 2019). Lastik atıkların büyük bir kısmı araç lastikleri olarak kullanılmakta ve kullanımdan sonra atık olarak ortaya çıkmaktadır. Farklı endüstri proseslerinde kullanılan plastikler ise kullanım amacına hizmet edemez hale gelmeleri ile plastik atık olarak karşımıza çıkmaktadır (Geyer ve diğ., 2017). Lastik atıklarının çevreye olan olumsuz etkileri oldukça çeşitlidir. Özellikle atık depolama sahalarında veya doğal ortamlarda bırakılan lastik ve plastik atıklar, yıllarca bozunmadan kalabilmekte ve çevre kirliliğine neden olabilmektedir. Ayrıca, yanma veya termal işlem gibi atık imha yöntemleriyle atılan lastikler, hava kirliliğine ve sera gazı emisyonlarına katkıda bulunabilmektedir (Lundie ve diğ., 2020). Lastik ve plastik atıklarının sürdürülebilir yönetimi ve sıfır atık yaklaşımı ile değerlendirilmesi, kaynağında azaltılması ve yeniden kullanıma teşvik edilmesi, geri dönüşümü ve enerji eldesi ile döngüsel ekonomi içinde yeniden

değerlendirilmesi, lastik-plastik atık sorununun çözümünde önemli bir rol oynamaktadır (Spani, 2020).

### 2.1.1. Sürdürülebilir Atık Yönetimi ve Sıfır Atık Yaklaşımı

Atıkların çevresel etkilerinin azaltılması ve kaynakların daha verimli kullanılmasını temel hedef olarak belirleyen sıfır atık yaklaşımı ve sürdürülebilir atık yönetimi her geçen gün daha da önem kazanmaktadır (Zaman ve diğ., 2020). Atıkların toplanması süreci ile başlayan sürdürülebilir atık yönetimi atıkların taşınması işlenmesi ve bertaraf edilmesi sürecinin tamamında sosyal, ekonomik ve çevresel açıdan tüm sürecin etkin ve verimli yürütülmesini sağlamaktadır. Sürdürülebilir atık yönetimi, sürecin kolay yürütülebilmesi için bir hiyerarşi içerisinde ele almaktadır (Singh ve Pandey, 2019). Günümüz şartlarında Sürdürülebilir Atık Yönetimi için 6 ana strateji uygulanmaktadır. Bu stratejiler birbirlerinden bağımsız olmayıp bir öncelik sırasına göre uygulanmaları gerekmektedir. Örneğin Şekil 2.1'de yeniden kullanım ile ilgili pratik olarak uygulanabilecek her türlü alternatifler hayata geçirildikten sonra geri dönüşüm basamağı uygulanmalıdır (Mısır ve Arıkan, 2022).




**Şekil 2.1:** Atık Yönetimi Hiyerarşisi (Mısır ve Arıkan, 2022).

Şekil 2.1'de, Önleme, atık oluşmadan önce tedbirler almak, atığın direkt kaynağında oluşmasının engellemesini sağlayarak ürünlerin yeniden kullanılması ve ömürlerinin uzatılmasını içeren bütünsel bir yaklaşımı ifade etmektedir. Atık miktarının en aza indirilmesi ve hatta hiç atık oluşmaması, atık hiyerarşisinin öncelikli hedeflerindendir. Bu nedenle, üretim aşamasında atıkların önlenmesi ve atık miktarının ve tehlike düzeyinin azaltılması öncelik taşımaktadır. Yeniden kullanım, herhangi bir ürünün tasarlanması aşamasında atık ürünün kullanılmasıdır. Geri Dönüşüm, atıkların işlenerek farklı kullanım amacıyla malzeme, ürün veya maddelere dönüştürülme işlemini ifade etmektedir. Enerji geri kazanımı, atıklardan fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yakıt, ısı ve elektrik gibi enerji elde etmek amacıyla uygulanan geri kazanım süreçleridir. Hiyerarşinin en alt kısmında ise geri kazanım olasılığı olmayan atıkların güvenli bir şekilde bertaraf edilmesi bulunmaktadır. Bertaraf, geri dönüşüm ve geri kazanım imkanı olmayan atıkların, çevre ve insan sağlığına etki etmeyecek şekilde belirlenen bazı yöntemlerle depolanması, dönüştürülmesi veya ortadan kaldırılması işlemini ifade etmektedir (Sarıhan ve Çakır, 2023).

Sürdürülebilir atık yönetimi, atıkların çevresel etkilerini azaltmanın yanı sıra, kaynakların daha verimli kullanılmasını ve ekonomik olarak değerlendirilmesini de sağlar. Geri dönüşüm ve yeniden kullanım gibi stratejiler, atıkların kaynak döngüsü içinde tekrar kullanılmasını sağlayarak doğal kaynakların tükenmesini önlemekte ve enerji tasarrufu sağlamaktadır (Mısır ve Arıkan, 2022). Sıfır atık yaklaşımı, atıkların tamamen ortadan kaldırılması ve kaynakların döngüsel olarak kullanılması hedefine dayalı bir stratejidir. Bu yaklaşım, atıkların oluşumunu kaynağında en aza indirmeyi ve geri dönüşüm ve yeniden kullanım yoluyla atık oluşumunu önlemeyi amaçlamaktadır (Mavuk ve diğ., 2021). Sıfır atık yaklaşımı, tüm toplum kesimlerinin katılımını gerektirmekte ve sadece atıkların azaltılmasıyla ilgili değil, aynı zamanda atık yönetimi süreçlerinin yeniden düşünülmesiyle ilgilenmektedir. Bu yaklaşım, kaynakların döngüsel olarak kullanılması ve atıkların tamamen ortadan kaldırılması için işletmeler, hükümetler ve bireyler arasında iş birliğini teşvik etmektedir (Mısır ve Arıkan, 2022). Döngüsel ekonomi, kaynak kullanımının optimize edilmesi ve atık miktarının en aza indirilmesi amacıyla tasarlanmış bir ekonomik modeldir. Bu modelde, ürünlerin üretiminden kullanım sürecine ve atık oluşumuna kadar olan süreçlerde, kaynaklar mümkün olduğunca yeniden kullanılmakta, geri dönüştürülmekte ve tekrar kullanılmaktadır (Spani, 2020).

Avrupa Birliği (AB), 2018 yılında döngüsel ekonomi alanında yaptığı çalışmalarla atık yönetimi politikalarını güncellemiş ve yeni hedefler belirlemiştir. Avrupa Komisyonu tarafından yayımlanan Düzenli Depolama Direktifi'nde yapılan değişiklikle, 2035 yılına kadar düzenli depolama sahalarında bertaraf edilecek atık miktarının toplam atığın en fazla %10'u olabileceği belirtilmiştir. Bu hedef, atıkların %90'ının geri dönüştürülmesi veya yeniden değerlendirilmesi gerekliliğini vurgulayarak atık azaltma ve önleme çabalarını teşvik etmektedir. Atık Çerçeve Direktifi'nde yapılan revizyonlarla, kentsel (belediye) katı atıkların yeniden kullanım ve geri dönüşümü için belirlenen hedefler netleştirilmiştir. 2025 yılına kadar %55, 2030'a kadar %60 ve 2035'e kadar ise %65 oranında geri dönüşüm hedeflenmektedir. Ambalaj ve Ambalaj Atıkları Direktifi'ne göre, ambalaj atıklarının geri dönüşümü için yeni hedefler belirlenmiştir. 2025 yılı sonuna kadar %65, 2030 yılı sonuna kadar ise %70 oranında geri dönüşüm hedeflenmektedir. Ayrıca, plastik poşet kullanımının azaltılmasına yönelik önlemler alınmıştır, bu kapsamda yıllık kişi başına kullanılan plastik poşetin 2025 yılı sonuna kadar 40 adedi aşmaması hedeflenmektedir. Avrupa Komisyonu, tek kullanımlık plastik kullanımının azaltılmasına büyük önem vermektedir ve bu doğrultuda Bazı Plastik Ürünlerin Çevre Üzerindeki Etkisinin Azaltılması Direktifi'ni 2019 yılında yayımlamıştır. Bu direktife göre, PET şişe üretiminde 2025 yılına kadar en az %25, 2030 yılına kadar en az %30 oranında geri dönüştürülmüş plastik kullanılması gerekmektedir. Ayrıca, üç litreye kadar olan içecek ambalajlarının 2025 yılına kadar %77, 2029 yılına kadar ise %90 oranında ayrı toplanması hedeflenmektedir. Bu hedefe, depozito iade sistemi ve/veya genişletilmiş üretici sorumluluğunda kurulacak bir sistemle ulaşılması öngörülmektedir. Aynı direktifte, tek kullanımlık plastiklerin (tabak, bardak, çatal, kaşık, bıçak, karıştırıcı, pipet, kulak çöpü vb.) piyasaya arzına yönelik kısıtlamalar da bulunmaktadır (Mısır ve Arıkan, 2022).

Türkiye'de atık azaltma, geri dönüşüm ve enerji geri kazanımı gibi yöntemlerle atıkların mümkün olduğunca en aza indirilmesini hedefleyen Sıfır Atık Projesi, 2017 yılı Eylül ayında başlatılmıştır. Sıfır Atık Yönetimi ve Depozito İade Sistemi, 2018 yılı aralık ayında 2872 sayılı Çevre Kanunu'nda yer almıştır. Bu proje kapsamında, kurulan sistemlerin sürdürülebilirliği için verimliliğin kontrol altında tutulması, bilinçlendirme çalışmalarının düzenli olarak tekrarlanması ve denetimlerin yapılması gerekmektedir. Projeye başlanmasından 2021 yılı Eylül ayına kadar, 1,5 milyon ailenin bir aylık enerji tüketimine eşdeğer enerji tasarrufu sağlanmış ve yaklaşık 24,2 milyon ton atık ekonomiye kazandırılmıştır. Bu sayede 356 milyon kWh enerji ve 437 milyon metreküp su tasarrufu elde edilmiş, 3 milyon ton sera gazı salınımı

engellenmiş ve 265 milyon ağaç korunmuştur. Sıfır Atık yönetimine daha etkin katılım sağlamak amacıyla, 2022 yılından itibaren yerel yönetimlerde sıfır atık müdürlüklerinin kurulması zorunlu hale getirilmiştir. Plastik kullanımının azaltılması amacıyla, 2019 yılı ocak ayında alışveriş poşetlerinin ücretlendirilmesi uygulaması başlatılmıştır. Bu sayede, 2020 yılında plastik poşet kullanımında %75 azalma sağlanmış ve 8.300 ton daha az sera gazı salınmış, 3 milyon MWh (megawattsaat) enerji tasarrufu elde edilmiş, 1,8 milyon varil petrol kullanımı azaltılmıştır. Deniz ve kıyıların korunması ve gelecek nesillere temiz bir çevre bırakılması amacıyla, 2019 yılı haziran ayında Sıfır Atık Mavi Projesi başlatılmıştır. Şekil 2.2 'de gösterilen sıfır atık yönetimi, atık üretimini azaltan ve kaynak verimliliğini en üst düzeye çıkaran eylemlere öncelik vererek atığı en aza indirmek için tasarlanmış bir çerçevedir (Singh ve Hussain, 2021). Bu kapsamda, 2019 yılı temmuz ayında yayımlanan Sıfır Atık Yönetmeliği, atık yönetimi süreçlerinde çevre ve insan sağlığının korunmasını amaçlayan sıfır atık yönetim sistemini kurmayı hedeflemiştir. Yönetmelik, mahalli idareler, bina ve yerleşkeler için sıfır atık yönetim sistemine geçiş tarihlerini belirtmektedir. Yönetmelik, 2021 yılı ekim ayında revize edilmiş olup, kaynağında ayrı toplanan atıkların geri kazanıma veya bertarafa gönderilmesini sağlayacak atık getirme merkezlerinin oluşturulmasını vurgulamaktadır. Ayrıca, zincir marketler ve 400 $m^2$ üzerindeki satış noktaları için atık ayrıştırma noktalarının oluşturulması gerekliliği getirilmiştir (Mısır ve Arıkan, 2022).




**Şekil 2.2:** Sıfır Atık Yönetimi Hiyerarşisi (Zero Waste, 2022).

### 2.1.2. Atıktan Enerji Kazanımı

Artan enerji maliyetleri ve atık miktarları, enerji ihtiyacının sürdürülebilir çözümlerle karşılanması ihtiyacını artırmaktadır. Bu amaç için atıkların yeniden kullanılması ve enerjiye dönüştürülmesi ile enerji eldesinin önemini artırmaktadır (Thomas ve diğ., 2020). Atıktan enerji kazanımı çalışmaları ile atıkların yol açmış olduğu en önemli sorun olan alan kullanımı da azalmaktadır. Söz konusu alanların çevresel ve ekonomik etkilerinin de atıktan enerji eldesi ile pozitif yönde değişmesine neden olmaktadır (Arena ve Di Gregorio, 2016). Atıktan enerji kazanımı çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmekte ve genellikle biyokütle, biyogaz, atık yakma ve jeotermal gibi kaynaklardan faydalanılmaktadır. Bu süreçler hem çevresel hem de ekonomik faydalar sağlamaktadır. Atıktan enerji kazanımının faydaları bu alanda yapılan araştırma ve çalışmaları da artırmaktadır (Thomas ve diğ., 2020). Atıktan enerji kazanımının çevresel etkileri arasında sera gazı emisyonlarının azaltılması ve küresel ısınmaya pozitif katkı sağlaması gibi etkileri de mevcuttur. Bir diğer önemli katkısı ise yenilenebilir enerji kaynağı olarak enerji kaynaklarına alternatif oluşturmasıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji eldesinde kullanılması ile ekonomik fayda sağlanabilmektedir. Ancak, enerji eldesinde kullanılan kaynakların işlem esnasında oluşturabileceği çevresel etkiler de mevcuttur. Sürecin sağlıklı değerlendirilebilmesi açısından, bu husus, atıktan enerji eldesinde mutlaka üzerinde durulması, izlenmesi ve takip edilmesi gereken önemli bir konudur (Arena ve Di Gregorio, 2016).

Literatürde atıktan enerji kazanımı için kullanılan yöntemlerinden bazıları şunlardır:

Termal İşlemler: Atıkların yakılması, pirolizi ve gazlaştırılması, atıktan enerji eldesinde kullanılan en yaygın yöntemlerdendir. Atıkların yakılması ile oluşan gazlar, buhar ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Atıkların enerji eldesinde kullanılması atık depolama tesislerinin alan kullanımını azaltmaktadır. Enerji eldesi, kullanılacak atıkların güvenli ve etkin bertarafını sağlamaktadır. Piroliz prosesi, yüksek sıcaklık altında organik atıkların oksijensiz olarak termal parçalanması sürecidir. Piroliz ile sıvı, gaz ve katı ürün eldesi sağlanmaktadır. Elde edilen ürünler enerji eldesi ve farklı birçok proseste kullanılabilmektedir. Gazlaştırma işlemi ile yüksek basınç ve termal koşullar altında, kısıtlı oksijen şartlarında, atıkların sentez gazlarına ve diğer ürünlere dönüştürülmesi ile enerji elde edilmektedir (Al-Salem ve diğ., 2020; Arena & Di Gregorio, 2016).

Biyo-metanizasyon: Biyolojik olarak parçalanabilen organik atıklardan, metan gazı elde edilmesi ile enerji üretimi olarak tanımlanmaktadır. Biyogaz veya metanojen olarak adlandırılan bu yöntem daha çok biyokütle tesislerinde tercih edilmektedir. Biyokütleden enerji eldesi yenilenebilir enerji türüne bir örnektir. Biyogaz üretiminde atıklar mikroorganizmalar tarafından parçalanarak metan üretimi gerçekleştirilir. Elde edilen gazların yakılması ile enerji elde edilirken biyokütlenin çevresel etkileri de minimize edilmektedir. Biyokütleden enerji eldesi sera gazı etkisini azaltırken iklim değişikliği ile önemli ölçüde fayda sağlamaktadır (Jones ve Maalouf, 2019; Smith ve diğ., 2018)

Atıktan enerji üretimi ile;

- Atık depolama sahalarının alan kullanımı azaltılmakta,
- Enerji eldesinde fosil yakıtlara alternatif enerji kaynağı oluşturmakta,
- İklim değişikliği ve sera gazı etkileri azaltılmakta,
- Kazan-Kazan ilkesi ile ekonomik faydalar sağlanmakta,
- Sürdürülebilir bir gelecek için umut vaat etmektedir (Arena & Di Gregorio, 2016 ; Thomas ve diğ. 2020).

ABD'de atık yönetimi; düzenli depolama, geri dönüşüm, atıktan enerji elde edilmesi gibi yöntemler ile yapılmaktadır. Özellikle California'da bulunan birçok büyük işletme ve 1.200'den fazla belediyeye ait düzenli depolama sahaları, atıkların yönetiminde önemli bir rol oynamaktadır. Geri dönüşüm oranı yüzde 30'un biraz üzerinde olup 2020 yılı itibarıyla üretilen yaklaşık yıllık 300 milyon ton belediye katı atığının çoğu düzenli depolama sistemlerine gönderilmektedir. ABD'de 2018 yılında oluşan yaklaşık 292,4 milyon ton/yıl atığın yaklaşık %50'si (146,2 milyon ton/yıl) düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmiş, %23,63'ünün (69,1 milyon ton/yıl) geri dönüştürülmüş, %11,97'sinden (35 milyon ton/yıl) enerji geri kazanımı sağlanmış, %8,55'i (25 milyon ton/yıl) kompostlaştırılmış ve %5,85'i ise (17,1 milyon ton/yıl) farklı yöntemlerle bertaraf edilmiştir. Çin'deki atık yönetim sistemi ile atıkların %50'sinden fazlası düzenli depolama alanına gönderilmektedir. Çin'de atık depolama alanları için artan alan ihtiyacı nedeniyle elektrik üretmek için yakma sistemi de kullanılmaya başlanmıştır. 2010 yılından bu yana artarak devam eden atıktan yenilenebilir enerji elde edilmesi faaliyetleri sonucunda bu tesislerin kapasitesi 2019 yılı itibarıyla 6 GW'ın (gigawatt)

üzerine çıkmıştır. 2018'de atıklarından üretilen enerji miktarı ise yaklaşık 23 GWh (gigawattsaat) 'dir. AB ülkelerinde 2020 yılı itibarıyla 30.308 adet geri dönüşüm tesisi, 5.076 adet düzenli depolama tesisleri, 3.347 adet ile enerji geri kazanım tesisleri ve 670 adet yakma tesisleri yer almaktadır. Geri dönüşüm tesisi sayısında Almanya 8.433 ile ilk sırada, Fransa ise 1.391 adet düzenli depolama tesisi sayısı ile ilk sırada bulunmaktadır. Almanya 883 adet enerji geri kazanım tesisi ile ilk sırada, Yunanistan da 132 adet yakma tesisi ile ilk sırada bulunmaktadır. Dünya genelinde atıktan enerji kazanımı oldukça yaygınlaşmıştır ve yaklaşık 2500 tane atık yakma tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerde yılda yaklaşık 420 milyon ton atığın bertaraf edildiği bilinmektedir. 2020 yılında yıllık 35 milyon ton bertaraf kapasitesine sahip 100'den fazla atık yakma tesisi kurulmuştur (Benli ve Altıntaş, 2022).

Türkiye'de ise sadece bir adet atık yakma ve enerji geri kazanım tesisi İstanbul ilinde bulunmaktadır. Bu tesiste günlük 3000 ton, yıllık 1 milyon ton atık yakılarak bertaraf edilmekte ve elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bunun yanında, tüm Türkiye genelinde atıktan enerji elde etme potansiyelinin araştırıldığı ve Türkiye'deki evsel katı atıkların %50'sinin enerji kazanımı için yakılması varsayımı ile senelik 122 milyon dolarlık bir ekonomik kazanım olacağının hesaplandığı çalışmalar mevcuttur (Öztürk ve diğ. 2023).

## 2.2. ENERJİ KAYNAKLARI

Enerji, insanların günlük yaşantısında, üretim faaliyetlerinde, ulaşım faaliyetlerinde ve daha birçok alanda ihtiyaç duyulan en temel gereksinimdir. Sanayi ve teknolojik gelişmelerin, ekonomik kalkınmanın ve yaşam kalitesinin yükseltilebilmesi için en kritik araç enerji olarak öne çıkmaktadır. Bu derece öneme sahip bir unsurun, maliyeti ise ülke ekonomisinde önemli bir paya sahip olabilmektedir. Söz konusu maliyet en temelde insan yaşantısı üzerindeki gelişmelerden, en geneldeki uluslararası rekabete kadar birçok alanda doğrudan etkili olmaktadır. Enerji maliyetinin belirlenmesinde, enerji kaynağı büyük bir rol oynamaktadır. Enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanılabilmektedir. Fosil yakıtlardaki kaynak miktarına bağlılık sonucu oluşan fiyat dalgalanmaları enerji maliyetinde belirleyici faktör olmaktadır. Petrol, kömür ve doğalgaz gibi en bilinen fosil yakıtlar enerji eldesinde kullanılan en bilindik enerji kaynaklarıdır. Söz konusu kaynaklarda yaşanan arz talep ilişkisi enerji maliyetlerini dalgalandırmakta ve artırmaktadır. Fosil yakıtlarda yaşanan fiyat dalgalanmaları ve fosil yakıtlardan enerji elde edilirken çevre ve insan sağlığına etki eden sorunlar enerji eldesinde alternatif enerji kaynağı arayışını hızlandırmıştır. Enerji eldesinde

kullanılan güneş, rüzgar gibi yenilenebilir kaynaklar, bu kaynaklar ile enerji eldesi için yapılan teknolojik ar-ge çalışmaları ile verimliliğini her geçen gün artırmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan enerji eldesi hem maliyetinin düşük olması hem de çevresel sorunların fosil yakıtlara oranla daha az ortaya çıkması sürdürülebilir enerji eldesi için çok önemli avantaj sağlamaktadır. Dünya ülkeleri tarafından yenilenebilir kaynaklardan enerji eldesini teşvik edecek yasal düzenlemeler ve bu alanda sağlanan maddi teşvikler enerji sistemlerinde sürdürülebilirliği teşvik etmektedir (International Energy Agency, 2023).

Enerji üretim sistemlerinin çevresel etkileri ile iklim değişikliği üzerindeki etkileri günümüz toplumları tarafından endişe içerisinde takip edilmektedir. Fosil yakıtlardan enerji eldesinde atmosfere salınan sera gazları ile iklim değişikliği hızlandırılmaktadır. Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan $CO_2$ gazının atmosfere yayılması ile iklim değişikliği üzerine olan etkisi örneklendirilebilir. Fosil yakıtların iklim değişikliği üzerinde olumsuz etkilerinin bilinirliği arttıkça yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim de artmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan enerji edesi sırasında fosil yakıtlara oranla çok daha düşük sera gazları oluşumu söz konusudur. Güneş panelleri ile enerji üretimi yapılırken $CO_2$ gazı salınımının olmaması verilebilecek en önemli örnektir. Yenilenebilir kaynaklardan enerji eldesi üzerine araştırma ihtiyacının olması, teknolojik gelişmelere bağlı ilk kurulum maliyetlerinin ve işletme maliyetlerinin yüksek olması, dünya devletlerini bu alanda ekonomik ve politik yasa ve teşvik uygulamalarını artırmaya itmektedir. Sürdürülebilir bir enerji döngüsü için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı çok kritik öneme sahiptir.

### 2.2.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

#### *2.2.1.1. Kömür*

Kömür, fosil yakıtların en bilinen ve uzun süredir kullanılan türlerinden biridir. Kömür; karbon, hidrojen, kükürt ve azot bileşiminden oluşan bir elementtir. Genelde elektrik üretiminde kullanılan kömür, yeraltı maden ocaklarından çıkarılmaktadır. Kömür madenciliğinin yeraltı suları, toprak erozyonu ve su kirliliği etkilerinin yanında kömürün yakılması sonucu oluşan gazların da sera gazı etkisinin oldukça fazla olduğu bilinmektedir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).



**Şekil 2.3:** Kömür (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Uluslara Arası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre, dünya çapında 1.139 milyar metrik tonluk rezervi ile kömür, en çok rezerve sahip fosil yakıttır. Çin ve Hindistan gibi büyük ekonomilerde oldukça fazla bulunan kömür, Avrupa ve Amerika kıtasında da büyük rezervlere sahiptir. Antrasit, linyit ve taşkömürü gibi kaliteli kömür rezervleri bulunmaktadır. IEA'ya göre dünya genelinde %39 linyit, %38 taşkömürü ve %23 antrasit kömüründen oluşan kömür rezervleri kömürün farklı kullanım alanlarının oluşmasını sağlamaktadır. En yaygın kullanım alanı enerji üretimi olarak öne çıkmaktadır. Kömürden üretilen elektriğin tüketiminde %40 'lık paya sahip Çin'i, diğer gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler takip etmektedir. Artan teknolojik gelişmelerin oluşturduğu enerji ihtiyacının karşılanması için kömür kullanımı her geçen gün artmaktadır. IEA verilerine göre 2021 yılında dünya geneli kömür tüketimi 7,5 milyar tonu geçmiştir. Artan kömür kullanımı sonucunda oluşan sera gazlarının iklim değişikliği üzerindeki olumsuz etkileri de endişe verici boyuta ulaşmaktadır (International Energy Agency, 2022).

Türkiye de 19,32 milyar ton linyit ve 1,52 milyar ton taş kömürüyle toplam 20,84 milyar ton kömür rezervi bulunmaktadır. 2022 yılında Türkiye'de toplam kömür üretimi ise 105,7 milyon ton olarak gerçekleşmiş ve ağırlıklı olarak enerji üretiminde kullanılan kömüre dayalı santrallerden toplam 112.815,81 GWs elektrik üretimi sağlanmıştır. 2024 yılı şubat ayı sonu itibari ile Türkiye'nin kurulu gücü 107,6 GW'a ulaşmış ve bu kurulu gücün %20,3'ünü kömür oluşturmaktadır (Yeşilova, 2024; T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

### *2.2.1.2. Petrol*

Organik maddelerin çok uzun süren jeolojik etkilerle dönüşüme uğraması sonrası oluşan fosil yakıt türüdür. Yeraltı petrol kuyularından çıkarılan ham petrol rafine edilerek benzin, dizel vb. gibi yakıt türlerine dönüştürülerek kullanılmaktadır. Petrolün çıkarılması, taşınması ve dönüştürülmesi esnasında yaşanabilecek sızıntılar çevre ve su kirliliğine neden olmaktadır **(**T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024**).**



**Şekil 2.4:** Petrol (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Dünya petrol rezervleri çok geniş alanlara yayılmıştır. Suudi Arabistan sahip olduğu petrol rezervi ile ön plana çıkan Orta Doğu ülkesidir. Gelişmiş devletlerden Rusya, Kanada, ABD ve İran ise diğer önemli petrol üreticileri konumundadır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) verilerine göre, dünya çapında toplam 1.727 milyar varil petrol rezervi bulunmaktadır. Petrol rezervlerini kalite ve erişilebilirlik belirlemektedir. Rafine edilebilir olması petrolü, hafif ve tatlı, ağır ve asitli olarak ayrıştırmaktadır. Farklı türlere sahip petrolün çok geniş kullanım alanına sahip olması, arz-talep dengesi ve piyasa koşulları dikkate alındığında birçok gelişmekte olan ülkede petrolün yüksek fiyatlara ulaşmasına neden olmaktadır. Kullanım alanlarının çok çeşitli olmasından kaynaklı, petrolün yanması sonrasında oluşan sera gazları küresel ısınma ve iklim değişikliğine direkt etki etmektedir. Bu olumsuzluğunun yanında petrol kullanımı her geçen gün hızla artmaktadır. IEA'nın verilerine göre, 2021 yılında dünya genelinde günlük petrol tüketimi 100 milyon varilin üzerinde gerçekleşmiştir (International Energy Agency, 2022).

Türkiye’de 2022 yılında 3,58 milyon ton ham petrol üretimi ve 33,49 milyon ton ham petrol ithalatı yapılmıştır. Türkiye’nin petrol rezervi 2022 itibarıyla yaklaşık 70 milyon tondur. Teknolojik ilerleme ve artan sondajlarla önümüzdeki yıllarda yerli petrolün kullanımının artması beklenmektedir **(**T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024**).**

### *2.2.1.3. Doğalgaz*

Doğalgaz, genellikle petrol ve kömür yataklarının yanında bulunan bir hidrokarbon gazıdır. Doğalgaz renksiz ve kokusuzdur. Gaz formunda bulunan doğalgaz, ağırlıklı olarak enerji eldesinde, endüstriyel tesislerde ve ısında da kullanılmaktadır **(**T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024**).**



**Şekil 2.5:** Doğalgaz (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Dünya genelinde oldukça geniş rezerve sahip olan doğalgaz, Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) verilerine göre, dünya çapında 2021 yılında rezervlerinin toplamı 208 trilyon metreküp olarak tahmin edilmektedir. Doğalgaz enerji eldesinin yanında birçok farklı amaç için kullanılmaktadır. Ağırlıklı elektrik üretiminde kullanılan doğalgazın IEA'nın verilerine göre, 2021 yılında dünya genelinde tüketimi 4,128 milyar metreküp olarak kayıtlara geçmiştir (International Energy Agency, 2022).

Türkiye'de 2022 yılında 408 milyon $m^3$ doğal gaz üretimi ve 54,6 milyar $m^3$ doğal gaz ithalatı yapılmıştır. Türkiye'nin doğalgaz rezervi 2022 itibarıyla yaklaşık 544 milyar $m^3$ olduğu bilinmektedir. Karadeniz'de keşfedilen Sakarya sahasının geliştirilmesiyle doğalgaz rezervinin ve yerli gaz kullanımının artması beklenmektedir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024**).**

### *2.2.1.3. Nükleer Enerji*

Nükleer enerji atom çekirdeğinden elde edilen enerji türüdür. Atom çekirdeğinin bölünmesi veya birleşmesi yolu ile nükleer reaktörlerde enerji elde edilmektedir. Elde edilen enerji miktarı çok büyük oranlardadır. Diğer fosil yakıtlara kıyasla nükleer enerji daha temiz bir enerji kaynağıdır. Yanma esnasında sera gazı oluşturmaması diğer fosil yakıtlara göre daha temiz bir enerji kaynağı olmasını sağlamaktadır. Nükleer enerjinin en önemli dezavantajları arasında nükleer kazaların ve nükleer atıkların oluşturacağı ağır çevre tahribatları bulunmaktadır. Bunun

yanında, nükleer silahlanma da bir diğer dezavantajı olarak öne çıkmaktadır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024**).**



**Şekil 2.6:** Nükleer enerji santrali **(**T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Dünya genelinde nükleer enerji rezervleri uranyum ve plütonyum gibi radyoaktif elementlerin konumuna göre şekillenmektedir. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın (IAEA) verilerine göre, dünya çapında 2022 itibarıyla toplam uranyum rezervleri yaklaşık 7 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Ağırlıklı olarak enerji üretiminde kullanılan nükleer enerji, dünya genelinde 2021 yılı itibariyle yaklaşık 2,553 terawatt-saat (TWh) enerji üretiminde kullanılmıştır (IAEA, 2022). Temmuz 2023 itibariyle, 31 ülkede 410 nükleer reaktör işletmede ve çalışır durumda iken 17 ülkede 57 adet nükleer reaktör de inşa halindedir. Nükleer santrallerde üretilen elektrik dünya elektrik arzının yaklaşık %10'una karşılık geldiği bilinmektedir. Ülke bazında incelendiğinde Fransa elektrik talebinin %63'ünü, Slovakya %59'unu, Macaristan yaklaşık %47'sini, Belçika yaklaşık %46'sını, Güney Kore %30'unu ve ABD %18'ini nükleer enerji santrallerinden karşılamaktadır. İnşa halindeki nükleer reaktörlerin 21'i Çin'de, 8'i Hindistan'da, 4'ü Türkiye'de, 3'ü Rusya'da, 3'ü Güney Kore'de bulunmakla birlikte Birleşik Arap Emirlikleri, ABD ve Fransa'da da 1'er adet nükleer reaktör inşa halindedir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024**).**

### 2.2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, doğal süreçlerle rezervini sürekli yenileyen ve tükenmeyen enerji kaynaklarını ifade etmektedir. Güneş, rüzgar, biyokütle, hidroelektrik ve jeotermal enerji en bilinen yenilenebilir enerji kaynaklarına örnektir. Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara oranla çok daha temiz ve çevre dostu olması ve aynı zamanda sürdürülebilir olması ile iyi bir alternatif enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Fosil yakıtların çevresel etkileri, iklim değişikliği ve sera gazı etkileri nedeni ile dünya çapında yenilenebilir enerji kaynağı arayışı ve kullanımı hız kazanmıştır. En hızlı gelişmekte ve yaygınlaşmakta olan yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi öne çıkmaktadır. 2021 yılı itibariyle güneş enerjisi kurulu güç kapasitesi 933 GW (gigawatt) seviyesine ulaşmıştır. Rüzgar enerjisi de benzer bir büyüme göstererek 743 GW seviyesine ulaşmıştır (International Energy Agency, 2022).

Türkiye, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidroelektrik enerji ve jeotermal enerji gibi geniş yenilenebilir enerji potansiyeline sahiptir. Küresel ısınma ve iklim değişikliğinin etkilerinin her geçen gün artarak hissedilmesi üzerine Türkiye'de yenilebilir kaynaklardan enerji üretimi yasal mevzuatlar ve maddi teşviklerle desteklenmeye başlanmıştır. Türkiye 'de yenilenebilir enerji kaynaklarının (hidrolik dahil) 2022 yılı sonu itibarıyla toplam lisanslı kurulu güç içerisindeki payı %50,28 iken, 2023 yılında bu değer %50,87 'ye ulaşmıştır. Özellikle hidroelektrik ve rüzgar enerjisi projelerindeki büyümeler, Türkiye'nin yenilenebilir enerji sektöründeki büyümesine katkıda bulunmaktadır (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2024; T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

#### *2.2.2.1. Güneş Enerjisi*

Güneş enerjisi, ışığın ve ısının elektrik enerjisine dönüştürüldüğü enerji türüdür. Güneş panelleri yardımı ile sağlanan dönüşüm temiz, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji eldesi ile güneş enerjisini yenilebilir enerji alanında ön plana çıkartmaktadır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).



**Şekil 2.7:** Güneş enerjisi paneli (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre 2021 yılında dünya genelinde güneş enerjisi kurulu güç kapasitesi toplamda 933 GW seviyesine ulaşmıştır. Özellikle büyük ekonomilerde güneş enerjisi kullanımı hızla artmaktadır. Çin, dünya genelindeki güneş enerjisi ile yenilenebilir enerji alanındaki lider konumunu sürdürmektedir (International Energy Agency, 2022).

Türkiye, güneş enerjisi potansiyeli yüksek bir ülkedir ve son yıllarda artan maddi teşvikler ile önemli gelişmeler kaydetmektedir. 2022 yıl sonu itibariyle Türkiye'deki güneş enerjisi kurulu güç kapasitesi 9,4 GW, 2023 yıl sonu itibariyle ise yaklaşık 14 GW seviyesine ulaşmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve enerji arzının güvenliğinin artırılması amacıyla çeşitli politika önlemleri ve yatırımlar uygulanmaktadır (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2024).

#### *2.2.2.2. Rüzgar Enerjisi*

Rüzgar enerjisi, rüzgarın kinetik enerjisinin mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilen temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Rüzgar türbinleri, rüzgarın dönüştürülmesi işlemini gerçekleştirmekte ve elektrik enerjisi üretmektedir.



**Şekil 2.8:** Rüzgar Türbinleri (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Dünya genelinde rüzgar enerjisi kullanımı hızla artmaktadır. 2021 yılında dünya genelinde rüzgar enerjisi kurulu güç kapasitesi 743 GW iken 2022 yılında artarak bu değer 845 GW seviyesine ulaşmıştır. Avrupa Birliği ülkelerinde rüzgar enerjisi kullanımı her geçen gün artmak ve dünya genelindeki rüzgar enerjisi kurulu güç kapasitesinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır (International Energy Agency, 2022; Yeşilova, 2024).

Türkiye, son yıllarda rüzgar enerjisi alanında önemli gelişmeler kaydetmektedir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın verilerine göre, 2021 yılında Türkiye'deki rüzgar enerjisi kurulu güç kapasitesi 11.1 GW iken 2022 yılında bu değer yaklaşık 12 GW seviyesine ulaşmıştır. Rüzgâr enerjisi potansiyelinin değerlendirilmesi, altyapı projeleri ve yatırımlar ile birlikte, Türkiye'nin enerji arzını çeşitlendirmesi ve enerji güvenliğini artırması hedeflenmektedir (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2022; Yeşilova, 2024; T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

### *2.2.2.3. Hidroelektrik Enerji*

Hidroelektrik enerji, akarsu veya baraj gibi su kaynaklarının kinetik enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilen yenilenebilir enerji türüdür. Suyun yüksekten alçak seviyeye doğru akışı sırasında oluşturulan potansiyel enerjinin kullanılmasıyla gerçekleşmektedir. Hidroelektrik enerji, sürdürülebilir bir şekilde kullanılabilecek büyük bir potansiyele sahip olması ile öne çıkmaktadır.



**Şekil 2.9:** Hidroelektrik enerjisi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

Dünya genelinde hidroelektrik enerji, uzun bir geçmişe sahip olup, hala en yaygın ve büyük ölçekli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre, 2021 yılında dünya genelinde hidroelektrik enerji kurulu güç kapasitesi 1,325 GW seviyesine ulaşmıştır. Büyük nehirler ve göller üzerinde kurulu hidroelektrik santralleri ile önemli miktarda elektrik enerjisi üreten Çin, Brezilya, ABD, Kanada ve Hindistan gibi ülkeler, hidroelektrik enerji üretiminde önde gelen konumdadır (International Energy Agency, 2022).

Türkiye, hidroelektrik enerji potansiyeli yüksek bir ülkedir ve hidroelektrik santralleri önemli bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Türkiye'nin su zengini coğrafyası, hidroelektrik potansiyelini artırmaktadır. 2022 yılında Türkiye'deki hidroelektrik enerji kurulu güç kapasitesi 31,6 GW iken 2023 yılında yaklaşık 32 GW seviyesine ulaşmıştır. Türkiye, hidroelektrik potansiyelini artırmak için birçok büyük proje gerçekleştirmekte ve bu projelerle enerji arzını çeşitlendirmeyi hedeflemektedir. Ancak, hidroelektrik enerji projeleri çoğu zaman çevresel ve sosyal etkilerle de ilişkilendirilmekte ve bu nedenle tartışma konusu olmaktadır (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2024; T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024)

### *2.2.2.4. Jeotermal Enerji*

Jeotermal enerji, yerin derinliklerindeki magma tabakasının veya yer altındaki sıcak su kaynaklarının termal enerjisinin kullanılmasıyla elde edilmektedir. Yeraltındaki sıcaklığın doğrudan elektrik enerjisine veya ısı enerjisine dönüştürülmesiyle kullanılmaktadır. Jeotermal enerji, çeşitli amaçlar için kullanılabilmektedir; bunlar arasında elektrik üretimi, ısınma ve sera tarımı bulunmaktadır.



**Şekil 2.10:** Jeotermal enerji (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024**).**

Dünya genelinde jeotermal enerji kullanımı giderek artmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre, 2021 yılında dünya genelinde jeotermal enerji kapasitesi 15 GW seviyesine ulaşmıştır. Jeotermal enerjiyi aktif bir şekilde kullanan ülkeler yeraltı kaynaklarını değerlendirerek elektrik üretiminde ve ısıtma sistemlerinde jeotermal enerjiden yararlanmaktadır (International Energy Agency, 2022).

Türkiye, jeotermal enerji potansiyeli yüksek bir ülkedir ve jeotermal kaynakları aktif bir şekilde kullanmaktadır. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ve T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu 'nın verilerine göre, Türkiye'deki jeotermal enerji kapasitesi 2022 ve 2023 yıllarında yaklaşık 1,7 GW seviyesinde olduğu rapor edilmiştir. Türkiye'de, jeotermal enerji kullanımını ve teknolojik iyileştirmeler üzerine araştırmalar artmaktadır. Özellikle, Ege Bölgesi'nde ve İç Anadolu'da bulunan jeotermal kaynaklarının değerlendirilmesi, Türkiye'nin jeotermal enerji potansiyelini artırmaktadır (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2024; T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

### *2.2.2.5. Dalga Enerjisi*

Dalga enerjisi, okyanus dalgalarının kinetik enerjisinin kullanılmasıyla elektrik enerjisi elde edilmesini sağlayan bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Genellikle dalga enerji dönüştürücüler adı verilen cihazlar aracılığıyla elde edilmektedir. Dalga enerjisi, düşük karbon salınımı ve sürdürülebilirlik avantaları ile öne çıkmaktadır (Dünya Enerji Konseyi, 2020).




**Şekil 2.11:** Dalga enerjisi türbini (Gülsaç, 2009).

Dünya genelinde dalga enerjisi kullanımı hala gelişme aşamasındadır. 2021 yılında dünya genelindeki dalga enerjisi kurulu güç kapasitesi 5 megavatın altında kalmıştır. Birçok ülkede dalga enerjisi teknolojileri üzerine yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Bu ülkeler, dalga enerjisi potansiyelini değerlendirmek ve ticari ölçekte projeler geliştirmek için çeşitli teşvikler ve destekler sağlamaktadır (International Energy Agency, 2022).

Türkiye, sahip olduğu uzun kıyı şeridi ve dalga enerjisi potansiyeliyle bu alanda önemli bir rol oynamaktadır. Ancak, Türkiye'de henüz ticari ölçekte çalışan bir dalga enerjisi santrali bulunmamaktadır. Türkiye'de, dalga enerjisi teknolojilerine yönelik araştırma ve geliştirme faaliyetleri devam etmektedir (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2022).

### *2.2.2.6. Hidrojen Enerjisi*

Fosil yakıta dayalı enerji altyapısının kullanımı, küresel ısınmaya, sera gazı emisyonlarına, asit yağmurlarına, azalan enerji kaynaklarına ve iklim değişikliğine yol açan çevresel kirlenmeye neden olduğu bilinmektedir. Fosil yakıtların bu olumsuzlukları, yenilenebilir kaynaklara dayalı alternatif enerji kaynaklarına yönelimi artırmaktadır.

Hidrojen elementi, koku, tat veya renge sahip olmayan, zehirsiz ve havadan 14 kat daha hafif bir gazdır. Hidrojen, atmosfer basıncı altında -252,77°C 'ta sıvı hale getirilebilir ve sıvı formu depolamak için kullanılabilir. Hidrojenin yakılması durumunda, su buharı dışında herhangi bir kirletici madde salınımı olmamakta, bu da onu yenilenebilir kaynaklar arasında önemli kılmaktadır. Evrenin %75'ini oluşturmasına rağmen, hidrojen doğada saf halde bulunmamaktadır; genellikle oksijenle birleşerek su formunda veya çeşitli karbon ve hidrokarbonlarla birlikte bulunmaktadır. Saf $H_2$ elde edebilmek için üretilmesi gerekmektedir, çünkü doğrudan doğadan çıkarılamamaktadır. Hidrojen, birincil enerji kaynağı olarak petrol, doğalgaz, kömür veya alternatif/yenilenebilir enerji kaynakları gibi değil, ancak bir enerji taşıyıcısı olarak işlev görmektedir (Kılıç, 2023).

Hidrojen enerjisinin, fosil kaynaklara göre avantajlarının oldukça fazla olması ve depolanabilen bir enerji türü olması, en önemli avantajlarındandır. Enerji sektörüne hidrojen enerjisinin entegre edilmesi çevre kirliliği ve küresel ısınma açısından önemli faydalar sağlayacaktır (Ishaq ve diğ., 2022).

Hidrojen enerjisinin; çeşitli enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebilmesi , elektrik üretiminde diğer kaynaklara göre daha yüksek bir verimliliğe sahip olması, fosil yakıtlar sadece bir süreçle son kullanıma dönüştürülürken, hidrojen kullanılacak enerji formuna beş farklı süreçle dönüştürülebilmesi, fosil yakıtlardan %39 daha verimli olması, birincil enerji kaynaklarının korunabilmesi, gaz, sıvı veya metal hidrit şeklinde depolanabilmesi, boru hatları veya tankerlerle uzak mesafelere taşınabilmesi ve birçok durumda elektrikten daha ekonomik ve verimli olması, güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasında güvenilir yakıt olması gibi avantajları bulunmaktadır (Fethullah Abdulbaki Oğlu ve Çiçek Samira Fahrettin Kızı, 2022).

Hidrojen enerjisinin üretiminde kullanılan gazın son derece saf olması gerektiğinden saflaştırma işlemi maliyetinin artması, enerjinin üretildiği yakıt hücreleri ve depolandığı tankların hacmi geniş yer kaplaması, hidrojeni sıvı halde depolamak için yüksek basınç ve

soğutma gerekmesi, içten yanmalı motorlarla çalışan araçlar için hidrojenle çalışmada çeşitli zorlukların bulunması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Zhang ve diğ., 2021).

Hidrojen üretimi için kullanılan başlıca yöntemler;

Elektroliz yöntemi, suyun elektrik akımıyla hidrojen ve oksijen gazlarına ayrılması işlemidir. Bu yöntem, temiz su kullanıldığında çevre dostu bir hidrojen üretim yöntemi olarak ortaya çıkmaktadır. Elektroliz sırasında elde edilen hidrojen gazı, sıvı veya gaz halinde depolanabilmekte ve daha sonra çeşitli endüstriyel ve enerji uygulamalarında kullanılabilmektedir (Kumar ve Lim, 2022).

Termal yöntemler, doğal gazın veya diğer hidrokarbonların ısıtılması ve buhar reformasyonu veya gazlaştırma gibi kimyasal reaksiyonlarla hidrojen üretilmesi işlemidir. Bu yöntemler, mevcut endüstriyel altyapıyı kullanarak hidrojen üretimi için etkili bir yol sunabilmektedir. Ancak, bu yöntemlerin karbon emisyonları ve yan ürünleri bulunduğundan çevresel etkileri dikkate alınmalıdır (Yeşilova ve diğ., 2022).

Biyo-hidrojen üretimi, biyolojik organizmalar veya mikroorganizmalar tarafından organik maddelerin fermantasyonu veya fotosentez yoluyla hidrojen gazının üretilmesi işlemidir. Bu yöntem, yenilenebilir bir yaklaşım sunmakta ve biyo-atık veya biyokütle gibi yenilenebilir kaynakların kullanılmasını sağlamaktadır (Baeyens ve diğ., 2020; Xu ve diğ., 2022).

Hidrojen üretiminde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.1 ‘de özetlenmiştir.

**Tablo 2.1:** Hidrojen üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (International Energy Agency, 2022; T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu 2022).

| Üretim Yöntemi | Avantajlar | Dezavantajlar |
|---|---|---|
| **Elektroliz** | Çevre dostu, temiz enerji kaynağı | Yüksek enerji maliyeti |
| **Termal Yöntemler** | Mevcut altyapı kullanımı, yüksek verim | Karbon emisyonları, yan ürünler |
| **Biyo-hidrojen** | Yenilenebilir kaynak kullanımı | Düşük verim, teknolojik zorluklar |

Dünya çapında karbon emisyonlarının azaltılması için endüstriyel, ulaşım ve enerji sektörlerinin karbon salınımından arındırılması gerekmektedir. Birçok alanda kullanılan hidrojenin temiz kaynaklardan üretilmesi önem arz etmektedir. Hidrojen, üretim kaynaklarına bağlı olarak, kahverengi/siyah, gri, mavi ve yeşil renk kodlarına ayrılmaktadır. Kömür gazlaştırması gibi yöntemler kahverengi/siyah renk koduyla ilişkilendirilmekte ve küresel hidrojen üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu yöntem, çeşitli kömür tiplerinden (linyit ve bitümlü kömür) kaynaklanan yüksek emisyon salınımıyla bilinmektedir. Gri hidrojen, doğalgaz reformasyonu yoluyla üretilmekte ve karbon yakalama ve depolama teknolojileri kullanılmadan atmosfere emisyon salınmaktadır. Mavi hidrojen, hidrojenin doğalgazın buhar reformasyonu ile elde edilmesiyle oluşmaktadır. Küresel hidrojen üretiminin büyük bir kısmı bu yöntemle gerçekleştirilmektedir. Ancak, bu süreç emisyonlara neden olmaktadır. Karbon yakalama ve depolama teknolojileri kullanılarak bu emisyonlar büyük ölçüde azaltılabilmektedir, ancak tamamen sıfır emisyon sağlanamamaktadır. Yeşil hidrojen ise yenilenebilir kaynaklarla üretilmekte ve tamamen sürdürülebilir ve emisyonsuz bir enerji seçeneği sunmaktadır. Su elektrolizi gibi teknolojilerle üretilen yeşil hidrojen, güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrikle üretimi gerçekleştirmektedir. Bu yöntem, temiz ve çevreci bir enerji dönüşümünün anahtarı olmaktadır (Hermesmann ve Müller, 2022; Singla ve diğ., 2024).

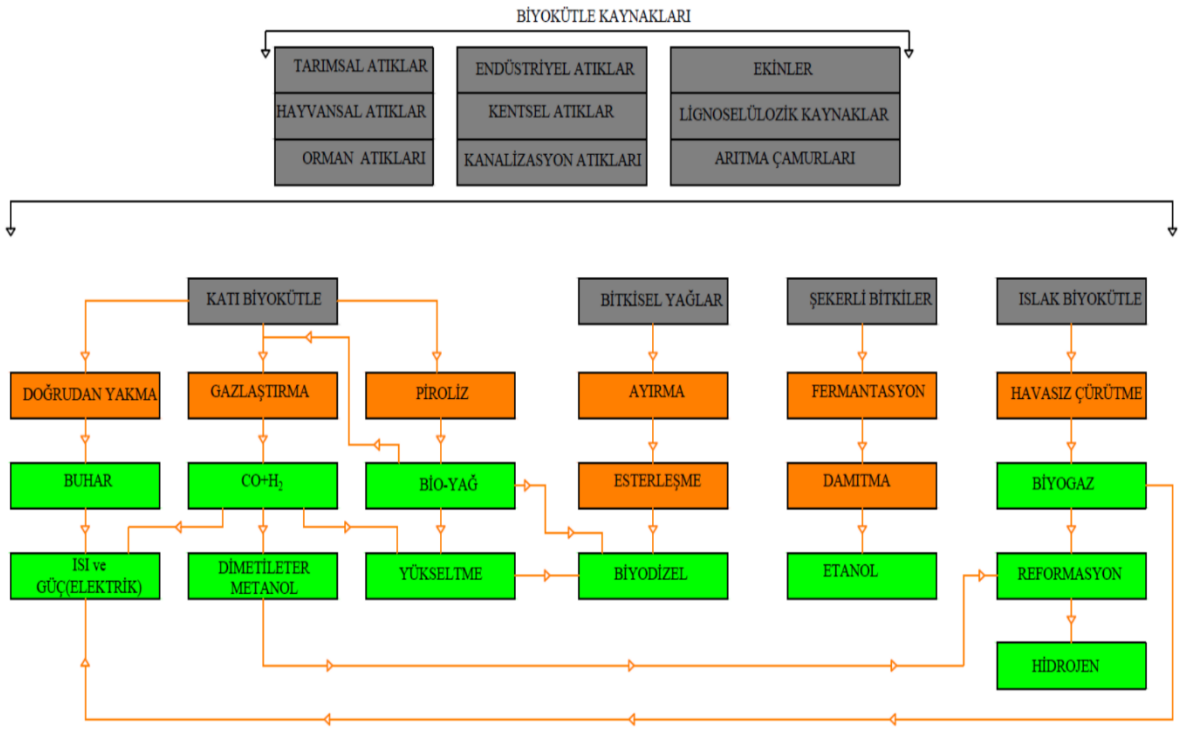
Hidrojen, hidrokraking proseslerinde ve hidro arıtma, amonyak üretim sistemlerinde, metanol imalat sistemlerinde ve doğrudan indirgeme yöntemiyle çelik üretim proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Demir-çelik sektörü dünya enerji talebinin %8'ini karşılamakta ve küresel çelik üretiminin büyük bir kısmı kömür kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Çeliğin üretimi için yüksek sıcaklılarda, demir cevherinin oksijenle tepkimeye girmesi için bir ajan ve karbona ihtiyaç vardır. Bu süreçte, hidrojen devreye girerek temiz bir enerji kaynağı olarak yüksek sıcaklık sağlayabilmekte ve neredeyse sıfır emisyonla çelik üretimini gerçekleştirebilmektedir. Bu yöntemle, demir-çelik sektörü karbon salınımını azaltmakta ve dekarbonizasyona katkı sağlamaktadır. Ayrıca, hidrojen, demir-çelik üretiminde bir indirgeyici madde olarak da kullanılmaktadır (Kılıç, 2023).

Dünya genelinde hidrojen enerjisi kullanımı hızla artmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre, 2021 yılında dünya genelinde hidrojen enerjisi üretimi 100 milyon tonun üzerinde gerçekleşmiştir. Büyük ekonomiye sahip birçok dünya devleti, hidrojen enerjisinin geliştirilmesine büyük yatırımlar yapmaktadır (International Energy Agency, 2022).

Türkiye'de de hidrojen enerjisi alanında çalışmalar ve yatırımlar artmaktadır. Özellikle, Türkiye'nin enerji arzının çeşitlendirilmesi ve temiz enerji hedeflerine ulaşması için hidrojenin stratejik bir öneme sahip olduğu belirtilmektedir. Türkiye'nin hidrojen üretimi ve kullanımı konusunda potansiyeli bulunmakla birlikte, henüz ticari ölçekte önemli bir hidrojen üretimi gerçekleşmemiştir (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2022).

### *2.2.2.7. Biyokütle Enerjisi*

Biyokütle, güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolayan ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynaklarıdır. Bu kaynakların ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddelerdir. Çeşitli biyokütle kaynaklarından, orman plantasyonlarından, tarımsal artıklardan, enerji bitkilerinden ve belediye atıklarının organik akımlarından elde edilebilen biyoenerji, farklı kimyasal, biyolojik ve termal teknikler kullanılarak enerjiye, ince kimyasallara ve biyoyakıtlara dönüştürülebilmektedir. Şekil 2.12 ‘de biyokütle kaynakları ve bu kaynaklara uygulanacak biyokütle çevrim teknolojileri ile elde edilen ürünler açıklanmıştır (Türkiye Bilimler Akademisi, 2022).




**Şekil 2.12:** Biyokütle çevrim teknolojileri (Türkiye Bilimler Akademisi, 2022).

Biyoyakıtlar, biyokütle temelli hammaddelerden elde edilen katı, sıvı veya gaz halindeki yakıtlar olarak tanımlanmaktadır. Ön işleme süreçleri, üretim ve saflaştırma süreçleri, kullanılan teknolojiye ve istenilen yakıt türüne bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik gösterebilmektedir. Biyokütle, sıvı hidrokarbon yakıtlarının üretiminde kullanılan petrole alternatif bir enerji kaynağıdır. Biyoyakıtların sürdürülebilirliği, genellikle ekonomik, çevresel ve sosyal açılardan bütüncül bir yaklaşımla değerlendirilmektedir (Işık ve Yavuz, 2022; Sharma ve diğ., 2020).

Dünya genelinde biyokütle enerjisi kullanımı hızla artmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre, 2021 yılında dünya genelinde biyokütle enerjisi tüketimi ortalama olarak yılda yaklaşık 70 EJ (exajoule) seviyesinde ve ağırlıklı olarak Avrupa ülkelerinde gerçekleşmiştir (International Energy Agency, 2022).

Türkiye'de de tarım ve ormancılık endüstrilerindeki atıkların enerji üretiminde kullanılmasıyla biyokütle enerjisi potansiyeli değerlendirilmektedir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın verilerine göre, 2021 yılında Türkiye'nin biyokütle enerjisi tüketimi ortalama olarak yılda 5 EJ civarında gerçekleşmiştir (T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2022). Biyokütle enerjisine dayalı kurulu güç ise 2023 yıl sonu itibariyle yaklaşık 1,9 GW seviyesine ulaşmıştır ((T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2024; T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2024).

## 2.3. ATIKTAN ENERJİ ÜRETİMİNDE TERMOKİMYASAL YÖNTEMLER

Enerji üretiminde temel bir rol oynayan termokimyasal yöntemler, çeşitli kaynaklardan elde edilen ısı enerjisini kullanarak elektrik veya mekanik enerji üretmeyi amaçlamaktadır. Termokimyasal süreçler; doğrudan yakma, piroliz ve gazlaştırma gibi farklı yöntemleri içermektedir.

Yakma yöntemi, fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan termokimyasal bir süreçtir. Yakıt ile oksijen arasındaki kimyasal reaksiyon, yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir ve bu süreçte önemli miktarda ısı enerjisi açığa çıkar. Oluşan ısı enerjisi genellikle buhar üretimi için kullanılır ve ardından türbinler aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakma yöntemi, fosil yakıtların yanı sıra biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yakıtların da kullanılmasıyla çevresel etkileri azaltılmış bir şekilde uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Dünyadaki biyoenerji üretiminin %97'sinden fazlasına katkıda bulunmaktadır. Yakma yöntemi

ile enerji eldesinde atmosfere salınan gazlar ve partiküller çevre ve sağlık açısından zararlı olabilmektedir (Zhang ve diğ., 2010; Ong ve diğ., 2019; Türkiye Bilimler Akademisi, 2022).

Gazlaştırma yöntemi, organik materyalin 800-900°C veya daha yüksek sıcaklık ve basınç altında kısıtlı oksijen şartlarında parçalanması işlemidir. Bu süreç sonucunda gaz üretimi gerçekleşmekte ve bu gaz genellikle hidrojen, karbon monoksit ve metan gibi yanıcı gazlardan oluşmaktadır. Gazlaştırma yöntemi, azot oksitler ve kükürt dioksit gibi zararlı emisyonların daha az salınması nedeniyle yakma yöntemine göre daha çevre dostu olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, bu yöntem, organik materyalin çeşitli bileşenlerini geri kazanma ve yeniden kullanma olanağı da sağlamaktadır (Cao ve diğ., 2020; Türkiye Bilimler Akademisi, 2022).

Piroliz yöntemi, organik malzemenin oksijen olmayan bir ortamda 300-700°C gibi yüksek sıcaklıklarda parçalanması işlemidir. Bu süreç sonucunda katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı ürün elde edilmektedir. Piroliz yöntemi, organik atıkların geri dönüşümü ve enerji üretimi için çevre dostu bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Damartzis ve Zabaniotou, 2011; Türkiye Bilimler Akademisi, 2022; Dai ve diğ., 2022).

### 2.3.1. Piroliz

Piroliz, organik maddeden enerji üretimi için kullanılan köklü ve eski bir teknolojidir. Piroliz (Pyrolysis), "pyr-ateş" ve "olysis-ortaya çıkmak" anlamına gelen yunana bir kelimedir (Öngen,2011). Zamanla reaktör malzemesi, tasarımı, çalışma koşulları ve katalizör tipi açısından önemli gelişmelerle hidrojen üretimi için kullanılan ileri teknolojilerden biri haline gelmiştir. Genel olarak piroliz, organik materyali sıvı yakıtlara, katı kömürlere ve gazlı bileşiklere dönüştürmek için katı biyokütle gibi organik/karbonlu materyallerin oksijen veya hava yokluğunda ısıtılmasıdır. Kirletici bir yanma süreci yoktur ve hem elektrik hem de ısı üretmek için kullanılmaktadır. Piroliz yöntemini kullanarak organik madde dönüşümünün daha az emisyon ve tüm yan ürünlerin yeniden kullanılabilirliği gibi çeşitli faydaları bulunmaktadır. Piroliz gibi termokimyasal prosesler, maliyet, enerji/enerji verimliliği ve hatta 10 yılı aşkın yaşam döngüsü gibi farklı parametrelerle proses performansını belirlemek için detaylı olarak araştırılmaktadır (Yeşilova ve diğ., 2022).

Piroliz, genellikle sıcaklık, basınç ve reaktör tasarımı gibi faktörlerin varlığında kontrollü bir ortamda gerçekleştirilmektedir. Organik malzemelerin bu koşullar altında parçalanması, termal bozunma ve kimyasal reaksiyonlar yoluyla gerçekleşmektedir (Wang ve diğ., 2020).

Piroliz işlemi genellikle üç aşamada gerçekleşmektedir:

Kurutma ve Isıtma: Organik madde, başlangıçta kurutulur ve ardından yüksek sıcaklıklara ısıtılmaktadır. Bu aşama, malzemenin içindeki nemin uzaklaştırılmasını ve reaksiyonun başlaması için gerekli sıcaklığa ulaşılmasını sağlamaktadır (Fahmy ve diğ., 2020).

Piroliz: Isıtılmış organik madde, oksijensiz bir ortamda piroliz reaktörüne gönderilmektedir. Burada, yüksek sıcaklıklarda organik malzeme termal bozunmaya uğramakta ve gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrışmaktadır (Dai ve diğ., 2022).

Ürün Ayırma: Piroliz ürünleri genellikle gaz, sıvı ve katı fazlara ayrılmaktadır. Gaz ve sıvı ürünler genellikle yakıt olarak kullanılabilirken, katı ürünler genellikle kömür olarak adlandırılmakta ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Wang ve diğ., 2020).

Yakma ve piroliz arasında iki önemli farklılık bulunmaktadır. İlk olarak, yakma işlemi sırasında ortaya çıkan reaksiyonlar ısı açığa çıkaran (ekzotermik) süreçlerken, piroliz endotermik bir süreçtir ve ısıya ihtiyaç duymaktadır. İkinci farklılık ise, yakma işleminden elde edilen ürünler arasında $CO_2$, su ve kül bulunurken, piroliz sonucunda katran, yağ, zift ve yakıt gazı gibi yan ürünler elde edilmektedir. Bu yan ürünler, piroliz sonrasında yakıt olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca, pirolizle elde edilen yakıtlarda, yakma işlemi sırasında olduğu gibi sülfür gibi kirleticilerin içeriği daha düşük olmaktadır (Öngen,2011).

Piroliz, proses sırasında uygulanan zaman ve sıcaklık parametrelerine bağlı olarak türlere ayrılmaktadır. Literatürde, Yavaş, Ilımlı, Orta, Hızlı ve Flash olmak üzere pirolizin toplam 5 farklı türü mevcuttur.

- Yavaş piroliz, organik maddeyi düşük sıcaklıklarda (genellikle 400-500°C) uzun süre (saatler veya günler) boyunca ısıtarak gerçekleştirilen bir piroliz yöntemidir. Bu süreç, organik malzemelerin yavaş termal dönüşümünü sağlamakta ve genellikle karbon yoğunluğu yüksek biyo-kömür üretimine olanak tanımaktadır (Aboelela ve diğ., 2023).

- Ilımlı piroliz, düşük sıcaklıklarda (200-300°C) ve orta sürelerde (dakikalar) gerçekleştirilen bir piroliz yöntemidir. Bu yöntem, yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında bir geçiş sağlamaktadır. Ilımlı pirolizde, hem biyo-kömür hem de biyo-yağ gibi ürünlerin elde edilmesi mümkündür (Wang ve diğ., 2021).

- Orta piroliz, organik madde partiküllerini orta sıcaklıklarda (500-600°C) ve kısa sürelerde (birkaç dakika) ısıtarak gerçekleştirilen bir piroliz yöntemidir (Yaman, 2004).

- Hızlı piroliz, organik madde partiküllerini çok yüksek sıcaklıklarda (800-1000°C) çok kısa süreler boyunca (birkaç saniye) ısıtarak gerçekleştirilen bir piroliz yöntemidir. Bu süreçte, organik madde hızla termal dönüşüme uğrayarak genellikle katı, sıvı gaz olarak yüksek kaliteli ürünler elde edilmektedir (Dada ve diğ., 2023).

- Flash piroliz, organik madde partiküllerini son derece yüksek sıcaklıklarda (1000-1500°C) çok kısa süreler boyunca (milisaniyeler) ısıtarak gerçekleştirilen bir piroliz yöntemidir. Bu yöntemde, organik madde partikülleri aniden ısındığından, hızlı ve tam bir termal dönüşüm sağlanmaktadır (Wang ve diğ., 2020).

Farklı proses türlerine ait çalışma koşulları ve ürün ilişkileri Tablo 2.2'de verilmiştir (Akgül, 2017).

**Tablo 2.2:** Piroliz türleri ve ürün ilişkileri (Akgül, 2017).

| **Piroliz türü** | **Piroliz Koşulları** Süre/Isıtma Hızı/Sıcaklık (°C) | **Ürün** Sıvı/Katı/Gaz (%) |
|---|---|---|
| Yavaş piroliz | Saat-gün/Çok düşük/200-600 | 30/35/35 |
| Ilımlı piroliz (Torrefaction) | 20-60dakika/Düşük/200-300 | 50/25/25 |
| Orta piroliz | 5-30dakika/Orta/500-600 | 40/30/30 |
| Hızlı piroliz | <2saniye/Yüksek/500-950 | 75/12/13 |
| Flash piroliz | Milisaniye/Çok yüksek/1000-1500 | 85/5/10 |

En yaygın piroliz süreci olan yavaş piroliz, odun kömürü üretimi olarak da bilinmektedir ve ana ürün katıdır. Odun kömürü üretimi sırasında oluşan gazlar genellikle atmosfere salınmaktadır, ancak yoğuşturulduğunda odun kaynaklı sıvı ürünler elde edilmektedir. Bunlar, daha düşük ortalama moleküler ağırlığa sahip organik kimyasallar ve suyun karışımını içermektedir. Ayrıca, yoğuşturulmayan gaz ürünleri de mevcuttur, $CO_2$, $CH_4$, CO, $H_2$, $N_2$ gibi gazları içermektedir. Ilımlı pirolizde, organik madde pirolizinden çeşitli organik asitler üretilebilmektedir. Bu proses genellikle organik madde numunelerinden piroliz öncesi uçucuların uzaklaştırılması ve ön hazırlık amacıyla kullanılmaktadır. Orta hızlı pirolizde, katı-sıvı ve gaz ürünleri hemen hemen aynı oranlarda elde edilmektedir. Daha fazla sıvı ürün elde etmek için ise hızlı piroliz tercih edilmektedir. Bu süreçte elde edilen sıvı ürünler, genellikle

fenol ve furfural türevleri bakımından zengindir. Flash piroliz daha hızlı ve tam bir termal dönüşüm sağlamaktadır (Akgül, 2017).

Piroliz prosesinde birçok farklı organik madde kullanılmaktadır. Piroliz işleminde en sık kullanılan organik madde türlerinden biri biyokütle olarak bilinmektedir. Tarımsal atıklar, odun atıkları, tarımsal ürün artıkları, kâğıt atıkları gibi biyokütleler piroliz işlemiyle gaz ve sıvı yakıtlara dönüştürülerek enerji üretiminde kullanılabilmektedir (Danesh ve diğ., 2023; Qureshi ve diğ., 2020). Biyokütle pirolizine dayalı endüstriyel tesislerin kurulması ve işletilmesi, yerel ekonomilere yeni istihdam fırsatları ve gelir kaynakları sağlayabilmektedir. Ayrıca, biyokütle pirolizi, tarım atıklarının ve diğer biyolojik artıkların ekonomiye kazandırılmasını sağlayarak, atık yönetiminde de önemli bir rol oynamaktadır (Ghodake ve diğ., 2021).

Lastik ve plastik atıkların bertarafı, geri dönüşümü ve çevre kirliliğini azaltmak için, piroliz ile yüksek sıcaklık altında parçalanmakta ve elde edilen ürünlerin yakıt olarak kullanılabilmesi sağlanabilmektedir. Bu atıkların pirolizi ile metan ve hidrojen gibi farklı proseslerde kullanılabilecek gaz eldesi mümkündür. Piroliz ile elde edilen gazlar enerji üretimi hem de kimyasal endüstriler için önemli bir kaynak sağlamaktadır. Piroliz işlemi ile hem enerji geri kazanımı sağlanmakta hem de atık lastik ve plastiklerin çevresel etkileri azaltılmaktadır (Danesh ve diğ., 2023; Chen ve diğ. 2021).

Pirolize ilişkin erken çalışmalar 19. yüzyılın sonlarına dayanmaktadır. Ancak, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılması 20. yüzyılın ikinci yarısında gerçekleşmiştir. İlk olarak, biyokütle pirolizi genellikle biyo-kömür üretimi için kullanılmıştır (Bridgwater, 2008). Bu alanlar arasında enerji üretimi, kimyasal sentez, atık yönetimi ve tarım gibi sektörler bulunmaktadır. Piroliz prosesi, organik madde kaynaklı enerji üretimi için özellikle çekici bir seçenek olarak kabul edilmektedir (Aboelela ve diğ., 2023). Son yıllarda, organik madde pirolizi alanında çeşitli teknolojik gelişmeler yaşanmaktadır. Özellikle, piroliz prosesinin verimliliğini artırmak, yan ürünlerin kullanımını optimize etmek ve çevresel etkilerini azaltmak için yeni yöntemler ve teknolojiler geliştirilmektedir. Bu gelişmeler genellikle proses kontrolü, katalizör kullanımı ve yan ürünlerin geri dönüşümü gibi alanlarda yoğunlaşmaktadır (Wang ve diğ., 2022).

Piroliz prosesinde Mikrodalga Destekli Piroliz ve Güneş Destekli Piroliz gibi yeni teknolojilerin kullanımı araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Mikrodalga destekli piroliz işlemi, mikrodalga enerjisini, elektromanyetik alandaki moleküllerin çalkalanması

yoluyla ısı enerjisine dönüştürür ve üretilen ısı, malzemelerin içinden dışına doğru yayılır. Böylece organik maddeyi ısıtmak için herhangi bir dış sıcaklık alanı kullanılmaz. Organik madde olarak sakız ağacının kullanıldığı bir çalışmada mikrodalga destekli piroliz sisteminin performansının geleneksel piroliz sistemine göre %15 daha verimli olduğu ve 120 g $H_2$/kg sakız ağacı hidrojeni ürettiği belirlenmiştir. Güneş destekli piroliz, biyokütle pirolizine nispeten yeni bir yaklaşımdır. Geleneksel biyokütle pirolizi ile karşılaştırıldığında, güneş destekli piroliz, güneş enerjisini doğrudan piroliz için gereken termal enerjiye dönüştürerek birincil enerjinin temiz kullanımını sağlamaktadır. Ayrıca diğer ısıtma yöntemleriyle üretilenlere göre daha temizdir ve birim hammadde başına daha yüksek ısıtma değerleriyle daha fazla gaz üretimi sağlamaktadır. Günümüzde hidrojen üretiminin %98'den fazlası, doğal gazın buhar metan reformasyonu (küresel üretimin %76'sı) veya kömür gazlaştırması (%22) yoluyla fosil kaynaklardan elde edilmektedir. Aynı zamanda mevcut hidrojen üretiminin yalnızca %2'si yenilenebilir kaynaklardan sağlanmaktadır. Biyokütleden piroliz ile hidrojen üretimi, gelecekteki enerji ihtiyacını karşılamak ve iklimi kirlilikten korumak için fosil yakıt türevli hidrojene olan bağımlılığı azaltmak için önem arz etmektedir. Bunun için piroliz yönteminin çeşitli biyokütle kaynaklarına uygulanması iyi bir seçenek olarak değerlendirilmektedir (Yeşilova ve diğ., 2022).

### 2.3.2. Piroliz Prosesinin Mekanizması

Piroliz genellikle ilk bozunmayı takiben birincil ürünlerin kısmen veya tamamen bozunmasıyla gelişmektedir. Pirolize uğrayan maddenin organik içeriğine bağlı olarak hidrojen, metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve diğer gazlar ortaya çıkmaktadır. Asetik asit, aseton ve metanol gibi kimyasalları içeren oda sıcaklığında sıvı halde bulunan yağ-katran karışımı oluşabilmektedir. Ek olarak, inorganik maddeler içeren bir kömür formu oluşmaktadır. Bu prosesin kimyasal reaksiyonu denklem (2.1)'de gösterilmiştir.

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow 8H_2O + (C_6H_8O)_n + 2\,CO + 2\,CO_2 + CH_4 + H_2 + 7C \qquad (2.1)$$

Bu reaksiyon, suyun karbonhidratlardan ayrılmasına dayanmaktadır. Denklemin çıktı kısmında verilen $(C_6H_8O)_n$, oluşan sıvı katranı ifade etmektedir. Piroliz sırasında oluşan diğer reaksiyonlar denklem (2.2)-(2.5) 'de verilmiştir (White ve Plaskett, 1981; Türkiye Bilimler Akademisi, 2022).

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (2.2)$$

$$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad (2.3)$$

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \quad (2.4)$$

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 \quad (2.5)$$

Piroliz ile oluşan gaz ürünlerin içeriği genellikle $H_2$, CO, $CO_2$ ve hidrokarbonlar gibi bazik bileşiklerden oluşmaktadır. Termal bozunma sonucu oluşan bu bileşiklerden CO ve $H_2$, gaz ürün karışımlarının ön bileşenlerindendir. Ek olarak, kullanılan maddenin nem içeriğine ve piroliz koşullarına bağlı olarak $CH_4$ ve $CO_2$ de oluşmaktadır (Radlein, 1999; Türkiye Bilimler Akademisi, 2022).

### 2.3.3. Piroliz Verimliliğini Etkileyen Değişkenler

#### *2.3.3.1. Sıcaklık*

Piroliz verimliliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri proses sıcaklığıdır. Yüksek sıcaklıklar, piroliz reaksiyonlarını hızlandırmakta ve ürün verimliliğini artırmaktadır. Ancak, aşırı yüksek sıcaklıklar, istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olabilmektedir. Optimum sıcaklık, proseste kullanılan malzemenin türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişebilmektedir. Sıcaklık, piroliz reaksiyonlarının hızını, ürün dağılımını ve kalitesini belirlemektedir. Yüksek sıcaklıklar, moleküler bağların kırılmasını hızlandırmakta ve reaksiyon hızını artırmaktadır. Bu durum, daha kısa piroliz süreleri ve daha yüksek ürün verimliliği ile sonuçlanmaktadır. Piroliz prosesi sırasında oluşan ürünlerin dağılımında sıcaklık etkili bir faktördür. Piroliz işlemi sırasında elde edilen ürünlerin kalitesi, sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Daha yüksek sıcaklıklar genellikle daha fazla gaz ve sıvı ürünlerin oluşmasına neden olurken, daha düşük sıcaklıklar daha fazla katı karbon üretimine yol açabilmektedir. Ek olarak, daha yüksek sıcaklıklar, daha saf ve yüksek kaliteli ürünlerin oluşmasını teşvik ederken, daha düşük sıcaklıklar yan ürünlerin ve kirleticilerin oluşumuna neden olabilmektedir. Piroliz işlemi için gereken enerji miktarı, işlem sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir. Daha yüksek sıcaklıklar genellikle daha fazla enerji tüketimini gerektirmekte, bu da işlem maliyetlerini artırabilmektedir. Bu nedenle, optimum piroliz sıcaklığının belirlenmesi, enerji verimliliği açısından önem arz etmektedir (Pangaliyev, 2014; Ferraro ve diğ., 2021; Bardi ve diğ., 2023).

#### *2.3.3.2. Reaktör Tasarımı*

Piroliz reaktörünün tasarımı, pirolizin verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Reaktörün boyutu, şekli, ısı transferi sağlama kapasitesi ve karıştırma özellikleri, piroliz reaksiyonlarının kontrol edilmesinde kritik öneme sahiptir. İyi tasarlanmış bir reaktör, istenmeyen yan reaksiyonların azalmasına ve ürün verimliliğinin artmasına yardımcı olabilmektedir. Reaktör tasarımı, sıcaklık dağılımı, malzeme akışı, ısı transferi ve karışım gibi faktörleri kontrol etmektedir. Piroliz için kullanılan reaktörler genellikle dairesel, yatay veya dikey silindirik yapıya sahiptir. Her bir reaktör tipinin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, dairesel reaktörler genellikle daha iyi karıştırma sağlar ve homojen bir sıcaklık dağılımı sağlar, ancak daha karmaşık bir yapıya sahiptirler. Dikey reaktörler, daha küçük bir ayak izine sahiptir ve yerden tasarruf sağlar, ancak malzeme akışını yönetmek zor olabilmektedir. Piroliz reaksiyonları için uygun bir sıcaklık sağlamak için reaktör tasarımının iyi bir ısı transferi sağlaması önem arz etmektedir. Reaktörün iç yüzey alanı, iç yüzeyin malzeme akışı ile temasını artırarak ısı transferini artırmaktadır. Isı transferini artırmak için içerideki akışkanın hızı ve yoğunluğu da önem arz etmektedir. Reaktör tasarımı, besleme malzemesinin homojen bir şekilde karıştırılmasını sağlamalıdır. Homojen bir karışım, piroliz reaksiyonlarının etkinliğini ve ürün verimliliğini artırmaktadır. Reaktörün ısıtılması için kullanılan yöntemler de piroliz verimliliğini etkilemektedir. Doğrudan ateşleme, endirekt ısıtma ve mikrodalga ısıtma gibi farklı yöntemler kullanılabilmektedir. Her bir ısıtma yönteminin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır ve seçim, işlem gereksinimlerine ve amaçlarına bağlı olmaktadır. Reaktör tasarımı, kaçak ve sızıntıların minimize edilmesini sağlamalıdır. Kaçaklar, sıcaklık dağılımını etkileyebilmekte, malzeme akışını engelleyebilmekte ve işlem verimliliğini azaltabilmektedir. Bu nedenle, reaktörün sızdırmazlığı ve dayanıklılığı, piroliz işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi için önem arz etmektedir (Ökten,2011; Ferraro ve diğ., 2021; Sekar ve diğ., 2022).

#### *2.3.3.3. Reaksiyon Süresi*

Piroliz süresi, proses verimliliğini etkileyen bir diğer önemli faktördür. Uzun süreli piroliz işlemleri genellikle daha yüksek ürün verimliliği sağlamakta, ancak aynı zamanda işlem maliyetlerini ve enerji tüketimini artırabilmektedir. Optimum piroliz süresi, malzeme özelliklerine ve işlem koşullarına bağlı olarak belirlenmelidir. Piroliz işlemindeki süre, malzemenin reaksiyon süresini ve dolayısıyla ürün verimliliğini belirlemektedir. Piroliz işlemi için seçilen reaksiyon süresi, malzemenin tam olarak parçalanmasını ve istenilen ürünlerin oluşmasını sağlamak için kritik öneme sahiptir. Piroliz işlemi sırasında malzemenin termal

geçiş süresi de önemlidir. Termal geçiş süresi, malzemenin reaksiyon sıcaklığına ulaşması için gereken süreyi belirlemektedir. Bu süre, reaksiyon parametrelerini (örneğin, sıcaklık, basınç) ve malzeme özelliklerini (örneğin, nem içeriği, partikül boyutu) dikkate alarak belirlenmelidir. Sıcaklık ile işlem süresi arasında bir denge kurulmalıdır. Daha yüksek sıcaklıklar genellikle daha hızlı reaksiyonlar sağlamakta, bu da daha kısa işlem süreleri gerektirmektedir. Ancak, aşırı yüksek sıcaklıklar istenmeyen yan reaksiyonlara ve ürünlerin kalitesinde azalmaya neden olabilmektedir. Optimum sıcaklık ve zamanın belirlenmesi, istenilen ürünlerin elde edilmesi için önem arz etmektedir. İşlem süresi, piroliz işleminde oluşan ürünlerin dağılımını etkilemektedir. Daha uzun süreli işlemler genellikle daha fazla gaz ve sıvı ürünlerin oluşmasına neden olurken, daha kısa süreli işlemler daha fazla katı karbon üretimine yol açabilmektedir. Piroliz işleminde zamanın etkin bir şekilde yönetilmesi, işlem verimliliğini artırmak için önem arz etmektedir. İşlem parametrelerinin dikkatlice kontrol edilmesi ve optimize edilmesi, istenilen ürünlerin elde edilmesini sağlayacaktır (Ferraro ve diğ., 2021; Sekar ve diğ., 2022).

#### *2.3.3.4. Besleme Malzemesi*

Piroliz verimliliği, işlemde kullanılan besleme malzemesinin özelliklerine bağlıdır. Malzemenin nem içeriği, kimyasal bileşimi, partikül boyutu ve yoğunluğu, piroliz reaksiyonlarını etkilemektedir. Örneğin, yüksek nem içeriğine sahip malzemeler, gaz ve katı ürünlerin oluşumunu etkileyebilmekte ve verimliliği azaltabilmektedir. Besleme malzemesinin özellikleri, piroliz reaksiyonlarının hızını, ürün dağılımını ve kalitesini etkilemektedir. Besleme malzemesinin nem içeriği, piroliz reaksiyonlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek nem içeriğine sahip malzemeler, piroliz işleminde su buharı ve diğer yan ürünlerin oluşmasına neden olabilmektedir. Bu durum, gaz ve sıvı ürünlerin verimliliğini azaltabilir ve prosesin enerji dengesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Besleme malzemesinin kimyasal bileşimi, piroliz işleminde oluşan ürünlerin türünü ve miktarını belirlemektedir. Farklı organik bileşiklerin varlığı, piroliz reaksiyonlarının mekanizmasını ve ürün dağılımını etkilemektedir. Örneğin, karbonhidratlar, yağlar ve proteinlerin farklı termal davranışları vardır ve bu da farklı ürünlerin oluşumunu etkilemektedir. Besleme malzemesinin partikül boyutu ve yoğunluğu, piroliz reaksiyonlarının etkinliğini belirleyen önemli faktörlerdir. Daha küçük partiküller, daha yüksek yüzey alanı sağlamakta ve reaksiyon hızını artırmaktadır. Yoğun malzemeler, termal iletkenliği artırarak homojen bir ısı dağılımı sağlamaktadır. Besleme malzemesinin ön işleme yöntemleri, piroliz verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Örneğin, kurutma işlemi nem içeriğini azaltabilir ve reaksiyonların hızını artırabilir. Ön işleme ayrıca besleme malzemesinin homojenliğini artırabilir ve reaksiyon hızını optimize edebilmektedir. Bazı

durumlarda, farklı besleme malzemelerinin karışımları kullanılabilmektedir. Bu karışımlar, farklı organik bileşiklerin kombinasyonu nedeniyle farklı piroliz reaksiyonlarını teşvik edebilmekte ve daha geniş bir ürün yelpazesi elde edilmesine olanak tanımaktadır (Pangaliyev, 2014; Ferraro ve diğ., 2021; Bardi ve diğ., 2023).

#### *2.3.3.5. Katalizör*

Katalizörler, piroliz reaksiyonlarını hızlandırabilmekte ve ürün dağılımını etkileyebilmektedir. Metal oksitler, zeolitler, aktif karbon ve diğer katalizörler, piroliz verimliliğini artırmak için kullanılabilmektedir. Ancak, katalizör seçimi ve konsantrasyonu, işlem parametrelerinin dikkatlice kontrol edilmesini gerektirmektedir. Katalizörler, genellikle piroliz reaksiyonlarının kinetiğini iyileştirerek verimliliği artırmakta, piroliz reaksiyonlarının hızını artırarak işlem süresini kısaltabilmektedir. Reaksiyon aktif enerjisini düşüren katalizörler, reaksiyon hızını artırmakta ve enerji aktivasyon bariyerini aşmayı kolaylaştırmaktadır. Bu, daha hızlı ve etkili bir piroliz süreci sağlamaktadır. Katalizörler, piroliz işlemi sırasında oluşan ürünlerin dağılımını etkileyebilmektedir. Özellikle, belirli katalizörler, gaz, sıvı ve katı ürünler arasındaki dengenin değişmesine neden olabilmektedir. Bazı katalizörler, belirli ürünlerin oluşumunu artırabilmekte veya azaltabilmekte, bu da istenilen ürün dağılımını sağlamaktadır. Katalizörler, istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu azaltarak ürün kalitesini artırabilmektedir. Örneğin, belirli katalizörler, karbonizasyon reaksiyonlarını önler ve dolayısıyla katı karbon oluşumunu azaltabilir. Bu, piroliz ürünlerinin kalitesini artırmakta ve istenmeyen atıkların oluşumunu önlemektedir. Katalizörün türü ve özellikleri, piroliz verimliliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Metal oksitler, zeolitler, aktif karbon ve biyokarbon gibi farklı katalizörlerin farklı etkileri bulunmaktadır. Katalizörün seçimi, işlem koşullarına, besleme malzemesinin özelliklerine ve istenilen ürünlere bağlı olarak dikkatlice yapılmalıdır. Katalizörün konsantrasyonu, piroliz verimliliği üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Daha yüksek katalizör konsantrasyonları genellikle daha yüksek reaksiyon hızlarına ve ürün verimliliğine yol açabilmektedir. Ancak, aşırı yüksek konsantrasyonlar istenmeyen yan etkilere neden olabilmekte ve işlem maliyetlerini artırabilmektedir (Zhou ve diğ., 2021; Qiu ve diğ., 2022).

## 2.4. DÜNYA VE TÜRKİYE'DEKİ DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ

Modern uygarlığın temel taşlarından biri olan demir çelik endüstrisi, binalardan arabalara, altyapıdan makine imalatına kadar geniş bir yelpazede kullanılan demir ve çeliği üretmektedir. Demir ve çelik, insanlık tarihinin en eski ve en önemli malzemelerinden biridir (Çelik, 2022).

Uygarlıkların gelişimi ve ilerlemesi, demir ve çelik üretimindeki gelişmelerle iç içe geçmiştir. İlk demir üretim yöntemi olan "yumuşak demir", M.Ö. 3000'lere kadar uzanan bir geçmişe sahiptir ve basit fırınlarda demir cevherinin yakılmasıyla elde edilmiştir. M.Ö. 1200 civarında keşfedilen "sert demir" ise daha yüksek karbon içeriği sayesinde daha sert ve dayanıklı olmakla beraber demir-çelik üretiminde önemli bir dönüm noktası olmuştur. Antik Mısır, Mezopotamya ve Hindistan gibi uygarlıklar demir ve çeliği silah, alet ve bina yapımında kullanmaya başlamışlardır. Su gücü ve kömürün kullanımı demir çelik üretimini geliştirirken, 14. yüzyılda Avrupa'da yüksek fırınların kullanımı yaygınlaşmıştır. 15. yüzyılda Leonardo da Vinci ve diğer mucitlerin katkılarıyla demir çelik üretiminde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. 18. yüzyılda kok kömürünün yüksek fırınlarda kullanımı ve tavlama işleminin geliştirilmesi ile demir-çelik üretimi büyük ölçüde artmıştır. 19. yüzyılda Bessemer yöntemi ve Siemens-Martin yöntemi gibi yeni çelik üretim yöntemleri geliştirilmiş ve demiryolları, köprüler, binalar gibi büyük altyapı projelerinin inşasını mümkün kılmıştır. 20. yüzyıl ve sonrasında oksijen dönüştürücüleri ve sürekli döküm teknolojisinin geliştirilmesi ile demir-çelik üretimi daha da verimli hale gelmiştir.

Türkiye 'de demir-çelik üretimi, Anadolu'da M.Ö. 1200'lere kadar uzanan demir üretimine dair kanıtlar mevcuttur. Hititler, Frigler ve Lidyalılar gibi uygarlıklar demir ve çeliği silah, alet ve bina yapımında kullanmışlardır. 19. yüzyılda demir-çelik üretimini modernleştirmek için girişimlerde bulunulmuştur. 1869 yılında Ereğli Demir Çelik Fabrikası kurulmuştur. 1938 yılında Karabük Demir Çelik Fabrikası kurulmuştur. Günümüzde Türkiye demir çelik üretiminde dünyada 14. sırada yer almaktadır ve Türkiye'nin yıllık ham çelik üretim kapasitesi yaklaşık 35 milyon tondur (World Steel Association, 2023; Çelik, 2022).

2023 yılı itibarıyla dünya genelinde ham çelik üretimi 2 milyar tonu aşmıştır. Bu üretimin yaklaşık %50 'si Asya 'da gerçekleşmektedir. Tablo 2.3 'de Dünya ham çelik üretim miktarları verilmiştir. Çin, yaklaşık 1 milyar ton üretimle dünya lideri konumundadır (World Steel Association, 2023).

**Tablo 2.3:** Dünyada ham çelik üretimi (2023) (World Steel Association, 2023).

| Ülke | Ham Çelik Üretimi (Milyon Ton) |
|---|---|
| Çin | 1000 |
| Japonya | 94,5 |
| Hindistan | 124 |
| ABD | 88 |
| Güney Kore | 71,5 |

Tablo 2.4 ‘de Türkiye ‘nin yıllara göre ham çelik üretim miktarları verilmiştir. 2023 yılında Türkiye 'de ham çelik üretimi 36,5 milyon tona ulaşmıştır. Türkiye ’de üretilen demir-çeliğin %80 'i iç pazarda kullanılmaktadır. İstanbul, İzmir ve Kocaeli, Türkiye 'nin en önemli demir-çelik üretim merkezleridir. Türkiye, dünya çelik üretiminin yaklaşık %2 'sini karşılamaktadır. Türkiye 'nin demir çelik üretim kapasitesi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Türkiye 'nin hedefi, 2025 yılında 40 milyon ton ham çelik üretmektir (World Steel Association, 2023).

**Tablo 2.4:** Türkiye 'de Ham Çelik Üretimi (2000-2023) (World Steel Association, 2023).

| Yıl | Ham Çelik Üretimi (Milyon Ton) |
|---|---|
| 2000 | 14,8 |
| 2010 | 25,9 |
| 2020 | 35,2 |
| 2023 | 36,5 |

Demir-çelik üretimi, dünya ekonomisinin temel taşlarından biridir. Bu sektör, birçok ülkede önemli bir iş imkânı kaynağı olmakta ve gayri safi milli hasılaya (GSYH) önemli katkılar sağlamaktadır. Ayrıca demir-çelik altyapı yatırımları için gerekli olan temel malzemelerden biridir (Bilir ve Öztürk, 2022; Erdem ve Günay,2021). Demir-çelik üretimi, kullanılan farklı teknolojiler ile gerçekleştirilebilmektedir. Demir-çelik üretiminde kullanılan teknolojiler ve kullanıldıkları alanlar Tablo 2.5 ’de verilmiştir (Kaya,2020; Aydın,2021).

**Tablo 2.5:** Demir-çelik üretim teknolojileri ve kullanım alanları (Kaya,2020; Aydın,2021).

| Üretim Teknolojisi | Kullanım Alanı |
|---|---|
| Yüksek Fırın | Demir cevherinin kok kömürü ile indirgenerek ham demir üretiminde kullanılmaktadır. |
| Oksijen Konverteri | Ham demirin çeliğe dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. |
| Elektro-Ark Fırını | Hurda demirin geri dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. |
| Sürekli Döküm | Sıvı çeliğin doğrudan levha veya metal çubuk haline dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. |
| Direkt İndirgeme | Demir cevherinin kömür yerine doğal gaz kullanarak çeliğe dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. |
| Nano teknoloji | Demir-çelik malzemelerin daha güçlü, daha hafif ve daha dayanıklı hale getirilmesinde kullanılmaktadır. |
| 3D Baskı | Karmaşık ve özelleştirilmiş demir-çelik ürünlerin üretilmesinde kullanılmaktadır. |

Demir çelik sektöründe üretim aşamasında farklı türlerde atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Cüruf: Demir cevherinin eritilmesi sırasında oluşan katı bir atıktır. Cüruf, üretilen ham çelik miktarının yaklaşık %15-20 'sini oluşturmaktadır.
- Toz: Fırınlardan ve diğer üretim ünitelerinden çıkan gaz ve dumanlarda bulunan ince partiküllerdir. Toz, üretilen ham çelik miktarının yaklaşık %2-5 'ini oluşturmaktadır.
- Çamur: Arıtma tesislerinden çıkan ve suda askıda kalan katı maddedir. Çamur, üretilen ham çelik miktarının yaklaşık %1-2 'sini oluşturmaktadır.
- Hurda: Üretim sırasında oluşan hatalı veya kusurlu ürünlerdir. Hurda, üretilen ham çelik miktarının yaklaşık %5-10 'unu oluşturmaktadır.

Dünya genelinde her yıl yaklaşık 2,5 milyar ton demir-çelik üretilmekte ve bu üretimin sonucunda yaklaşık 1 milyar ton atık oluşmaktadır. Bu atıkların yaklaşık %70 'i cüruf, %20 'si toz ve %10 'u çamurdur. Türkiye 'de ise 2023 yılında yaklaşık 36,5 milyon ton ham çelik üretilmiş ve bu üretimin sonucunda yaklaşık 15 milyon ton atık oluşmuştur. Oluşan atık miktarı,

kullanılan üretim teknolojisine, hammaddelere ve tesislerin çevresel performansına göre değişiklik gösterebilmektedir (World Steel Association, 2023).

Demir-çelik üretim faaliyetleri aşamasında farklı katı atıklar ortaya çıkmaktadır. Tablo 2.6 'da farklı üretim aşamasında oluşan katı atıklar özetlenmiştir (Bilgen, 2019).

**Tablo 2.6:** Demir Çelik Üretim Aşamalarında Oluşan Katı Atıklar (Bilgen, 2019).

| **Üretim Aşaması** | **Oluşan Atık** |
|---|---|
| Madencilik Aşaması | Metan Gazı (Yan Ürün) |
| Sinterleme | Sinter Kalıntıları |
| Koklaştırma | Kok Fırın Gazı, Naftalin, Katran, Amonyum Sülfat |
| Demir Üretimi | Cüruf, Gaz, Toz |
| Çelik Üretimi | Atık Kırpıntılar |
| Haddeleme | Çelik Parçaları, Hadde Talaşı |

Yapısal çelikten otomotiv sanayiine kadar geniş bir yelpazede kullanılan çelik malzemenin üretimi, küresel ısınmaya ve çevreye önemli zararlar vermektedir. Demir-çelik üretimi ile, atmosfere büyük miktarda sera gazı ve partikül madde salınmaktadır. Bu durum, hava kirliliğine, asit yağmuruna ve solunum yolu hastalıklarına yol açmaktadır (World Steel Association, 2023). Demir-çelik üretim tesisleri, atık sularını arıtmadan doğaya salması durumunda, su kaynaklarının kirlenmesine ve su canlılarının yaşamının tehlikeye girmesine neden olmaktadır (Erdem & Günay, 2021). Demir-çelik üretim tesislerinden çıkan atıklar uygun yöntemlerle bertaraf edilmez ise, toprağı kirletmekte ve toprak verimliliğini azaltmaktadır (Çeştepe ve Tuncel, 2018). Demir -elik üretimi için kullanılan hammaddeler, doğal kaynakların aşırı tüketilmesine neden olmaktadır. Bu durum, ormanların tahrip olmasına, maden sahalarının genişlemesine ve biyoçeşitliliğin azalmasına yol açmaktadır (Bilir & Öztürk, 2020). Demir-çelik üretimi, küresel ısınmaya önemli katkıda bulunan sektörlerden biridir. Üretim faaliyetleri sırasında atmosfere salınan sera gazları, küresel ısınmanın ana etkenidir (World Steel Association, 2023). 2020 yılında, dünya genelinde üretilen ham çelikten kaynaklanan sera gazı emisyonları yaklaşık 2,4 milyar ton $CO_2$ eşdeğerine ulaşmıştır (International Energy Agency, 2023). Demir çelik üretiminin çevresel etkilerini ve küresel ısınmaya katkısını azaltmak için çeşitli önlemler alınmaktadır. Demir çelik üretim tesislerinde enerji verimliliğini artırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Bu sayede, üretim sırasında kullanılan enerji miktarı ve sera gazı emisyonları azaltılabilmektedir. Geri dönüşüm ve hurda demir kullanımı ile hammadde ihtiyacı ve sera gazı emisyonları azaltılmaktadır (Erdem & Günay, 2021). Demir-çelik üretiminde daha

az sera gazı emisyonu ve daha az kirlilik yaratan yeni teknolojiler geliştirilmektedir (Çeştepe ve Tuncel, 2018).

### 2.4.1. Demir-Çelik Endüstrisinde Tufal Atığı

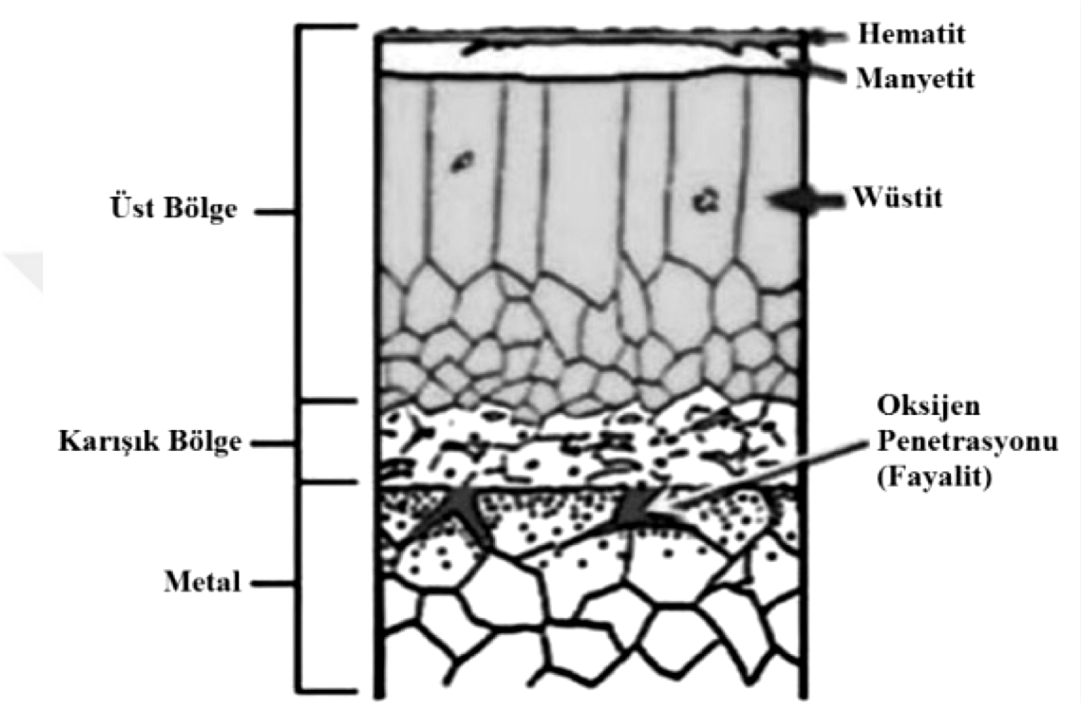
Çelik üretiminde, sürekli döküm makinesinden kalıp çıkışından itibaren yarı mamulün hava ile temas ettiği her aşamada, ardından da haddeleme öncesi tav fırınlarında, çeliğin maruz kaldığı tüm yüksek sıcaklıklarda (1100-1300°C) oksitlenme sonucu oluşan ince pul pul demir oksit tabakasına **tufal** denilmektedir (Cengiz ve diğ., 2019).

Metallerin oksijen, karbon dioksit veya kükürt gibi gazlarla tepkimeye girerek bozulması olayına kuru korozyon veya oksitlenme denir. Bu olay, normal oda sıcaklıklarında veya daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilmektedir. Metallerin oksitlenmesi, en basit tanımıyla oksijen ile birleşerek oksit bileşikleri oluşturmaları ve bu bileşiklerin zamanla gelişmeleridir. Oksitlenme ilk olarak, metalin temiz yüzeyine oksijenin kimyasal olarak yapışmasıyla başlar. Oksijen molekülleri metale yapışarak atomik hale gelir ve metal atomlarıyla elektronlarını paylaşır. Bazı metal atomlarında, yapışan oksijen atomları düzlemlere doğru hızlı bir şekilde hareket eder. Bu hareket, 1 nanometre kalınlığında, oldukça kararlı, sürekli ve yüzeye bağlı tek bir tabaka oluşturur. Bu oksit filminin gelişmesi, oksijenin kimyasal olarak yapışması ve metal ve oksijen iyonlarının yayılmasıyla devam eder. Oksit oluşumunun bu aşamasında, oksit birikiminin oluşması için tercih edilen yüksek enerjili kristal film bölgelerde çekirdeklenme meydana gelir ve oksitlenme ilerler. Bu çekirdek, metalin ve oksijenin yüzeyden yayılmasıyla yatay olarak büyür ve homojen kalınlıkta, sürekli bir ideal tabaka oluşturur (Işıkgül, 2012).

Tufal oluşumu, malzeme yüzeyinde tav fırınlarında ısıtma ve haddeleme işlemleri sırasında meydana gelebilmektedir. Isınma arttıkça tufal oluşumu da hızlanır. Tav fırınlarında yakma işlemi için kullanılan yakıtın aktivatörü olan hava ile fırın içi ortamda doğrudan temas halinde olması nedeniyle oluşan tufal tabakasına Birincil Tufal Tabakası adı verilir (Akkaş ve Çulha, 2020).

Tufal tabakası üç farklı katmandan oluşmaktadır: Hematit ($Fe_2O_3$), Manyetit ($Fe_3O_4$) ve Wüstit (FeO). Bu katmanlar üstten alta doğru sıralanmıştır. Wüstit, en alt tabakadır ve 700°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tufal tabakasının %95 'ini oluşturmaktadır. 570°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı halde bulunmamaktadır ve eriyerek çelik tane sınırlarına ilerleyebilmekte, haddeleme sonrası yüzey kusurlarına neden olabilmektedir. Wüstit 'in ergime sıcaklığı 1370-1425°C arasındadır. Manyetit, orta katmandır ve 700°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tufal

tabakasının %4 'ünü oluşturmaktadır. 500°C 'nin altındaki sıcaklıklarda ise tufal tabakası tamamen Manyetit 'ten oluşmaktadır. Hematit, en üst tabakayı oluşturmakta ve 800°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaya başlamaktadır. Ek olarak, Hematit, tufal tabakasının %1 'ini oluşturmaktadır. Bu üç katman Şekil 2.13 'de Üst Bölge içerisinde, bölgesel olarak gösterilmiştir (Işıkgül,2012; Akkaş ve Çulha, 2020).




**Şekil 2.13:** Tufal oluşumunun şematik görünümü (Akkaş ve Çulha, 2020).

Şekil 2.13 ‘den görüldüğü gibi, Karışık Bölge ‘de, oksidasyon potansiyeli daha düşük olan empüriteler bulunur. Özellikle düşük ergime sıcaklığına sahip Nikel ve Silisyum gibi elementler, yüksek sıcaklıklarda eriyerek metal oksit ara yüzeyinde kırılması zor bir bağ oluşturur. Bu bağ, mekanik olarak üstteki tufal tabakasını tutar. İkincil Tufal Tabakası, fırında oluşan birincil tufal tabakası kırıldıktan sonra yüzeyde tekrar oluşmaya başlayan tufal tabakasıdır. Bu tabakanın kalınlığı hammadde sıcaklığına ve oksidasyon süresine bağlı olarak değişmektedir (Akkaş ve Çulha, 2020).

## 2.5. TUFAL ATIĞINDAN METALİK DEMİRİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Demir doğada genellikle oksitli halde, özellikle manyetit ($Fe_3O_4$) ve hematit ($Fe_2O_3$) olarak bulunmaktadır. Bu oksitli cevherlerde demirden daha fazla oksijene bağlanma eğilimi gösteren CO, $H_2$, C gibi indirgeyici maddeler yardımıyla oksijen oranı azaltılarak, alt oksitlere veya tamamen metalik hale dönüştürülmesi indirgenme işlemi olarak adlandırılmaktadır. İndirgenme işlemi teknolojik açıdan sıvı ham demir üretimi ve sünger demir üretimi olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir (Işıkgül, 2012).

### 2.5.1. Demir Oksitlerin İndirgenme Yöntemleri

Birinci yöntem, yüksek fırında kok kömürü kullanılarak yapılan indirgenme yöntemidir. Bu yöntemde, fırına verilen sıcak hava sayesinde tüyer bölgesinde kok yakılarak karbondioksit ($CO_2$) gazı oluşur. $CO_2$ gazı karbon (C) ile reaksiyona girerek karbonmonoksit (CO) gazını oluşturur (Boudouard Reaksiyonu). Oluşan CO gazı ile de demir oksitler indirgenir. Bu indirgenme yöntemi indirekt indirgenme olarak adlandırılmaktadır. Fırının alt kısımlarında ise katı C ile demir oksitlerin doğrudan temasıyla direkt indirgenme de gerçekleşmektedir. Bu yöntemde yüksek fırından çıkan ürün sıvı ham demir (SHD) 'dir. Ülkemizde bu şekilde üretim yapan tesisler Kardemir, Erdemir ve İsdemir 'dir (Işıkgül,2012).

İkinci yöntemde ise, oksitli demir ergitilmeden katı halde, kömür veya gaz gibi indirgeyici maddeler kullanılarak metalik demire dönüştürülür. Bu yöntemde elde edilen ürün, metal içeriği yüksek olan sünger demirdir. Üretilen sünger demir %90-95 oranında metalik demir içerir. Sünger demir, elektrik ark ocaklarında çelik hurdası yerine veya hurdayla karıştırılarak kullanılabilmektedir. Yüksek fırın üretimi kadar yaygın olmasa da günümüzde bu yöntem ile çelik üretimi giderek önem kazanmaktadır. Farklı üretim metotları da geliştirilmiştir. Sünger demir üretiminde maliyeti etkileyen en önemli unsurlar hammadde fiyatları ve enerji ihtiyacıdır. Bu nedenle, doğalgaz rezervlerinin bol olduğu Hindistan, Rusya, İran, Suudi Arabistan, Meksika ve Venezuela gibi ülkeler sünger demir üretiminde ön sıralarda yer almaktadır (Işıkgül,2012; Yıldız, 2014).

#### *2.5.1.1. Direkt İndirgenme*

Doğrudan indirgenme, metal oksitlerin karbon (C) ile doğrudan reaksiyona girerek indirgenmesi işlemidir. Bu reaksiyonların genel kimyasal denklemi şu şekildedir:

$$MeO + C \rightarrow Me + CO \quad (2.6)$$

Bu denkleme göre, metal oksit (MeO) karbon (C) ile reaksiyona girerek metal (Me) ve CO gazı oluşturmaktadır (Aydın, 2014).

#### *2.5.1.2. İndirekt İndirgenme*

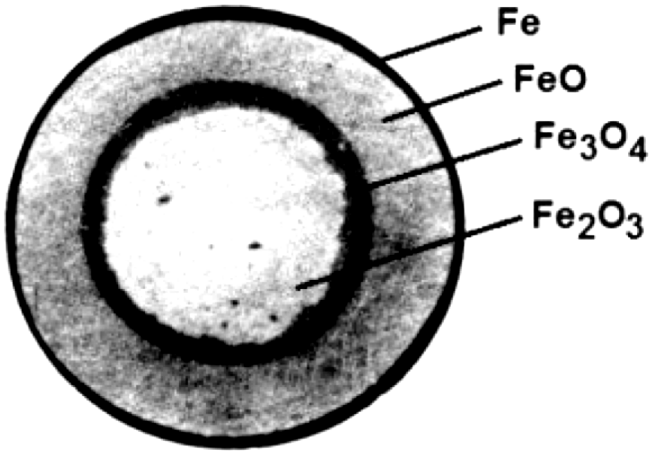
İndirekt indirgenme, metal oksitlerin karbonun (C) yanmasıyla oluşan CO ile indirgenmesi işlemidir. Bu reaksiyonların genel kimyasal denklemi şu şekildedir:

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2 \quad (2.7)$$

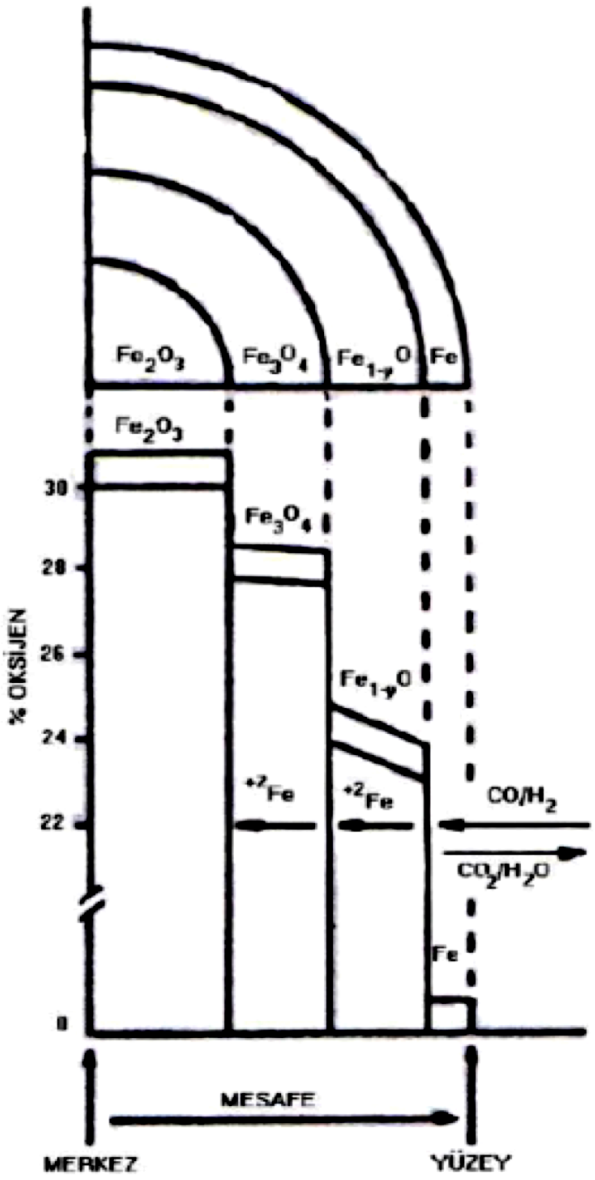
Bu denkleme göre, metal oksit (MeO) CO ile reaksiyona girerek metal (Me) ve karbondioksit ($CO_2$) gazı oluşturmaktadır (Aydın, 2014).

### 2.5.2. Demir Oksitlerin İndirgenme Mekanizması

Yüksek sıcaklıklarda indirgeyici gazlar veya katı maddeler kullanılarak demir oksitlerin ($Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, FeO) metalik demir (Fe) haline dönüştürülmesi indirgenme prosesi ile sağlanmaktadır. Bu proses, çelik üretiminin temel adımlarından biridir. Demir cevheri, yaklaşık 570°C 'nin üzerindeki indirgeyici ortamlarda kademeli olarak değişime uğramaktadır (Yıldız, 2014). Bu değişim ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$) Şekil 2.14 ‘de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.15 ‘te ise Edstorm tarafından ileri sürülen indirgenme mekanizması gösterilmiştir.




**Şekil 2.14:** Cevherin dış yüzeyinden başlayan indirgenmenin temsili şekli (Şeşen, 1988).




**Şekil 2.15:** Edstrom tarafından ileri sürülen indirgenme mekanizması (Şeşen, 1988).

İndirgenme, cevherin veya peletin dış yüzeyinden merkezine doğru ilerler. İndirgeyici gazlar, cevherin içlerine doğru ilerlerken, indirgenme sonucunda oluşan gazlar da dışarı doğru atılır (Yıldız, 2014).

İndirgeyici maddeler katı ve gaz indirgeyiciler olmak üzere iki kısımda incelenebilmektedir. Metalürjik kok, yarı kok, düşük kaliteli kömür katı indirgeyiciler olarak kullanılırken; CO, $H_2$, $CH_4$ ve bu gazların karışımları da gaz indirgeyiciler olarak kullanılmaktadır (Yıldız, 2014).

Hidrojen ($H_2$) gazı indirgeyici olarak kullanıldığında, hematitten başlayarak şu tepkimeler gerçekleşmektedir:

$$3\ Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + H_2O \quad (2.8)$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3\ FeO + H_2O \quad (2.9)$$

$$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O \quad (2.10)$$

İndirgenme prosesinin verimliliği, kullanılan indirgeyici maddeye, sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlıdır. Yüksek fırınlarda indirgeme işlemi kok ile gerçekleştirilirken, direkt indirgeme yöntemlerinde doğalgaz veya hidrojen gibi gazlar tercih edilebilmektedir. İndirgeme işlemi sonucunda elde edilen sünger demir, çelik üretiminde hammadde olarak kullanılabilmektedir (Yıldız, 2014).

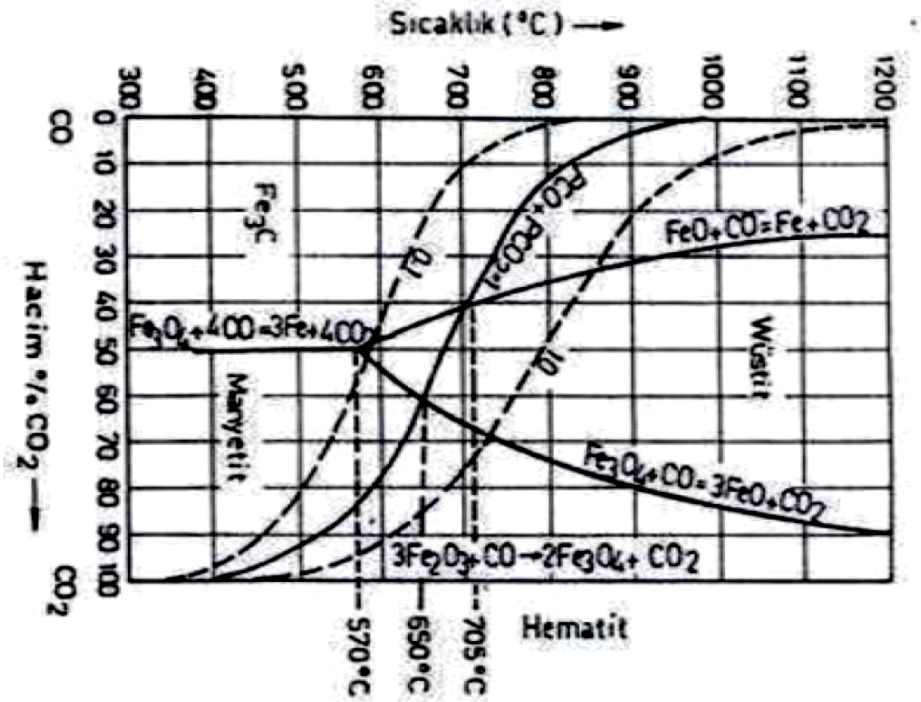
Karbonmonoksit (CO) gazı indirgeyici olarak kullanıldığında, hematit ($Fe_2O_3$) cevherinin indirgenmesi şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$3\ Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2 \quad (2.11)$$

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\ FeO + CO_2 \quad (2.12)$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \quad (2.13)$$

İndirgenmenin gerçekleşmesi için, ortam gazlarının indirgeme potansiyelinin yüksek olması gerekmektedir. Bunu ifade etmek için ($H_2 + CO$) / ($H_2O + CO_2$) oranının yüksek olması önem arz etmektedir. Tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli minimum sıcaklığın sağlanması gerekmektedir (Yıldız, 2014). Yüksek fırında demir cevherinin indirgenmesi, kok kömüründen gelen karbonun (C) yanmasıyla üreyen CO gazı ile gerçekleşir. Bu işlemde Boudouard dengesi ($CO_2 + C \rightleftharpoons {}_2CO$) önemli rol oynamaktadır. Demir-oksijen-karbon dengesini gösteren Bauer-Glaessner diyagramı ve Boudouard eğrileri Şekil 2.16 ‘da verilmiştir.




**Şekil 2.16:** Bauer Glaessner Diyagramı ve Boudouard eğrileri (Aydın, 2014).

Bu diyagramdan, 1 atmosfer basınç altında ve C ile dengedeki $CO/CO_2$ karışımıyla, 710°C (983 K) 'nin üzerindeki sıcaklıklarda demir oksitlerin indirgenebileceği görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise bu reaksiyon ters yönde ilerleyerek $CO_2$ 'den C açığa çıkarmakta ve bu da kurumlaşma olarak adlandırılmaktadır (Şeşen, 1988).

### 2.5.3. Karbürizasyon Prosesi

Karbürleme, termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemidir. Bu yöntem, düşük karbonlu çeliklerin yüzeyini karbonla zenginleştirerek sertleştirmeyi amaçlamaktadır. Karbürizasyon işlemi karbon emdirilmesi, su verme ve sertleşme olarak 3 aşamada gerçekleşmektedir. Karbon emdirme işlemi, çeliğin östenit faz sıcaklığı aralığında gerçekleştirilmektedir. Bu aşamada, karbon verici ortam (katı, sıvı veya gaz), malzemenin yüzeyine yayılır ve karbonun difüzyonu sağlanır. Karbon emdirme işleminden sonra, parçaya su verilerek yüzeyinin sertleştirilmesi sağlanır. Karbürleme sonucunda, malzemenin yüzeyi sertleşirken çekirdek yapısı yumuşak ve tok kalır (Çölova, 2021).

Karbürizasyon (karbon verme işlemi), katı, sıvı veya gaz ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Fakat karbon taşınımı her zaman gaz fazında gerçekleşmektedir. Ortama göre sertlik derinliği değişebilmektedir. İstenilen sertlik derinliğinin ayarlanması için uygulanan sıcaklık ve süre kritik önem taşımaktadır.

Katı ortamda karbürleme yönteminde, C kaynağı olarak kömür gibi katı bir malzeme kullanılarak bir kutu içerisinde, kutunun fırına verilmesi ile sertleştirme gerçekleştirilmektedir. Sıvı ortamda karbürleme yönteminde, karbürleme yapılacak parça, tuz banyoları içerisinde karbon emdirilerek sertleştirilmektedir. Gaz ortamda karbürleme yönteminde ise C kaynağı olarak çeşitli gazlar kullanılmakta ve sertleştirme işlemi yapılmaktadır.

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, gazla karbürleme yöntemi son yıllarda çeliklere istenilen sertlik ve dayanıklılığı kazandırmada oldukça önemli bir yere sahip olmuştur. Bu yöntemde, etan ($C_2H_6$), metan ($CH_4$), propan ($C_3H_8$) ve hava gazı gibi hidrokarbon gaz karışımları karbon verici olarak kullanılmaktadır (Çölova, 2021).

Gaz ortamda kabürleme aşamaları:

- Yanma Reaksiyonları: Isıtma işlemi sırasında karbon verici gazlar yanma reaksiyonlarına girerek karbondioksit ($CO_2$) ve karbon monoksit (CO) gibi ürünler oluşturur.
- Karbon Difüzyonu: Yanma reaksiyonlarından oluşan atomik karbon, östenit fazdaki sıcaklık değerine ulaşmış çelik parçanın yüzeyine nüfuz eder.
- Termokimyasal Sertleşme: Parçanın yüzeyinde termokimyasal sertleşme gerçekleşir.
- Su Verme: Parçaya su verme işlemi yapılarak yüzeydeki istenilen sertlik ve iç yapıdaki tokluk sağlanır (Çölova, 2021).

Gaz ortamda kabürleme sırasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler:

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (2.14)$$

$$CH_4 \rightarrow C + H_2 \quad (2.15)$$

$$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O \quad (2.16)$$



**Şekil 2.17:** Yüksek basınçlı gaz ile sertleştirme fırını (Çölova, 2021).

Gazla karbürleme, çeliklere yüksek sertlik ve dayanıklılık kazandırmak için modern ve etkili bir yöntemdir. Yatırım maliyeti ve karbon verici gaz maliyeti gibi dezavantajları olsa da işlem süresinin kısalığı, uygulama alan sınırı olmaması, yüksek yüzey kalitesi ve C verici gazların tekrar kullanımının mümkün olması gibi önemli avantajları da mevcuttur (Çölova, 2021).

## 2.6. LİTERATÜR TARAMASI

Niezgoda ve diğ. (2020) tarafından ömrünü tamamlamış lastiklerin (ÖTL) pirolizi ile depolanabilir enerji taşıyıcılarının elde edilmesi süreçlerinin tasarımı, kullanımı ve yatırım getirisi üzerine bir araştırma yapılmıştır. Yapılan araştırma ile ÖTL pirolizinin süreç tasarımında piroliz reaktöründe oluşan piroliz buharının dolaylı soğutma ortamı olarak hava kullanılan çapraz akışlı bir kondansatör sayesinde yoğunlaşabilir fraksiyona (yağ) ve yoğunlaşmayan (gaz) fraksiyonuna dönüştürüleceği ve elde edilen gazın 6 bar basınca sıkıştırılarak bir kısmının sürekli enerji eldesinde kullanılabileceği, bir kısmının ise yüksek talep zamanlarında kullanılabilmek için depolanabileceği sonucu elde edilmiştir. 3 ton/saat ÖTL ‘nin pirolizi için gerekli ısı miktarının 380$^{o}$C ‘de 271 kW olduğu, çapraz akışlı kondansatör için 13,2 m$^{2}$ ‘lik ısı transfer alanı gerektiği, yatırım getirisi 2 ila 3 yıl arasında olmasına rağmen ürün katma değeri ve büyük ölçekli kapasitesi, prosesi ekonomik olarak uygulanabilir hale getirdiği sonucuna varılmıştır.

Al-Salem (2020) tarafından sabit yataklı, 3 bölmeli ısıtma elemanı kullanılan, yeni geliştirilmiş ve patentli bir reaktör sisteminde ÖTL ‘lerin pirolizi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Piroliz reaksiyonu 500 ila 700 $^{o}$C arasında yürütülmüş ve 500 $^{o}$C 'de maksimum piroliz yağı elde edilmiştir. Piroliz ile elde edilen yağın kalıcı (yoğunlaşmayan) gaz ürünlerine dönüştürülmesinin teşvik edilmesi gerektiği, kütle dengesi, kükürt içeriği ve daha yüksek ısıtma değeri dahil olmak üzere yağ verimi ve özellikleri, pirolitik yağın piyasa yakıt standartlarını sağladığı ve atıklardan yeşil ve yenilenebilir bir kaynak haline getirilebileceği sonucu elde edilmiştir. ÖTL’nin 550 $^{o}$C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda pirolizi ile tetradekanoik asit, limonen ve eikozanın yanı sıra diğer önemli kimyasal grupların elde edilebileceği ve reaktörün kurulumu ile getiri oranı yüksek ekonomik değer elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Xu ve diğ. (2021) tarafından Biyokütle ve plastik atıkların (PE) kömür destekli katalizörle eş pirolizinden $H_2$ üretimi için kok birikimleri ile gaz arasındaki sinerjik mekanizma üzerine bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışma ile hammadde karıştırma oranının katalizör yüzeyinde amorf kok ve çok duvarlı karbon nano tüplerin rekabetçi büyümesinde belirleyici bir rol oynadığı belirlenmiştir. Düşük PE oranı (%50 ağırlık) için $H_2$ veriminde negatif bir sinerji ürettiği ve böylece katalizörün deaktivasyonuna neden olduğu tespit edilmiştir. Sentez gazı kalitesi üzerinde maksimum pozitif sinerji %75 PE oranında elde edilmiştir. Uygun PE oranları (>%50), biyokütle ve plastiklerin eş-pirolizi sırasında kok doğasını düzenleyerek gaz dönüşümü üzerinde pozitif bir sinerji uygulayabildiği sonucuna elde edilmiştir.

Das ve Tiwari (2018) tarafından düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (LDPE ve HDPE) ve polipropilen (PP) plastik atıklarının yavaş piroliz ile değerlendirilmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Söz konusu atıklar yarı kesikli reaktörde düşük sıcaklıkta (300 °C ila 400 °C) yavaş piroliz ile plastikten türetilen yağa (PTY) dönüştürülmüştür. PTY örnekleri, piroliz sıcaklığına bağlı olarak bileşimlerinde ve yakıt özelliklerinde değişiklik gösterdiği, PP'nin düşük sıcaklıkta pirolizinden elde edilen PTY örnekleri düşük viskoziteye, yüksek oktan sayısına ve yüksek kalorifik değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Gaz halindeki üründe $C_1$–$C_5$ aralığında çeşitli hidrokarbon gazlarıyla birlikte eser miktarda hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit gazlarının elde edildiği tespit edilmiştir.

Uçar ve diğ. (2008) tarafından atık etilen vinil asetat (EVA) kopolimerinin atık polipropilenin (PP) termal bozunmasına etkisi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Atık PP, atık EVA ve bunların karışımlarının pirolizi 500 °C 'de sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

PP/EVA karışımlarındaki farklı atık EVA oranlarının atık PP 'nin termal bozunumu üzerindeki etkisi hem ürün dağılımları hem de sıvı yakıt özellikleri açısından araştırılmıştır. Atık PP 'den elde edilen ürünler ile atık EVA 'dan elde edilen ürünler arasında sinerjik bir etki görülmediği tespit edilmiştir. Atık PP/EVA karışımlarındaki atık EVA oranı artarken, pirolitik sıvıların aromatik içeriğinin arttığı ve sonrasında pirolitik sıvıların parafinik içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. Ek olarak, atık PP/EVA karışımlarından elde edilen pirolitik sıvıların kaynama noktası dağılımlarının, test edilen tüm atık PP/EVA karışım oranları için benzer olduğu rapor edilmiştir.

Gündoğdu (2013) tarafından demir-çelik tesislerinde açığa çıkan tufalden demirin geri kazanımı üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma ile çelik üretiminde açığa çıkan tufalin kömür ile karıştırılarak melas ile peletlenmesi ve bu peletlerin indirgenme kabiliyetlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Tufallerin cevher konsantresi ile karıştırılarak farklı fırınlarda kullanılabilirliği ve indirgenebilirliği araştırılmıştır. Farklı işletmelerden temin edilen tufal yığınlarının analizleri yapılarak peletleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen peletlere linyit ilavesi ile kompozit palet özellikleri taşıyan tabletler üretilmiştir. Çalışma sonucunda ince öğütmeye gerek kalmadan tufaller 1 mm altında olacak şekilde, içinde %30, %40, %50 ve %60 konsantre cevher olan dört farklı oranda tufal ve konsantre karışımından 5-20 mm arasında peletler üretilmiştir. Boyut büyüme en çok %60 konsantre demir cevheri ve %40 tufal karışımında 20 mm olarak elde edilmiştir. Dört farklı karışımdan alınan hammaddeden elde edilen tabletlerde en yüksek indirgeme süresi ve oranı olarak %30 Konsantre Cevher ve %70 Tufal bileşimine sahip karışımda bulunmuş ve tufal miktarı arttıkça redüksiyon oranında artış olduğu görülmüştür. Karışımın 20. dakika sonunda %92,83 metalizasyon derecesine ulaştığı, %60 Konsantre cevher ile %40 Tufal karışımında 60 dakika sonunda metalizasyon oranı %88'de kaldığı tespit edilmiştir.

Buğdaycı ve diğ. (2018) metalotermik indirgeme yoluyla hadde tufalinden demir bazlı alaşımların üretimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada, metalotermik indirgeme işlemi yoluyla karbon içermeyen demir içeren alaşımların (alaşımsız demir, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mo) üretiminde demir kaynağı olarak tufalin kullanımı araştırılmıştır. Termodinamik hesaplamalar ve deneysel çalışmalar 100 g tufal temelinde, alaşımsız Fe üretimi için farklı stokiyometrik miktarlarda tufal ve alüminyum (Al) tozlarının (indirgeyici olarak) etkileri incelenmiştir. Aynı zamanda, Fe bazlı alaşımların üretimi sırasında farklı miktarda metal oksit oranları ve metal geri kazanımları, bileşimleri ve nihai alaşımların mikro yapısı

üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Alaşımsız Fe üretimi sırasında en yüksek demir geri kazanımı, 100 g tufal ve %100 stokiyometrik Al (28,6 g) içeren karışım kullanılarak %95,14 olarak elde edilmiştir. Fe bazlı alaşım üretim serilerinde, en yüksek metal geri kazanım değerlerine sırasıyla Fe için %95,0, Ni için %95,1, Cr için %68,3 ve Mo için %77,2 'ye kadar ulaşılmıştır.

Tahari ve diğ. (2019) tarafından hidrojen ve çeşitli karbon monoksit konsantrasyonlarının düşük sıcaklıkta demir oksidin indirgenme davranışına etkisini araştıran bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, $Fe_2O_3$ 'ten hidrojen ($H_2$) ve karbon monoksit (CO) gazlarını kullanarak $Fe_3O_4$ üretmek ve bu gazların düşük sıcaklıkta (500$^oC$ 'nin altında) $Fe_2O_3$ 'ün $Fe_3O_4$ 'e indirgenmesindeki etkisi incelenmiştir. %20 $H_2/N_2$, %10 $CO/N_2$, %20 $CO/N_2$ ve %40 $CO/N_2$ varlığında sıcaklık programlı indirgenme kullanılarak indirgenme sıcaklığı davranışı araştırılmıştır. Sonuçlara göre, $Fe_2O_3$ 'ün düşük sıcaklıktaki ilk indirgenme tepe noktasının $H_2$ 'ye kıyasla CO atmosferinde daha hızlı göründüğü belirlenmiştir. CO konsantrasyonu azaltıldığında tüm indirgenme tepe noktaları daha yüksek sıcaklığa kaydığı ve $H_2$ ile ilk indirgeme CO ile karşılaştırıldığında $Fe_2O_3$ 'ün 800°C 'nin altındaki sıcaklıkta Fe 'ye tamamen indirgenmesiyle daha iyi bir indirgeme gösterdiği tespit edilmiştir. Termodinamik hesaplama, CO 'nun $H_2$ 'den daha iyi bir indirgeyici olarak davrandığını, reaksiyonun entalpi değişiminin $H_2$ 'den daha ekzotermik olduğu ve 500°C 'deki Gibbs serbest enerjisindeki değişim $Fe_2O_3$ 'ü $Fe_3O_4$ 'e dönüştürmede daha kendiliğinden gerçekleşen reaksiyona yönelik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Xue ve diğ. (2022) tarafından çelik fabrikası tozundan çinko ve demirin geri kazanımı alanındaki mevcut teknolojiler üzerine bir araştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmada, öncelikle farklı süreçlerden gelen çelik fabrikası tozunun (tufal) kaynakları ve özellikleri analiz edilmiştir. Tufal bertarafı için fiziksel, hidrometalurjik, pirometalurjik ve pirometalurji-hidrometalurji birleşik süreçlerinin mekanizmaları sunulmuş ve bu yöntemler enerji tüketimi, süreç karmaşıklığı ve endüstriyel uygulama açısından karşılaştırılmıştır. Yapılan inceleme sonucunda; çelik tozundaki çinkoyu hidrometalurji işlemiyle geri kazanmanın ekonomik faydaları düşük ve yıkamadan sonraki kalıntının çelik tesislerinde yeniden kullanılması zor olduğu, bu durumunda demir kaynağı israfına neden olduğu belirlenmiştir. Tufaldeki çinko içeriğinin düşük olması nedeniyle Waelz işlemi kullanılarak çinkoyu ekonomik olarak geri kazanmanın da zor olduğu, bu nedenle, tufalden çinko ve demirin eşzamanlı geri kazanımını gerçekleştirmenin gerekli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çalışma sonucunda pirometalurjik işlem ve pirometalurji-hidrometalurji kombine işlemi, tufalin geri dönüşümündeki ana

eğilimlerin başında geldiği ve değerli metallerin ekonomik olarak geri kazanılmasını gerçekleştirmek için, metal içeren fazların karmaşık yapısı, üretilen kalıntılardaki zararlı safsızlıkların indirgenmesi ve zenginleştirilmesinden sonra demir dışı metallerin yeniden oksidasyon sorunlarının çözülmesi gerektiği belirlenmiştir.

Zhou ve diğ. (2019) tarafından ceviz kabuğu kömürünün yeşil indirgeyici olarak kullanılmasıyla atık bakır cürufundan demirin daha temiz geri dönüşümü araştırılmıştır. Bu çalışmada, ceviz kabuğu termal davranışını değerlendirmek için termo-analitik yöntemlerle incelenmiştir. Biyokömür 600$^{o}$C 'de piroliz işlemi ile elde edilmiştir. Biyokömür karakterizasyonu ayrıntılı olarak incelenmiş ve yaklaşık analiz sonucu ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün yüksek sabit karbon içeriğine, düşük kül içeriğine sahip olduğunu tespit edilmiştir. Çalışmada, biyokömür, demir geri kazanımı için atık bakır cürufunu azaltmak için bir indirgeyici olarak kullanılmıştır. Bakır cürufunun biyokömürle indirgeme süreci teorik olarak analiz edilmiş ve cüruftaki demir, indirgeme ve manyetik ayırma yöntemi ile verimli bir şekilde geri kazanılmıştır. Araştırma sonucunda ceviz kabuğundan elde edilen biyokömürün atık bakır cürufundaki demir fazını azaltmak ve tehlikeli atıkların temiz kullanımını gerçekleştirmek için yeşil bir indirgeyici olarak kullanılabileceğini sonucuna ulaşılmıştır.

Ataş (2021) tarafından doğrudan indirgenmiş demirin elektrik ark ocaklı tesislerde hurdaya alternatif hammadde kaynağı olarak kullanılması üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada elektrik ark ocağı ile çelik üretiminde hammadde olarak doğrudan indirgenmiş demir ve sıcak briketlenmiş demir gibi cevher bazlı metalik ürünlerin kullanımının avantajlarını belirlemek hedeflenmiştir. Çalışma sonucunda doğrudan indirgenmiş demir kullanımı elektrik ark ocağında çelik üretim maliyetini düşürücü etki sağladığı, ek olarak doğrudan indirgenmiş demir ve sıcak briketlenmiş demir ile üretilen çeliklerdeki Cu, S ve P oranlarının hurda ile üretilen çeliğe nazaran oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

El-Shiekh ve diğ. (2023) tarafından eğimli döner fırın kullanılarak tufal atığından indirgenmiş demir üretimi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Demir kaynağı olarak sadece hadde tufalini kullanarak, %93 metalizasyon derecesine sahip, küre şeklinde indirgenmiş demir üretmeyi başaran araştırmacılar bu çalışmada yakıt tüketimi ile indirgenmiş demirin metalleşme derecesi arasındaki ilişkinin yanı sıra fırın devir sayısının üretilen kürelerin kesit çapı üzerindeki etkisini incelemiştir. Proses parametrelerini ayarlayarak kesit çapı 10 mm'den 400 mm'ye kadar değişen küresel demir üretimini başaran araştırmacılar, elde ettikleri yüksek

kaliteli indirgenmiş demirin, geleneksel çelik üretim yöntemlerinde doğrudan veya hurdanın yerine kullanılabilir olduğu görüşünü bildirmişlerdir.

Kar ve diğ. (2023) tarafından boksit kalıntısı-kalsit sinterlenmiş peletlerin yüksek sıcaklıklarda ve farklı gaz akış hızlarında hidrojen ile izotermal indirgenmesi incelenmiştir. 500–1000 °C 'de $H_2$ tarafından doğrudan indirgenmenin kinetiğini incelemek için termogravimetrik bir teknik uygulanmıştır. Sinterlenmiş oksit peletlerdeki demirin esas olarak kahverengi millerit, srebro dolskit ve fayalit formunda bulunduğu gözlenmiştir. Deneysel gözlemlerden, boksit kalıntısı-CaO sinterlenmiş peletlerin hidrojen ile indirgenmesi için en uygun koşulun 1000 °C 'de 60 dakika olduğu bulunmuştur.

Cavaliere ve diğ. (2024) tarafından yüksek kaliteli peletlerin hidrojen ile doğrudan indirgenmesi ve yeniden oksidasyon davranışı üzerine bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Araştırmada baziklik indeksi 0,5 'e yakın olan yüksek dereceli peletler saf hidrojen atmosferinde doğrudan indirgenerek, indirgeme deneyleri 8 bar basınçta 800–1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. İndirgemenin ardından peletler, gözenek boyutlarında ve görünümünde kayda değer bir değişiklikle birlikte %15 'ten daha fazla bir gözeneklilik değişimi gösterdiği tespit edilmiştir. İndirgemenin ardından peletler 200-700 °C sıcaklık aralığında farklı zamanlarda yeniden oksitlenmiştir. 500 °C 'ye kadar oksidasyona bağlı ağırlık artışı çok yavaş sonuçlanmış, daha yüksek sıcaklıklarda ise yeniden oksidasyon davranışında çok dikkat çekici bir hızlanma belirlenmiştir.

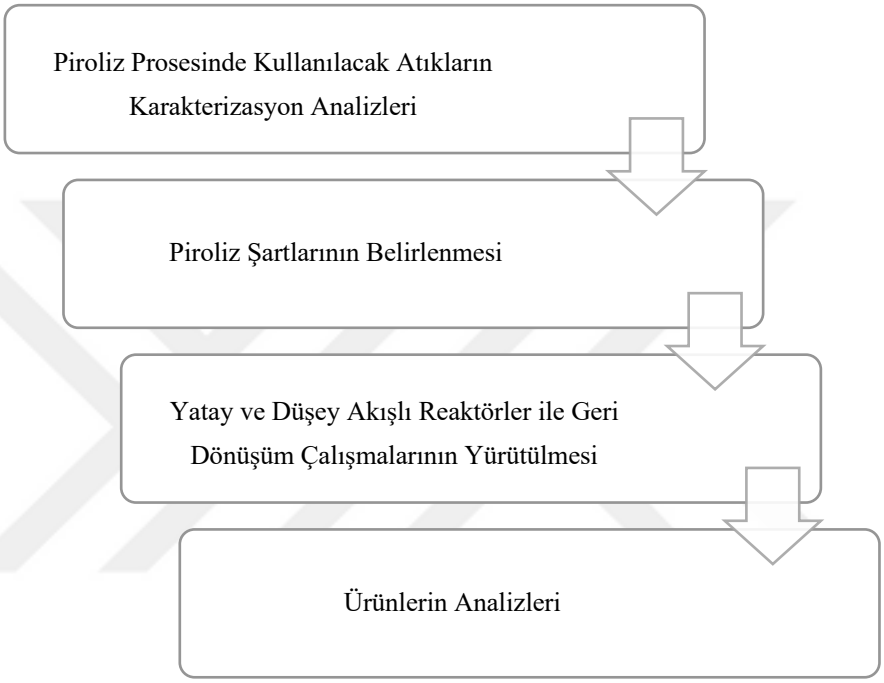
Zakeri ve diğ. (2023) tarafından hidrojen bazlı demir oksitlerin doğrudan redüksiyonunun kirliliklerin etkisine ilişkin bir inceleme gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, doğrudan indirgenmiş demir sistemleri için çeşitli tasarım ve işletme senaryolarının tekno-ekonomik analizleri gerçekleştirilmiştir. Entegre doğrudan indirgenmiş demir, çelik fabrikalarında hem ısıtma hem de demir cevheri azaltımı için yenilenebilir $H_2$ kullanımının doğrudan $CO_2$ emisyonlarını %85 'e kadar azaltabileceğini, ancak $H_2$ tedarik maliyetinin kg $H_2$ başına 1,63 ABD Doları veya daha az olmasını gerektireceği belirlenmiştir. $H_2$ 'yi yalnızca demir cevheri azaltımı için kullanırken, kg başına 1,70 $'lık $H_2$ tedarik maliyetiyle ekonomik uygulanabilirliğe ulaşılabileceği ve tesis sahasında $CO_2$ emisyonunda %76 'lık bir azalma elde edilebileceği bulunmuştur.

Literatürde lastik, plastik ve kağıt atıkları ile ilgili birçok piroliz araştırması gerçekleştirilmiş ve genel olarak piroliz ürünlerinden sıvı ve katı faz için çalışmalar yapılmıştır. Pirolizden elde

edilen gaz ürünün değerlendirilmesi ile ilgili çalışmaların literatürde eksikliği tespit edilmiştir. Bu tez kapsamında atık malzemelerden piroliz ile üretilen gaz ürünün indirgenme prosesinde değerlendirilerek tufalden metalik demirin geri dönüşümü amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, farklı reaktör tiplerinde araştırmalar yapılmış ve indirgenme için optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır.

# 3. YÖNTEM

Tez kapsamında yürütülen çalışmaların aşamaları Şekil 3.1 ‘de akış diyagramı olarak sunulmuştur.




**Şekil 3.1:** Tez çalışma planı akış diyagramı.

## 3.1. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Tez çalışması kapsamında piroliz/gazlaştırma proseslerinde kullanılmak üzere, kağıt endüstrisi proses atıkları (KEPA), ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) ve plastik olarak yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polikarbonat (PC), etilen vinil asetat (EVA) atıkları (KEPA, kağıt endüstrisinde üretim proseslerinde oluşan atıklar; ÖTL, otomobil lastikleri; HDPE: atık su şişesi kapakları; PC: atık su damacanası; EVA: ambalaj film) ile çalışılmıştır. Atıkların Kimyasal Analizleri (Kül, Nem, Uçucu madde, Sabit karbon), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) testleri gerçekleştirilmiştir. Bomba kalorimetre ve Elementel analiz (CHNS) cihazları ile atıkların kalorifik değer analizleri ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tufal atığının ve metal geri dönüşümü ile elde edilen ürün tozunun X Işınları Kırınım Analizi (XRD) ile karakterizasyonları belirlenmiştir. Ayrıca ürün tozunun morfolojisinin incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Sıvı ürün karakterizasyonu için FTIR, Elementel analiz ve Isıl değer analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz ürünlerin karakterizasyonunu belirlemek için Sürekli Gaz Analizörü kullanılmış ve CO, $CO_2$, $H_2$, $CH_4$, $O_2$ içerikleri belirlenerek ısıl değer hesapları yapılmıştır.

### 3.1.1. Kül Tayini

Tez kapsamında kullanılan katı atıkların kül analizleri ASTM D 3174 standardı esas alınarak yapılmıştır. Bu metot, analiz numunesindeki inorganik kalıntının kül olarak belirlenmesini kapsamaktadır (ASTM D 3174). Numune kütlesi, sıcaklık, zaman, atmosfer ve ekipman özelliklerinin belirtilen koşulları altında, numunenin yakıldıktan sonra kalan kalıntısının kütlesi ölçülerek ilgili örneğin kül içeriği belirlenmektedir (ASTM D 7582). Şekil 3.2 'de kül tayini için hazırlanan plastik numuneler ve Şekil 3.3 'de kül tayininin yapıldığı kül fırını verilmiştir.



**Şekil 3.2:** Kül tayini için kullanılan plastik türleri.



**Şekil 3.3:** Kül fırını.

### 3.1.2. Nem Tayini

Tez kapsamında kullanılan katı atıkların nem analizleri ASTM D 3173 standardı esas alınarak yapılmıştır. Belirli sıcaklık, zaman, atmosfer, numune kütlesi ve ekipman özellikleri koşulları altında ısıtıldığında, analiz numunesinin kütlesindeki kayıp ölçülerek nem içeriği belirlenmektedir (ASTM D 7582). Nem tayininde Şekil 3.4 'te gösterilen etüv cihazı kullanılmıştır.



**Şekil 3.4:** Etüv.

### 3.1.3. Uçucu Madde Tayini

Tez kapsamında kullanılan katı atıkların uçucu madde analizleri ASTM D 3175 standardı esas alınarak yapılmıştır. Kontrollü koşullar altında ısıtıldığında, analiz numunesinin kütlesindeki kayıp ölçülerek uçucu madde içeriği belirlenmektedir (ASTM D 7582).

### 3.1.4. Sabit Karbon Tayini

Sabit karbon yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamı ile 100 arasındaki farktır. Sabit karbon değeri, tespit edilen nem, kül ve uçucu madde miktarlarının toplanıp 100'den çıkarılması ile hesaplanmaktadır (ASTM-D3172-13). $Sabit\ Karbon$ (% $ağırlık$) = 100 − (%$Nem$ + %$Kül$ + %$Uçucu\ madde$) şeklinde hesaplanmaktadır.

### 3.1.5. Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi tekniğinde, Infrared ışının soğurulması ile moleküle özgü titreşimler meydana gelmekte ve bunun sonucu olarak belirli frekans değerlerinde moleküle ait karakteristik sinyaller (bantlar) oluşmaktadır. Bu sayede FTIR ile katı, sıvı ve çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupların tespiti gerçekleştirilebilmektedir. Tez kapsamındaki katı atıklara, molekül veya bileşik yapısında bulunan bağları hakkında tanımlayıcı bilgi vermesi amacıyla, Bruker marka Alpha-P ATR model enstrümental analiz cihazında 4000-400 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün analizi için JASCO marka FT/IR 4700 model FTIR analiz cihazı kullanılmıştır.

### 3.1.6. Termogravimektrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, artan sıcaklık sonucu numunenin kütlesinde meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak ölçülmesi esasına dayanan bir tekniktir. Ağırlık değişimi, yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Termogravimetrik analizde, numunenin kütlesi, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu veya her ikisi olarak tekrar tekrar kaydedilir. Tipik bir analizde, sıcaklık normal olarak ortam sıcaklığından belirli bir sıcaklığa yükseltilir ve bu sıcaklıkta belirli bir süre boyunca tutulur. Kütle değişimi tüm analiz boyunca sürekli kaydedilir. Analizler numunenin yükseltgenmesini engellemek amacıyla azot ortamında gerçekleştirilir. Bu tez kapsamında kullanılan atık numunelerinin termogravimetrik analizleri Hitachi marka EXSTAR TG/DTA6200 model cihaz kullanılarak, inert azot gaz atmosferi altında 10 K/dk ısıtma hızı uygulanarak yapılmıştır.

### 3.1.7. Kalorifik Değer Analizi (Bomba Kalorimetre)

Katı ve sıvı numunelerin kalorifik değerlerini belirlemek amacıyla, yanma prensibiyle çalışan bomba kalorimetre cihazları kullanılmaktadır. Yüksek basınca dayanıklı bir kap (bomba kalorimetresi kabı) içerisinde bulunan hammaddenin saf oksijen ortamında yakılması ile açığa çıkan ısının, kabın çevresinde bulunan suyu ısıtması ile bir sıcaklık değişimi meydana gelmektedir. Suyun sıcaklığındaki bu değişim ürünün ısıl değerinin (enerjisinin) belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu tez kapsamında kullanılan katı atıkların ve oluşan ürünlerin kalorifik

değerlerinin belirlenmesi için Şekil 3.5 ‘te verilen IKA C200 Model Bomba Kalorimetre Cihazı kullanılmıştır.



**Şekil 3.5:** Bomba kalorimetre cihazı.

### 3.1.8. Elementel Analiz (CHNS)

Karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içeren organik numunelerde kantitatif tayin için kullanılan elementel analiz cihazının temel çalışma prensibi, numunenin yüksek sıcaklıkta (≥1100º C) yakılarak gaz haline getirilmesine dayanmaktadır. Oluşan ürünler kromatografi kolonuna gönderilir ve kolonda ayrılarak tayin gerçekleştirilir. Tez kapsamındaki katı atıkların elementel analizleri Thermo 2000 Marka Elementel Analiz Cihazı (CHNS) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.6).




**Şekil 3.6:** Elementel analiz cihazı.

### 3.1.9. X Işınları Kırınım Analizi (XRD)

Tüm katı maddeler yaklaşık %95 kristal yapıdadır. Her madde kendi içerisinde belirli dizinimlere sahip atomların oluşturduğu paralel düzlemlerden oluşmaktadır. Zamanla X-ışınları kristal etkileşimde madde (faz), bir kırınım deseni almaktadır. Her kristal madde her zaman aynı desende bir şekil vermektedir. Bu nedenle, saf bir maddenin X ışını kırınım deseni, maddenin parmak izi gibi tanımlanabilmektedir. Toz kırınım yöntemi ideal karakterizasyon için oldukça uygun bir yöntemdir. XRD kristal maddelerin fazlarını belirlemek için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir. Yeterli sayıda kristalin ve kristal yönlenmelerinin analize dahil edilmesi ve doğru sonuçların elde edilebilmesi için öğütme zorunlu bir işlemdir. Öğütme ile piklerin daha keskin ve doğru şiddette elde edilebilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca kırınım desenini oluşturacak yeterli sayıda kristal ile ölçüm yapabilmeyi sağlamaktadır. Deneysel XRD verileri, incelenen örnekte hangi fazların mevcut olduğunu belirlemek için referans desenler ile eşleştirilmektedir. Böylece örneğin içeriğindeki fazlar belirlenebilmektedir. Bu tez kapsamında kullanılan tufal atığının ve elde edilen toz ürünlerin faz analizleri Cu radyasyon tüpü ile donatılmış ($\lambda_{K\alpha}$ = 0,15418 nm) Rigaku D/Max-2200/PC marka X Işınları Difraktometresi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

SEM, çeşitli malzemelerin yüksek çözünürlük performansıyla yüzeylerinin görüntülenmesinde, parçacıkların morfolojik yapısı, parçacık boyutları ve elementel analizlerinin belirlenmesinde kullanılan bir cihazdır. Tez çalışması kapsamında oluşan toz ürünlerin morfolojik karakterlerinin incelenmesi için FEI marka QUANTA FEG 250 model FEG-SEM cihazı kullanılmıştır.

### 3.1.11. Gaz Ürün Analizleri ve Isıl Değer Hesapları

Piroliz sonucu oluşan ve indirgenme prosesinde kullanıldıktan sonra geriye kalan gaz ürünün ölçümleri için ABB marka AO2020 model sürekli gaz analizörü kullanılmıştır (Şekil 3.7). Gaz ürünün içerisindeki hacimsel yüzde olarak CO, $CO_2$, $H_2$, $CH_4$, $O_2$ miktarları dakikada bir anlık olarak izlenmiştir. Gaz analiz cihazıyla belirlenen ölçüm değerleri veri aktarım kablosu ile bilgisayara aktarılmış ve "Alp Teknik- Baca" yazılımı ile kaydedilmiştir.

Matematiksel olarak hesaplama metoduyla tespit edilen gaz ürünlerin kalorifik değer hesaplamalarında Tablo 3.1'de verilen CO, $H_2$ ve $CH_4$'e ait üst ısıl değerleri referans alınmıştır.

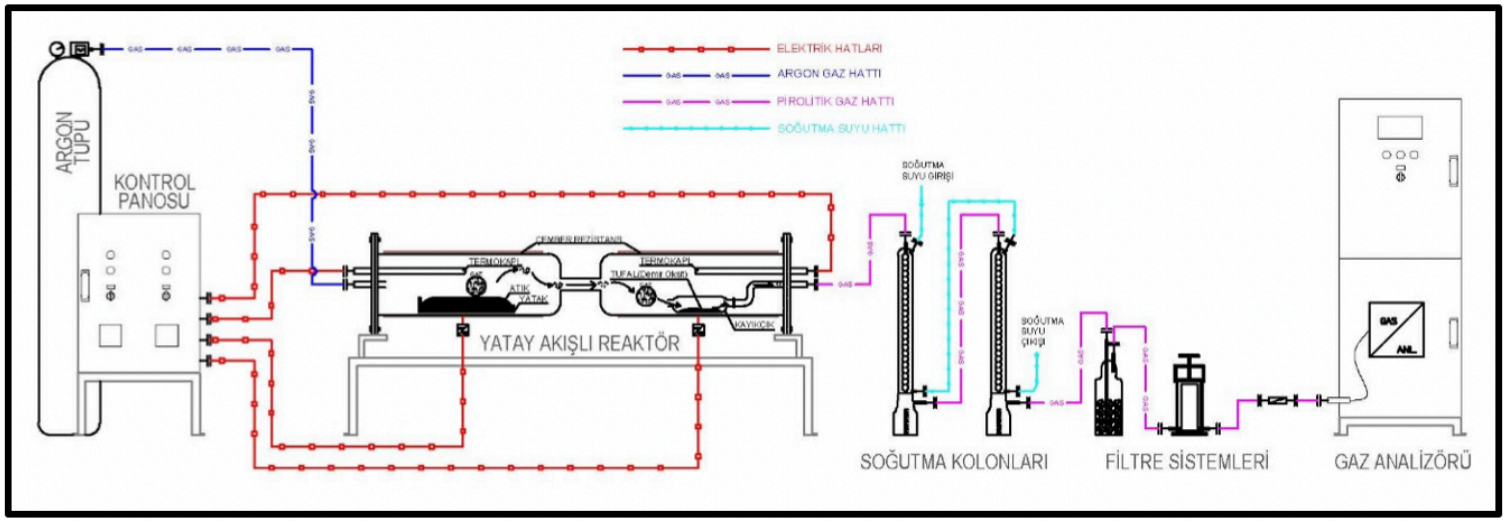
**Tablo 3.1:** Gaz türlerinin ısıl değerleri (Engineering ToolBox, 2003; Engineering ToolBox, 2018).

| Gaz Türleri | Yoğunluk | Üst Isıl Değer | | | | Alt Isıl Değer | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | kg/m$^3$ | MJ/kg | MJ/m$^3$ | kcal/m$^3$ | kcal/kg | MJ/kg | MJ/m$^3$ | kcal/m$^3$ | kcal/kg |
| **Hidrojen** | 0,090 | 141,7 | 12,7 | 3050 | 33889 | 120,0 | 10,8 | 2570 | 28555 |
| **Metan** | 0,716 | 55,5 | 39,8 | 9530 | 13284 | 50,0 | 35,8 | 8570 | 11946 |
| **Karbonmonoksit** | 1,140 | 10,1 | 12,6 | 3014 | 2411 | 10,1 | 12,6 | 3014 | 2411 |

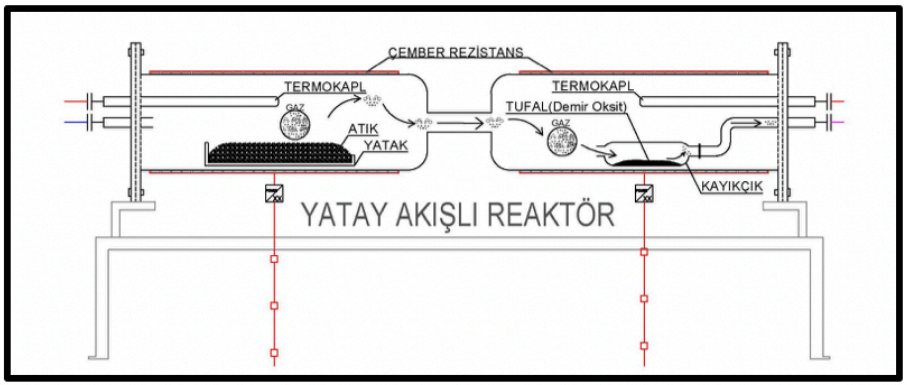
## 3.2. DENEYSEL YAKLAŞIM

Tez kapsamında, atık materyallerden piroliz/gazlaştırma sonucu metan ve hidrojen açısından zengin sentez gaz üretilerek, metal geri dönüşümü için indirgenme prosesinde kullanımı amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda indirgeyici gaz olarak kullanılan hidrojen ve metanın üretimi için atık materyaller kullanılmış ve bu sayede üretilen gazın tufalin (demir oksit) indirgenme prosesinde değerlendirilerek demir geri kazanımı amaçlanmıştır. Tüm bu prosesler için farklı akış yönünde tasarlanmış iki zonlu reaktörler ile çalışılmıştır.

Tez kapsamında indirgenme deneylerinde Yatay Alkışlı Reaktör (YAR) ve Düşey Akışlı Reaktörün (DAR) kullanıldığı Şekil 3.7 ‘de sunulmuş olan deneysel sistem kullanılmıştır. İki farklı ısıtma bölgesi bulunan reaktörlerin ilk ısıtma bölgelerinde düşük sıcaklıkta (500-800 K sıcaklık aralığında) atık malzemelerin piroliz işlemi, sonrasında yüksek sıcaklık bölgelerinde (800-1300 K sıcaklık aralığında) ise tufal (demir oksit) atığının indirgenmesi ve/veya karbürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

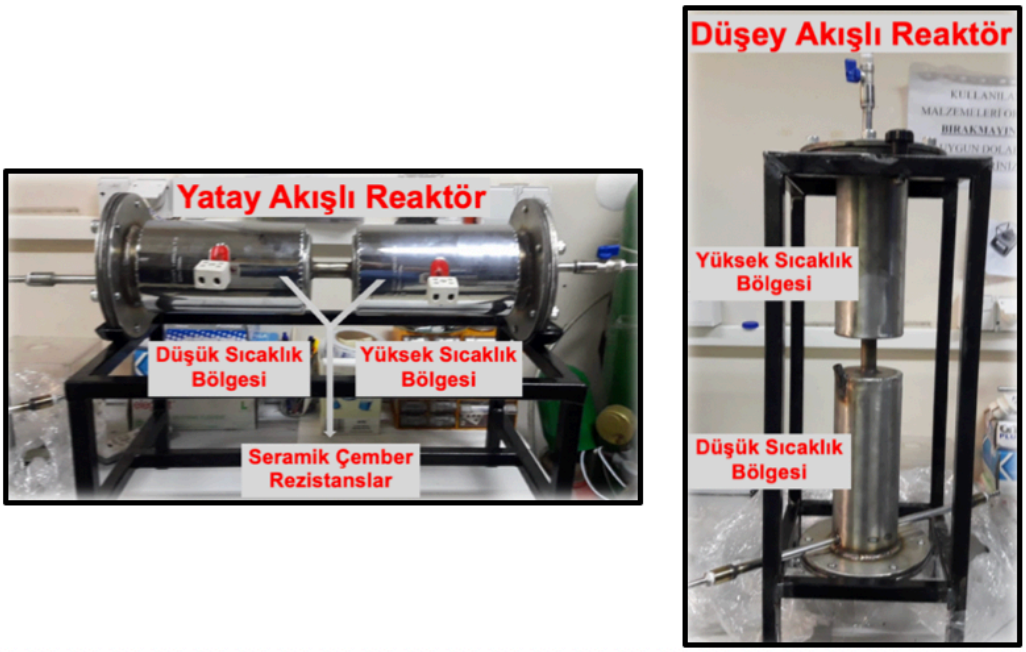



a

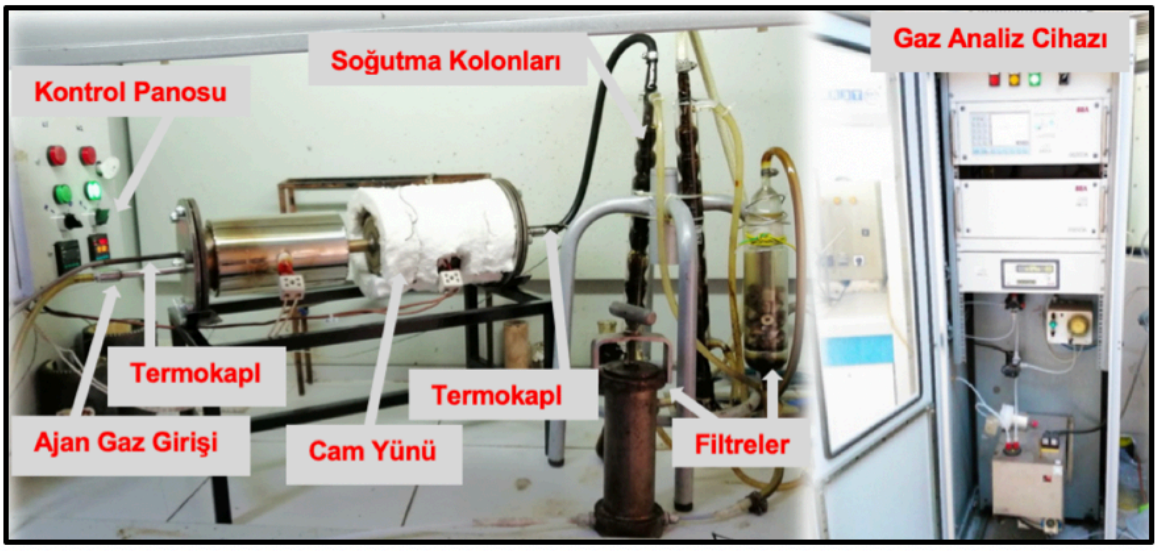



b

**Şekil 3.7:** a) Deney düzeneği, b) Yatay akışlı reaktör.




a

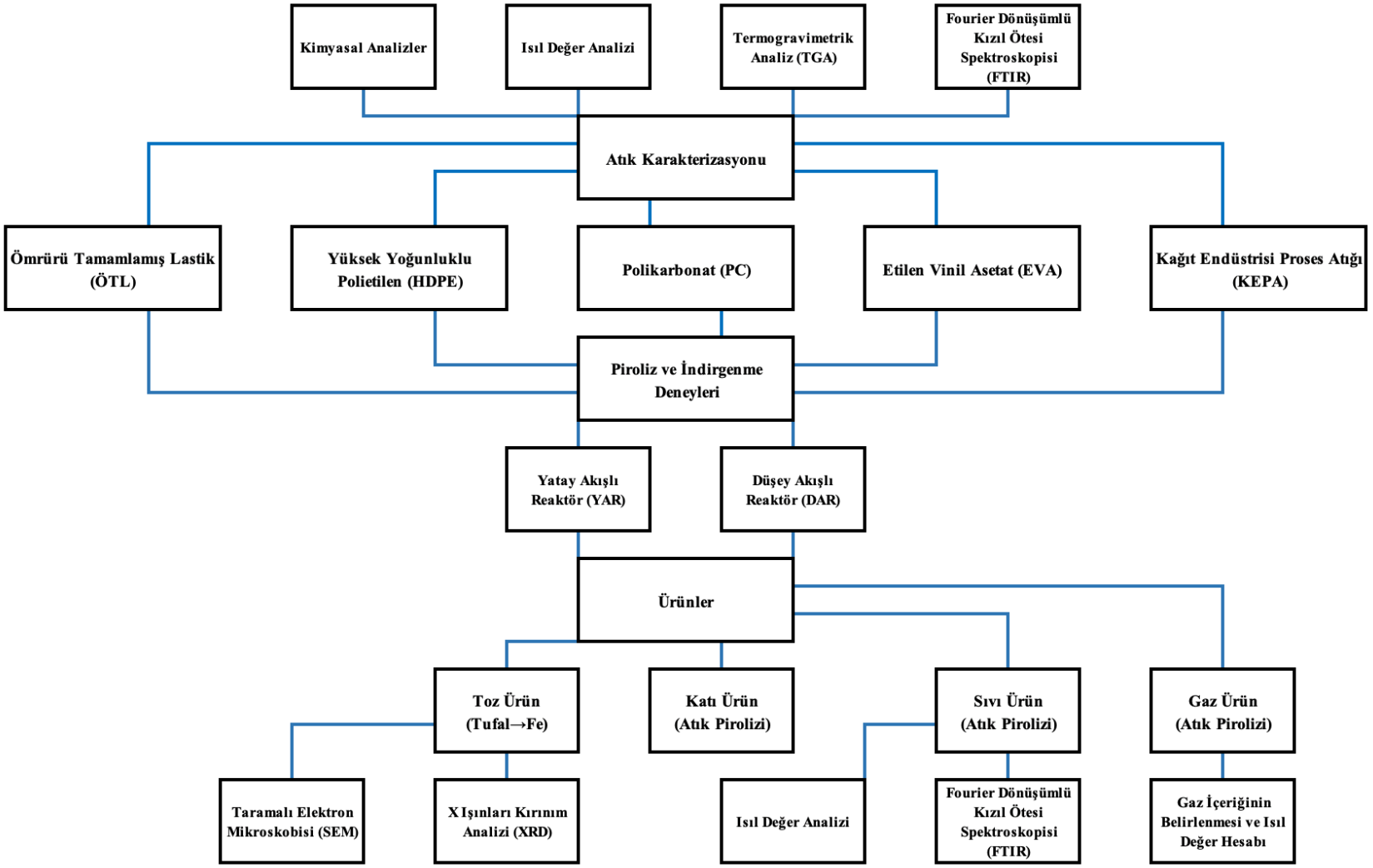



b

**Şekil 3.8:** a) Yatay akışlı ve Düşey akışlı reaktörler. b) İndirgenme deneylerinin yürütüldüğü yatay akışlı reaktörün kullanıldığı deney düzeneği.

Şekil 3.8 (b) ‘de verilen deney düzeneğinde, reaktörün gaz girişinden argon gazı verilerek sistemden oksijen uzaklaştırılmaktadır. Deneyler süresince argon gazı beslemesi devam etmektedir. Önce yüksek sıcaklık bölgesi ısıtılmaya başlanmaktadır. Daha sonra düşük sıcaklık bölgesi ısıtılarak piroliz işlemi başlatılmaktadır. Tüm bu sıcaklık değişimleri her iki bölgede de ayrı ayrı bulunan termokapllar ile anlık olarak izlenmektedir. Piroliz ile üretilen pirolitik gaz yüksek sıcaklık bölgesine ilerleyerek tufal atığının indirgenme reaksiyonlarına dahil olmaktadır. İlerleyen gaz ürün, soğutma kolonları ve filtrelerden geçerek sürekli gaz analiz cihazına ulaşmakta ve anlık olarak içeriği izlenebilmektedir.

Şekil 3.9 ‘da tez çalışması boyunca yürütülen deneylerin ve analizlerin bir özeti verilmiştir.




**Şekil 3.9:** Tez çalışmasında yürütülen deneylerinin iş akış şeması.

# 4. BULGULAR

## 4.1. ATIKLARIN KARAKTERİZASYONU

### 4.1.1. Atıkların Elementel, Isıl Değer ve Kimyasal Analizleri

Tez kapsamında demir oksit (tufal) formlarından metalik Fe ‘nin geri dönüşümü için indirgenme prosesinde kullanılmak üzere piroliz yöntemiyle hidrojen ve metan açısından zengin gaz üretmek amacıyla atık lastik (ÖTL), atık yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), atık polikarbonat (PC), atık etilen vinil asetat (EVA) ve kağıt endüstrisi proses atığı (KEPA) örneklerinin karakterizasyonuna ilişkin analizler gerçekleştirilmiş ve Tablo 4.1 ‘de sunulmuştur.

**Tablo 4.1:** Atıkların elementel, ısıl değer ve kimyasal analizleri.

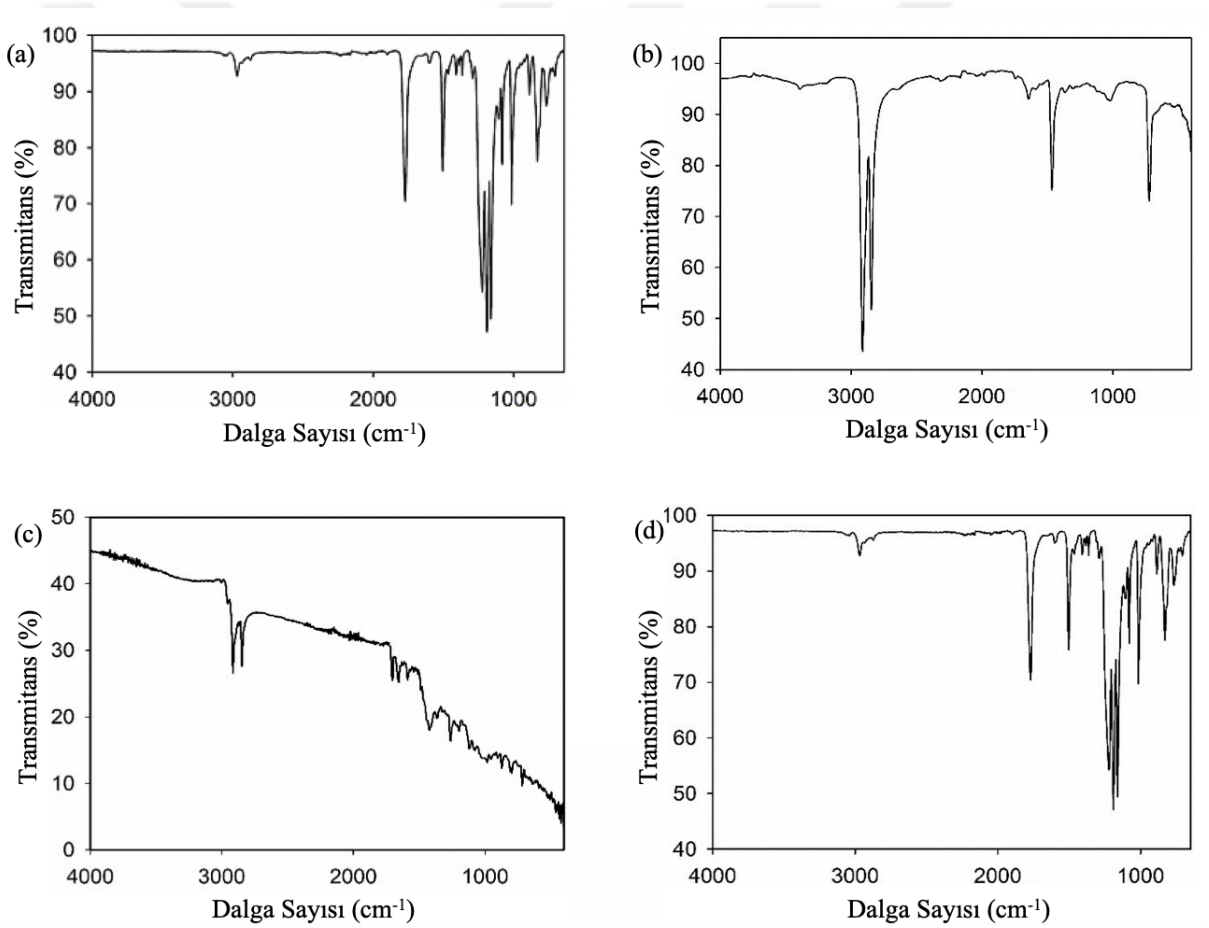
| Deney Adı | Elementel Analiz | | | Isıl Değer Analizi | Kimyasal Analiz | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Numune | C (%) | H (%) | N (%) | Isıl Değer (kcal/kg) | Nem (% ağırlık) | Kül (% ağırlık) | Uçucu (% ağırlık) | Sabit Karbon (% ağırlık) |
| ÖTL | 80,40 | 8,70 | 0,30 | 8847 | 0,59 | 9,18 | 66,54 | 23,69 |
| HDPE | 84,31 | 12,85 | 0,25 | 10990 | 0,41 | 0,6 | 98,98 | 0,01 |
| PC | 74,22 | 5,58 | 0,12 | 7415 | 0,14 | 0,13 | 77,21 | 22,52 |
| EVA | 71,48 | 11,50 | - | 9592 | 0,21 | 0,18 | 98,82 | 0,79 |
| KEPA | 12,66 | 2,03 | 1,30 | 852 | 3,98 | 70,66 | 21,91 | 3,44 |

Tablo 4.1 ‘de verilen atıkların nem, kül, uçucu madde, sabit karbon içerikleri ve ısıl değerleri termokimyasal proseslere uygun olup olmadıklarını belirlemek için önemli parametrelerdir. Maddenin yüksek uçucu içeriğine sahip olması, termokimyasal prosesler sırasında oluşan gaz ürün üretiminin artmasını sağlamaktadır (Tezer ve diğ., 2022). ÖTL, HDPE, PC, EVA ve KEPA örneklerinin uçucu madde içeriği sırasıyla %66,54, %98,98, %77,21, %98,82 ve %21,91 olarak belirlenmiştir. %0,14 ile %3,98 arasında değişen düşük nem içerikleri ve yüksek uçucu madde içeriklerinden dolayı tez kapsamındaki atıkların termokimyasal proseslere elverişli oldukları tespit edilmiştir. Tablo 4.1 incelendiğinde, ısıl değer analizleri yapılan atıklar arasından en yüksek kalorifik değere 10.990 kcal/kg değeri ile HDPE atığının, en düşük

kalorifik değere ise 852 kcal/kg değeri ile KEPA atığının sahip olduğu görülmektedir. Atıkların C içerikleri %12,66 ile %84,40 arasında ve H içerikleri %2,03 ile %12,85 arasında değişiklik göstermektedir.

### 4.1.2. Atıkların FTIR Spektroskopisi Analizleri

FTIR spektroskopisi, moleküllerin yapısındaki bağ hakkında tanımlayıcı bilgi vermesi için başvurulan bir yöntemdir. Bu analiz yöntemi ile özellikle lastik ve plastik gibi polimer malzemelerdeki organik bileşiklere ait fonksiyonel alt yapılar tayin edilmektedir. Bu nedenle ÖTL, HDPE, PC ve EVA atıklarına FTIR spektroskopisi uygulanmış, kağıt atığı bu analiz kapsamı dışında bırakılmıştır. Şekil 4.1 'de polimer esaslı atıkların FTIR spektrumları verilmiştir.




**Şekil 4.1:** a) EVA atığının FTIR spektrumu, b) HDPE atığının FTIR spektrumu, c) ÖTL atığının FTIR spektrumu, d) PC atığının FTIR spektrumu.

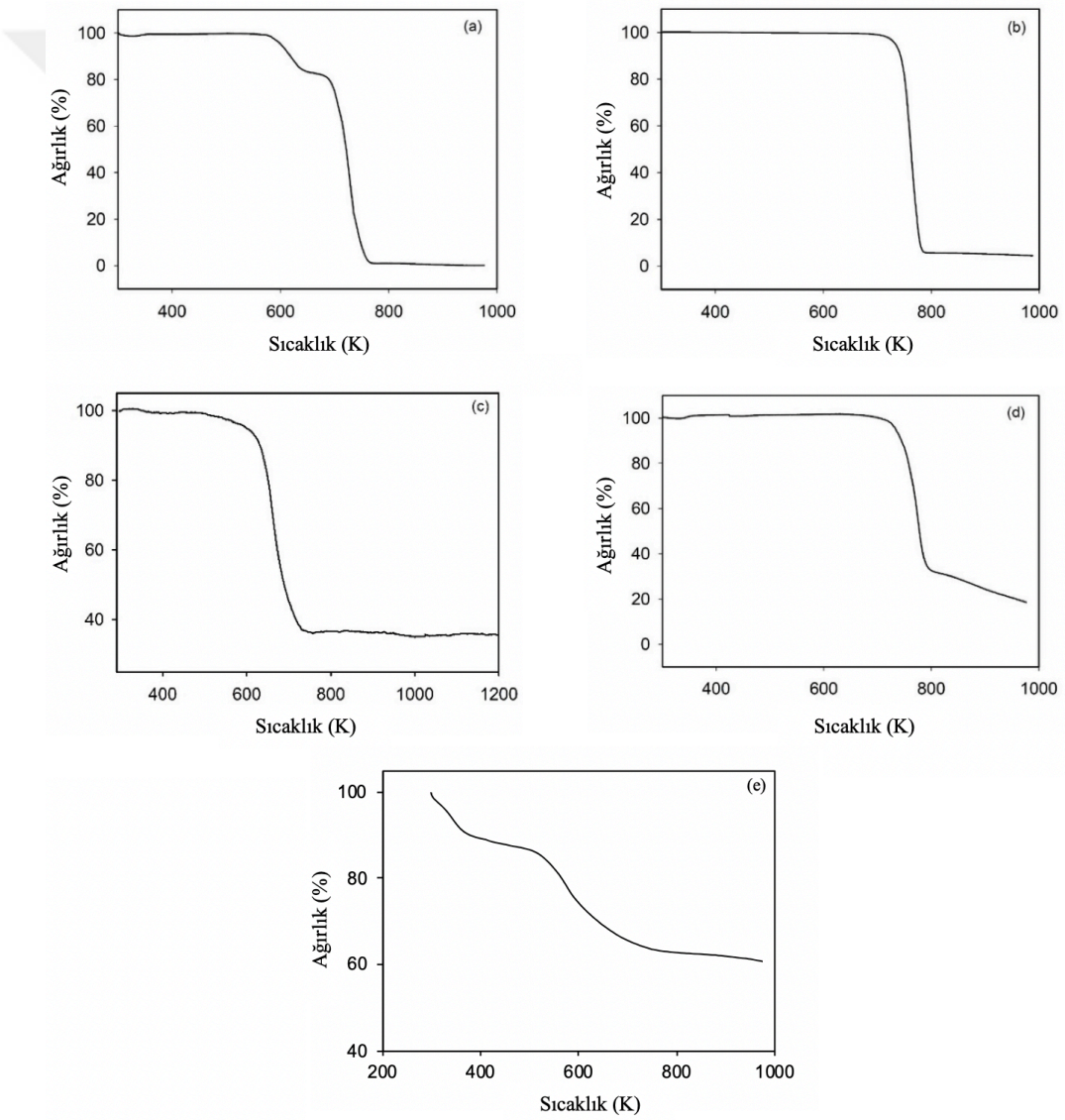
Şekil 4.1 (a) 'da, EVA atığının FTIR spektrumunda metil gruplarına ait 2915 $cm^{-1}$ dalga sayısında C-H asimetrik gerilmeleri, 2850 $cm^{-1}$ dalga sayısında C-H simetrik gerilmeleri ile birlikte EVA yapısındaki ester gruplarına karşılık gelen karbonil grubunun karakteristik 1735 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki C=O gerilmesi, 1467 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki C-H makas titreşimleri,

1370 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki C=O simetrik gerilmelerine ait pikler görülmektedir (DesLauries ve diğ., 2002; Aldenia ve diğ., 2015). Şekil 4.1 (b) 'de, HDPE atığının FTIR spektrumunda, sırasıyla 2913 $cm^{-1}$, 2848 $cm^{-1}$ ve 1465 $cm^{-1}$ dalga sayılarında C-H germe titreşimi olarak açıkça görülebilen üç pik mevcuttur. FTIR analizinden elde edilen tipik parmak izi görüntüsü, atığın polietilen olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 4.1 (c) 'de ÖTL atığının FTIR spektrumu verilmiştir. Tez kapsamında kullanılan diğer polimer bazlı atıkların FTIR analizlerinden farklı olarak, ÖTL atığının FTIR analizinde özellikle 1500–800 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında elastomerik bileşenler ile 800–400 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında ise esas olarak kükürt bağlarına ait piklerin görüldüğü literatürde yer almaktadır (Colom ve diğ., 2016). Ayrıca spektrumda C-H gerilme titreşim (3000–2800 $cm^{-1}$) ve -$CH_2$ deformasyon (1442 $cm^{-1}$ ve 1363 $cm^{-1}$) pikleri görülmektedir (Islam ve diğ., 2008a; Karabork ve diğ., 2014; Singh ve diğ., 2019). Spektrumda 2951, 2914, 2857, 2847 $cm^{-1}$ dalga sayılarındaki keskin pikler, alifatik hidrokarbonların veya alkenlerin/aldehitlerin varlığını işaret etmektedir. 1725-1700 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki pikler C=O fonksiyonel grubunun (karboksilik asit) varlığını göstermekte ve 1703 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki pik C=O gerilmesini ifade etmektedir (Islam ve diğ., 2008b; Acevedo ve diğ., 2015; Singh ve diğ., 2019). ÖTL atığının içerdiği $>C=C<$ grupları 1656 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki pik ile doğrulanabilmektedir (Shanmugharaj ve diğ., 2005). 1589 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki pik, çinko karboksilatı (COO-) temsil etmektedir. Literatürde, bu bağın ÖTL atığında, çinko oksit ile stearik asitin reaksiyonu sonrasında meydana geldiği belirtilmiştir (Delor-Jestin ve diğ., 2000). 1484 $cm^{-1}$, 1363 $cm^{-1}$ ve 1263 $cm^{-1}$ dalga sayılarındaki pikler C=S gerilme bağı olarak tanımlanmaktadır (Liu ve diğ., 2017). Sırasıyla metilen -$CH_2$-, metin -RC=$CH_2$ ve metil -$CH_3$ gruplarına ait pikler 1442 $cm^{-1}$, 1421 $cm^{-1}$ dalga sayılarında yer almaktadır (Colom ve diğ., 2016). 1198 ve 1121 $cm^{-1}$ dalga sayısında yer alan piklerin sülfat ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Siriwardane ve Woodruff; 1995). 1081 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki pikin esas olarak iki C–S bağındaki simetrik C–S–C grubu germe titreşimlerini ifade ettiği bildirilmiştir. Ayrıca 796 ile 718 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki pikler sırasıyla aromatik =C-H ve C=C polistren gruplarının düzlem dışı bükülme titreşimlerine ve 983 ile 907 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki pikler vinil gruplarının düzlem dışı bükülme titreşimlerini ifade etmektedir (Fernández-Berridi ve diğ., 2006; Gunasekaran ve diğ., 2007). C-O bağına ait titreşim piki 876 $cm^{-1}$ dalga sayısında yer almaktadır (Aoudia ve diğ., 2017). 462 $cm^{-1}$ dalga sayısında bulunan pik S–S gerilme titreşimini, 421 $cm^{-1}$ dalga sayısında bulunan pik ise Zn–O bağının simetrik eğilme titreşimini ifade etmektedir (Biswas ve diğ., 2007; Wei ve diğ., 2007). Şekil 4.1 (d) 'de PC atığının FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 3041 $cm^{-1}$ dalga sayısında C–H aromatik halka deformasyonlarının, 1770 $cm^{-1}$

dalga sayısında C=O karbonat grubu deformasyonlarının, 1506 $cm^{-1}$ dalga sayısında C=C-titreşimlerinin, 1225–1162 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında asimetrik O–C–O karbonat grubu deformasyonlarının, 1082 $cm^{-1}$ dalga sayısında $CH_3$-titreşimlerinin, 1013 $cm^{-1}$ dalga sayısı civarında simetrik O–C–O karbonat grubu deformasyonlarının, 887 ve 829 $cm^{-1}$ dalga sayılarında ise C-H aromatik halkaların düzlem dışı bükülme titreşimlerinin pikleri görülmektedir (Shekhawat ve diğ., 2011; Parshin ve diğ; 2013; Apaydin-Varol ve diğ., 2014; Hacioğlu, 2017).

### 4.1.3. Atıkların Termogravimetrik Analizleri

Tez kapsamındaki atıkların termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Şekil 4.2 'de verilmiştir.

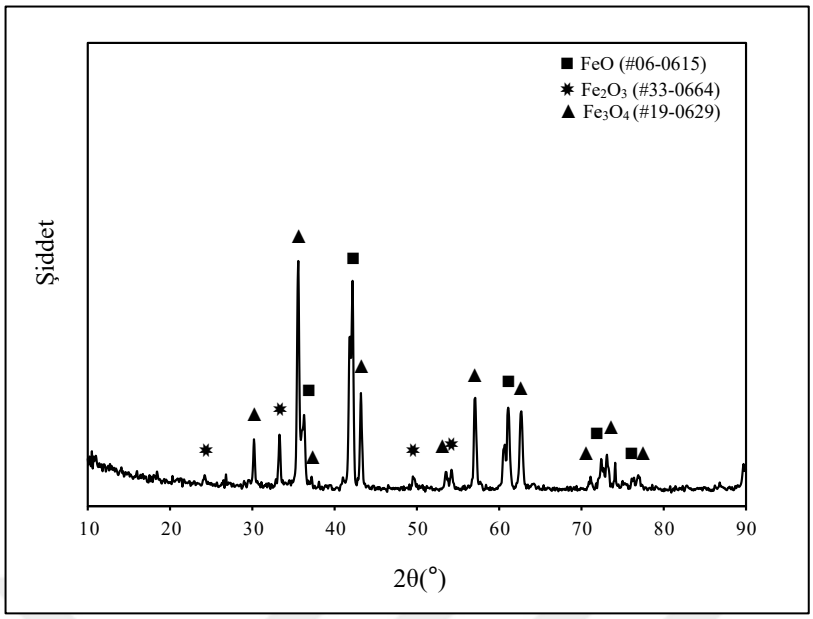



**Şekil 4.2:** a) EVA atığının TGA sonuçları, b) HDPE atığının TGA sonuçları, c) ÖTL atığının TGA sonuçları, d) PC atığının TGA sonuçları, e) Kağıt atığının (KEPA) TGA sonuçları.

Şekil 4.2 ‘deki termogravimetrik sonuçlara göre, EVA atığının bozunma reaksiyonlarının yaklaşık olarak 580 K (≅310 ºC) ile 780 K (≅510 ºC) sıcaklık değerleri arasında iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir (Şekil 4.2 (a)). İlk aşamada 579-682 K aralığında deasetilasyon reaksiyonu sonucunda asetik asit oluşmaktadır. Deasetilasyon aşamasında 579 K ’de ağırlık kaybı %1 iken artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon sonunda ağırlık kaybı %19 ’a yükselmektedir. Sıcaklık artışı ile ağırlıktaki kayıp miktarı da artmaktadır. Bu adımda $(CH)_n$ fragmentleri polimerik malzemeden buharlaşmaktadır (Rimez ve diğ., 2008). Asetik asit oluşumu sırasında ester pirolizine bağlı olarak küçük miktarlarda zincir fragmanların, karbon monoksit, su, keten ve karbondioksit oluşumundan dolayı kütle kayıplarının meydana geldiği bildirilmiştir (Sultan ve Sörvik, 1991; Marin ve diğ., 1996). İkinci aşamada ise, 765 K ‘de termal bozunma sonucu EVA kopolimerinin ana zincir yapısı tamamen bozulmakta ve ağırlık kaybı %99 ’a kadar ulaşmaktadır. HDPE atığının bozunma reaksiyonlarının yaklaşık olarak 700 K (≅430 ºC) ile 790 K (≅520 ºC) sıcaklık değerleri arasında tek aşamalı olarak gerçekleşmektedir (Şekil 4.2 (b)). Sıcaklığın 778 K ’e ulaşmasıyla, başlangıçtaki HDPE kütlesinin yaklaşık %50 'sinin piroliz veya gaz fazında kayıp ettiği belirlenmiştir. Sıcaklık 1000K 'e ulaştığında ise kalan ağırlık yaklaşık olarak %4 olmakla beraber bu değer %96 kütle kaybına karşılık gelmektedir. ÖTL atığının bozunma reaksiyonlarının yaklaşık olarak 600 K (≅330 ºC) ile 740 K (≅470 ºC) sıcaklık değerleri arasında tek aşamalı olarak gerçekleşmektedir (Şekil 4.2 (c)). Sıcaklık 750 K ‘de iken kütle %41,37 'ye düşmektedir. Artan sıcaklıkla beraber ağırlıkta azalma meydana gelmektedir. TGA eğrisi, 900 K 'de atık lastiğin %61,3 'ünün gaz halindeki türlere ($H_2$, $CH_4$ gibi) pirolize olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, atık lastiğin 600 K ‘den yüksek sıcaklıklarda pirolize olduğu belirlenmiştir (Cumbul Altay ve Eroglu, 2021). Şekil 4.2 (d) ‘den, PC atığının bozunma reaksiyonlarının yaklaşık olarak 700 K (≅430 ºC) ile 800 K (≅530 ºC) sıcaklık değerleri arasında tek aşamalı olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır. KEPA’nın bozunma reaksiyonlarının ise yaklaşık 300 K (≅30 ºC) ile 800 K (≅530 ºC) sıcaklık değerleri arasında çok aşamalı olarak (Şekil 4.2 (e)) tamamlandığı tespit edilmiştir.

### 4.1.4. Tufal Atığının XRD Analizi

Tufal kısaca çelik malzemenin üzerindeki oksitlenmeden kaynaklı oluşan demir oksit tabakasıdır. Tufalleşme, malzeme yüzeyinde, tav fırınlarında ısıtma sırasında ve haddeleme esnasında meydana gelebilmektedir. Şekil 4.3 ‘de yatay ve düşey akışlı reaktörlerde metalik demirin geri dönüşümünde kullanılan demir-çelik endüstrisinden temin edilmiş tufal atığı XRD analizi ile karakterize edilmiştir.




**Şekil 4.3:** Tufal atığının XRD patterni.

Tufal tabakası genellikle Hematit ($Fe_2O_3$), Manyetit ($Fe_3O_4$) ve Wüstit (FeO) olmak üzere 3 farklı demir oksit fazından oluşmaktadır. Şekil 4.3 'deki XRD sonucuna göre, tufal atığının karakterinde wüstit (FeO), hematit ($Fe_2O_3$) ve manyetit ($Fe_3O_4$) fazlarının bulunduğu kalitatif olarak belirlenmiştir. Pik şiddetleri incelendiğinde en yüksek şiddete sahip pikin manyetit fazına ait olduğu ve bunu sırasıyla wüstit ve hematitin takip ettiği görülmüştür. Bu verilere dayanarak tufal atığının manyetit ve wüstit fazlarını daha yüksek oranda barındırdığı sonucuna varılmıştır.

## 4.2. TUFAL ATIĞINDAN METALİK DEMİRİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Reaktör deneylerine ön hazırlık aşamasında, küçük ölçekli yatay tüp fırında 0,05g tufal tozu ile gerçekleştirilen deneyler neticesinde belirlenen optimum parametrelerden $m_{ÖTL}/m_{Tufal}$ = 5, $m_{HDPE}/m_{Tufal}$ = 5, $m_{PC}/m_{Tufal}$ = 5, $m_{EVA}/m_{Tufal}$ = 4 kütle oranları esas alınmıştır (TÜBİTAK 219M377 No 'lu Proje Sonuç Raporu ,2022). Reaksiyonların ilerleme derecesini (dönüşüm yüzdesini) takip etmek için ağırlık ölçümleri kullanılmıştır. Deney öncesi başlangıç numunesinin kütlesi (örneğin ÖTL Giren; $m_{ÖTL}$) ve deney sonrası oluşan ürünün ağırlığı (örneğin ÖTL Ürün; $m_{Ürün}$) ölçülerek ağırlık yüzdesi (($m_{ürün}/m_{atık}$) x 100) hesaplanmıştır. Burada $m_{ürün}$, piroliz sonrası kalan katı atığın veya metal ürünün ağırlığıdır. $m_{atık}$ ise katı atık veya tufalin (demir oksit) başlangıç numune ağırlığıdır. $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ ve FeO demir oksitlerinin metalik demire indirgenmesinde teorik olarak hesaplanan dönüşüm oranları sırasıyla %69,94, %72,36 ve %77,36 'dır. Tez kapsamında teorik olarak hesaplanan tufalin metalik demire

dönüşüm oranları ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$) kullanılarak reaksiyonların tamamlanması takip edilmiştir.

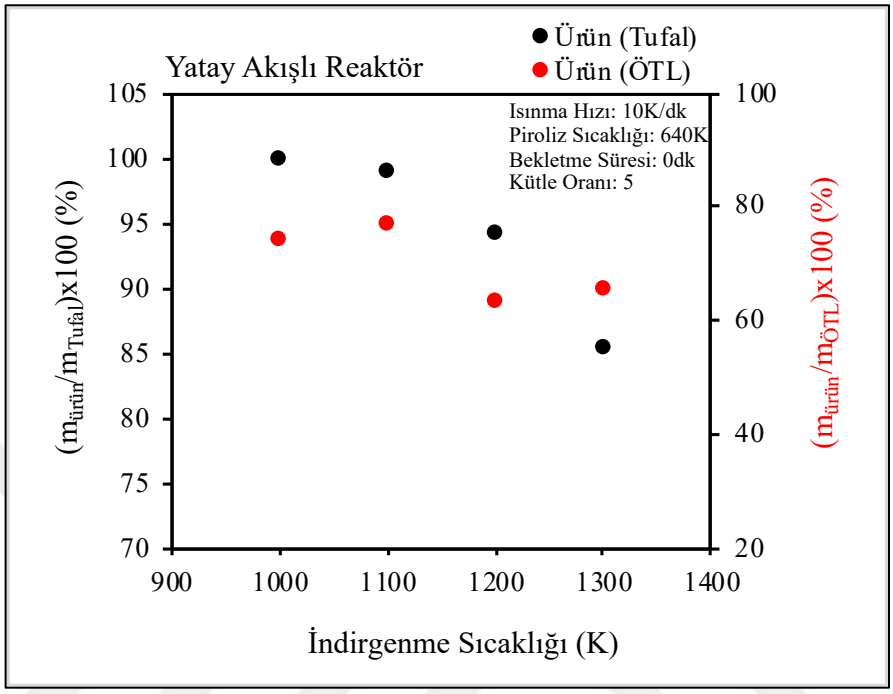
### 4.2.1. ÖTL-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar

ÖTL-Tufal malzeme sistemindeki yatay akışlı reaktör (YAR) ve düşey akışlı reaktör (DAR) ile gerçekleştirilen ($m_{ÖTL}$= 20,00 g, $m_{Tufal}$=4,00 g) deneylerde oksit tozu önce hedef sıcaklığa (1000 K - 1300 K) argon atmosferi altında 10K/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ardından belirli bir süre sonra ÖTL atığının ısıtılmasına başlanmıştır. Hedef sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra izotermal olmayan koşullarda sistem kapatılarak soğumaya bırakılmış, izotermal koşullarda ise 20 dakika hedef sıcaklıklarda bekletme uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığı 520-720K ve argon gaz debisi 1,5 L/dk olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. ÖTL-Tufal malzeme sisteminde YAR ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin kütlesel bulguları Tablo 4.2 ‘de sunulmuştur.

**Tablo 4.2:** ÖTL-Tufal sisteminde YAR ile gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular.

| DENEY KOŞULLARI | | | | | | | BULGULAR | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DENEY NO | REAKTÖR TİPİ | PİROLİZ SICAKLIĞI | İNDİRGENME SICAKLIĞI | ÖTL GİREN | TUFAL GİREN | BEKLETME SÜRESİ | ÖTL ÜRÜN | ÖTL ÜRÜN/GİREN | TUFAL ÜRÜN | TUFAL ÜRÜN/GİREN |
| | YAR/DAR | T (K) | T (K) | $m_{ÖTL}$ (g) | $m_{Tufal}$ (g) | t (dk) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) |
| ÖTL-T-1 | YAR | 640 | 1000 | 20,00 | 4,00 | 0 | 14,83 | 74,15% | 3,99 | 99,83% |
| ÖTL-T-2 | YAR | 640 | 1100 | 20,00 | 4,00 | 0 | 15,33 | 76,65% | 3,96 | 98,94% |
| ÖTL-T-3 | YAR | 640 | 1200 | 20,00 | 4,00 | 0 | 12,60 | 63,00% | 3,76 | 94,04% |
| ÖTL-T-4 | YAR | 640 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 0 | 13,00 | 65,00% | 3,41 | 85,17% |
| ÖTL-T-5 | YAR | 640 | 1000 | 20,00 | 4,00 | 20 | 8,65 | 43,25% | 4,03 | 100,75% |
| ÖTL-T-6 | YAR | 640 | 1100 | 20,00 | 4,00 | 20 | 8,09 | 40,45% | 3,95 | 98,70% |
| ÖTL-T-7 | YAR | 640 | 1200 | 20,00 | 4,00 | 20 | 8,09 | 40,45% | 3,44 | 85,93% |
| ÖTL-T-8 | YAR | 640 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 8,93 | 44,65% | 3,13 | 78,32% |
| ÖTL-T-9 | YAR | 520 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 19,29 | 96,45% | 3,77 | 94,32% |
| ÖTL-T-10 | YAR | 560 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 16,81 | 84,05% | 3,66 | 91,49% |
| ÖTL-T-11 | YAR | 580 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 16,34 | 81,70% | 3,60 | 90,12% |
| ÖTL-T-12 | YAR | 600 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 16,50 | 82,50% | 3,41 | 85,37% |
| ÖTL-T-13 | YAR | 680 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 9,83 | 49,15% | 3,07 | 76,69% |
| ÖTL-T-14 | YAR | 720 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 7,71 | 38,55% | 3,12 | 78,00% |

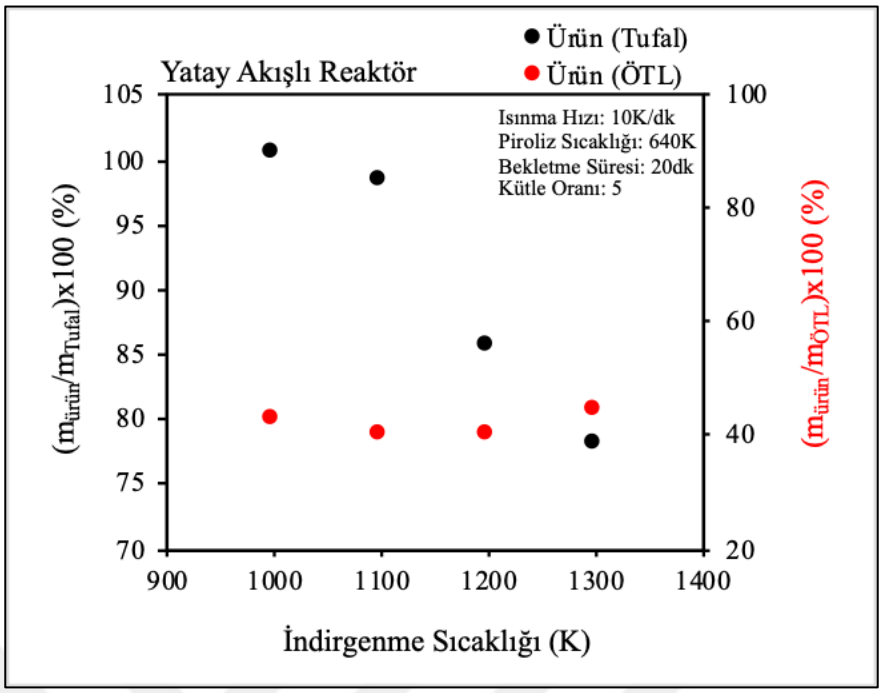
Tablo 4.2 ‘deki sonuçlardan yola çıkılarak oluşturulan Şekil 4.4 ’te, ÖTL-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal olmayan şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: ÖTL-T-1, 2, 3, 4) sonucunda elde edilen indirgenme sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.4:** ÖTL-Tufal sisteminin yatay akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi.

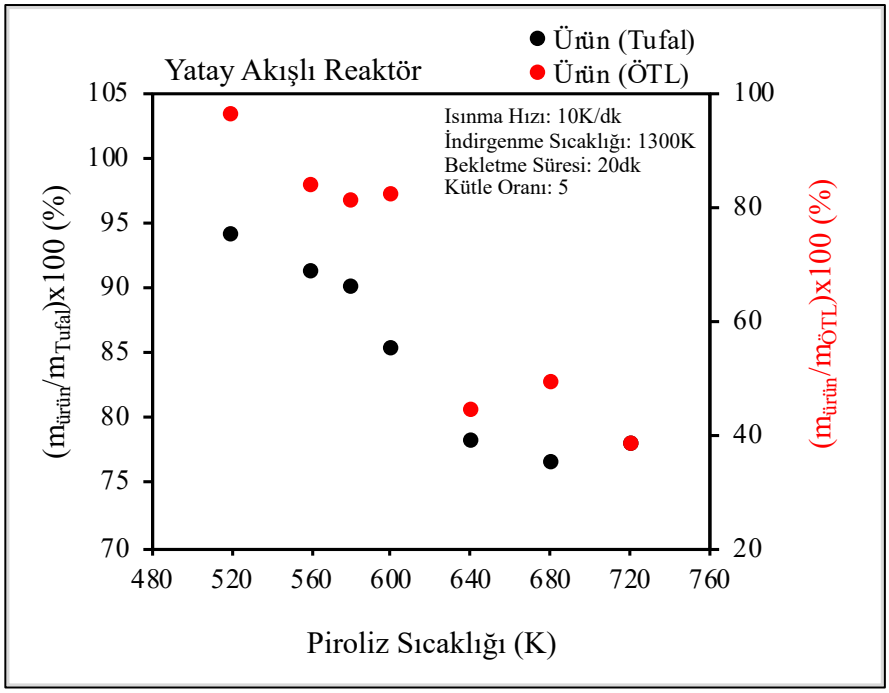
Yatay akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullarda indirgenme sıcaklığının etkisi araştırılmış, gerçekleştirilen deneyler sonucunda indirgenme sıcaklığının artırılması ile $m_{ürün}/m_{tufal}$ dönüşüm oranının azaldığı görülmüştür (Şekil 4.4). Teorik dönüşüm oranına en yakın değerin bulunduğu 1300 K indirgenme sıcaklığı, sonraki deneysel çalışmalarda optimum indirgenme sıcaklığı olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 4.2 ‘deki sonuçlar (ÖTL-T-5, 6, 7, 8) ile oluşturulan Şekil 4.5 ’te, ÖTL-Tufal sisteminin izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin indirgenme sıcaklığına bağlı, Şekil 4.6 ’da ise ÖTL-Tufal sisteminin izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri (ÖTL-T-8, 9, 10, 11, 12, 13, 14) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.6:** ÖTL-Tufal sisteminin yatay akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi.

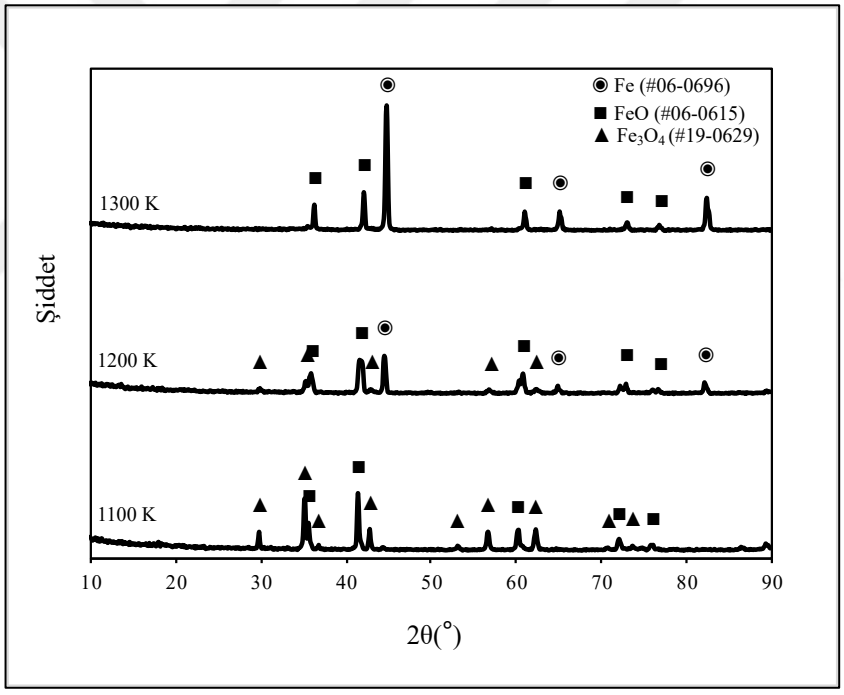
İzotermal koşullarda hedeflenen sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra uygulanan 20 dakika bekletme süresi sonunda $m_{ürün}/m_{tufal}$ dönüşüm oranının sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür (Şekil 4.5).




**Şekil 4.5:** ÖTL-Tufal sisteminin yatay akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde piroliz sıcaklığının etkisi.

İzotermal olmayan ve izotermal koşullarda yapılan çalışmalar ile indirgeneme sıcaklığının ve bekletme süresinin optimizasyonu yapılmıştır. Buna göre 20 dk bekletme süresi ve 1300 K indirgenme sıcaklığı sabit tutularak optimum piroliz sıcaklığı araştırılmıştır. Şekil 4.6 'dan görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının 680 K olduğu koşulda hesaplanan dönüşüm oranının (%76,69) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir. Deney ÖTL-T-13 ile yatay akışlı reaktörde piroliz sıcaklığı 680 K, indirgenme sıcaklığı 1300 K ve 20 dk bekletme süresi uygulandığında kütlesel olarak teorik dönüşüm oranlarına en yakın değer elde edilebilmiştir.

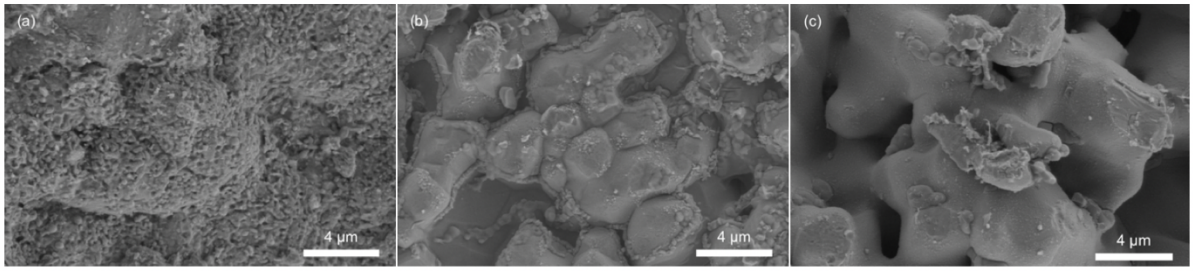
Yatay akışlı reaktörde ÖTL-Tufal sisteminde izotermal olmayan koşullarda geçekleştirilen deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni Şekil 4.7 'de, SEM görüntüleri ise Şekil 4.8 (a-c) 'de verilmiştir.




**Şekil 4.7:** ÖTL-Tufal sisteminde YAR 'da izotermal olmayan koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni.

Şekil 4.7 incelendiğinde, yatay akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullar altında 1100 K sıcaklığında indirgenmenin başladığı ve sıcaklık artıkça indirgenmenin de arttığı görülmektedir. İndirgenme sıcaklığının artışı ile Fe fazına ait piklerin şiddetini arttığı ve 1300 K 'de $Fe_3O_4$ fazına ait piklerin tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre izotermal olmayan koşullarda 1300 K indirgenme sıcaklığında yatay akışlı reaktörde

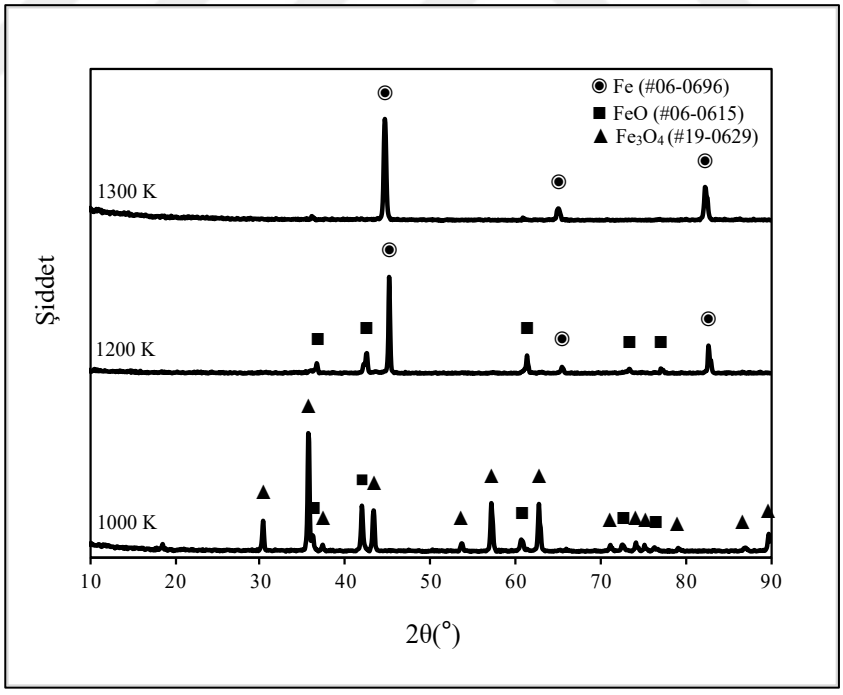
metalik demire indirgenmenin en yüksek olduğu ancak tamamen indirgenemediği belirlenmiştir.




**Şekil 4.8:** ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal olmayan koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-2, b) ÖTL-T-3, c) ÖTL-T-4.

İzotermal olmayan koşullarda aynı ÖTL piroliz sıcaklığında artan indirgenme sıcaklığına bağlı olarak, özellikle 1200-1300 K ’de toz partiküller arasında sinterlenmenin gerçekleştiği Şekil 4.8 ’de tespit edilmiştir.

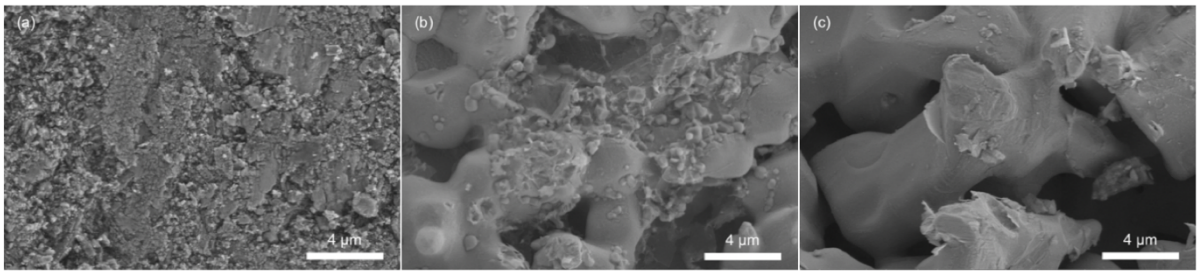
Şekil 4.9 ‘da YAR ‘da ÖTL-Tufal sisteminde izotermal koşullarda farklı indirgenme sıcaklıklarında geçekleştirilen deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni verilmiştir.




**Şekil 4.9:** ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal olmayan koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni.

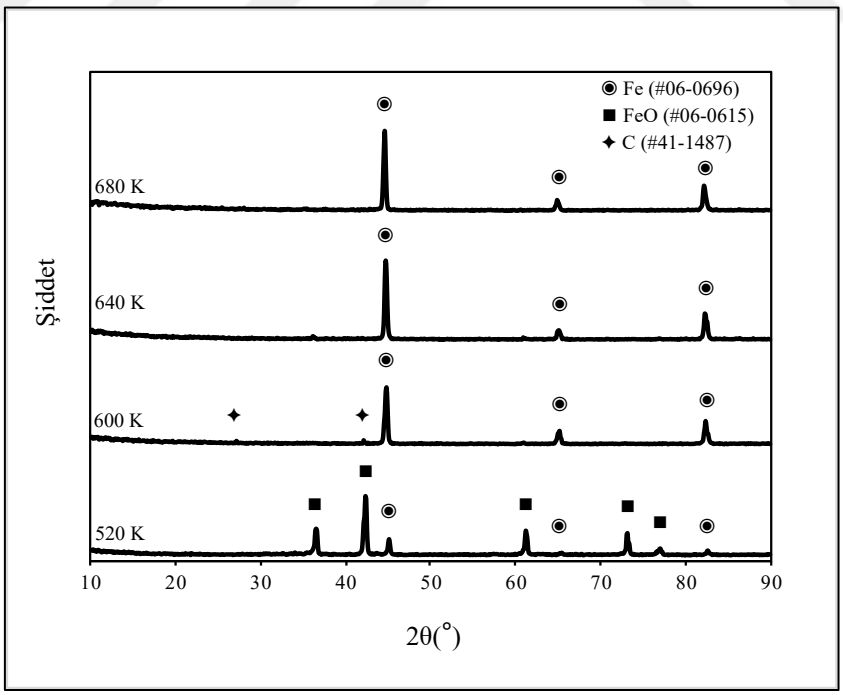
Şekil 4.9 incelendiğinde, bir önceki çalışmaya ek olarak indirgenmenin başladığı sıcaklık değerlerinde uygulanan 20 dk’lık bekletme süresi ile 1300 K indirgenme sıcaklığında tufalin

tamamen metalik demire indirgendiği görülmektedir. Şekil 4.10 (a-c) ‘de YAR ‘da ÖTL-Tufal sisteminde izotermal koşullarda farklı indirgenme sıcaklıklarında geçekleştirilen deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri verilmiştir.




**Şekil 4.10:** ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-5, b) ÖTL-T-7, c) ÖTL-T-8.

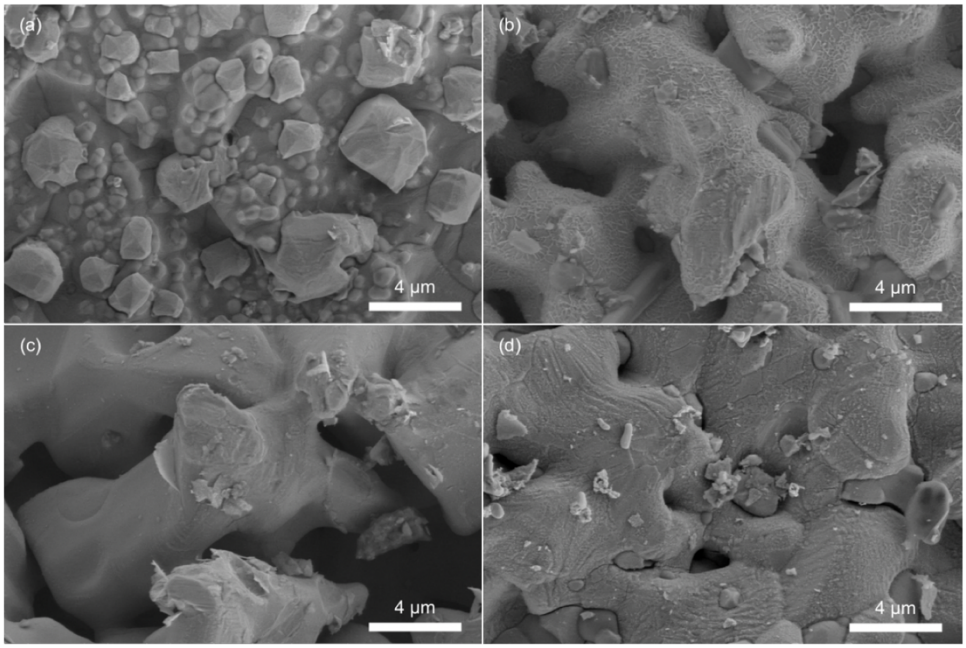
Şekil 4.10 (a-c)’ de verilmiş olan mikro yapı görüntülerine benzer morfolojiler Şekil 4.10 (a-c)’ de de yer almaktadır. Ürün morfolojilerinden artan indirgeme sıcaklığıyla partiküller arasında sinterlenmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.11 ‘de yatay akışlı reaktörde ÖTL-Tufal sisteminde izotermal koşullarda farklı piroliz sıcaklıklarında geçekleştirilen deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni verilmiştir.




**Şekil 4.11:** ÖTL-Tufal sisteminde YAR ‘da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni.

1300 K ve 20 dk'lık bekletme süreleri üzerinden farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan çalışmalarda 640 K piroliz sıcaklığında tufalin metalik demire indirgendiği görülmüştür. Piroliz sıcaklığının 680 K olduğu koşullarda tufalin tamamen metalik demire indirgendiği analiz sonuçları ile belirlenmiştir.

Şekil 4.12 (a-d) 'de YAR 'da ÖTL-Tufal sisteminde izotermal koşullarda farklı piroliz sıcaklıklarında geçekleştirilen deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri verilmiştir.

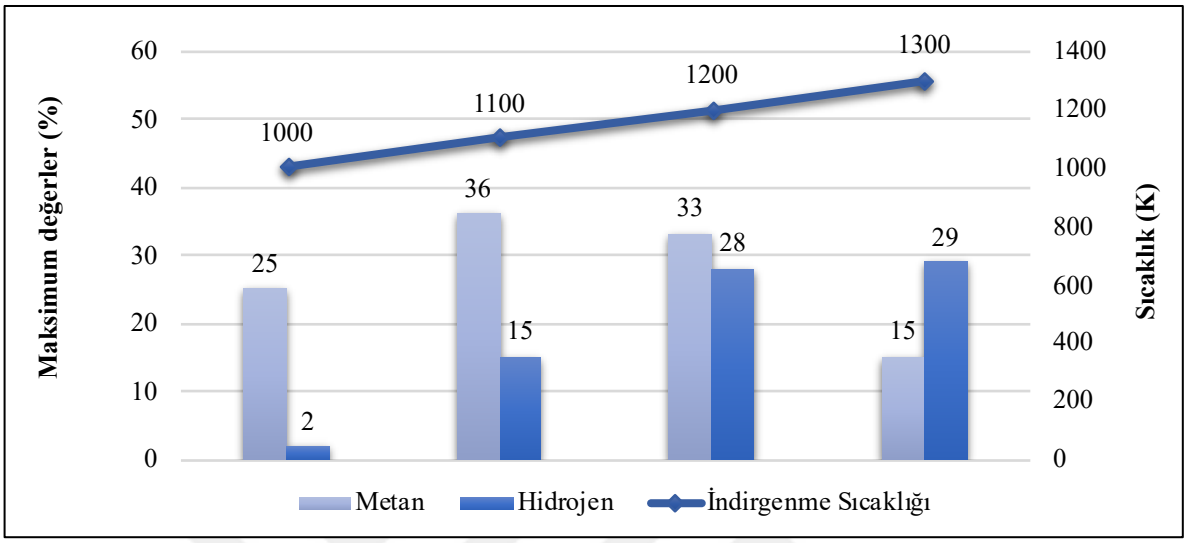



**Şekil 4.12:** ÖTL-Tufal sisteminde YAR 'da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-9, b) ÖTL-T-12, c) ÖTL-T-8, d) ÖTL-T-13.

Şekil 4.12 'deki SEM görüntüleri (20.000x) incelendiğinde artan piroliz sıcaklığına bağlı olarak toz morfolojisinin kabalaştığı, sinterlenmenin meydana geldiği belirlenmiştir.

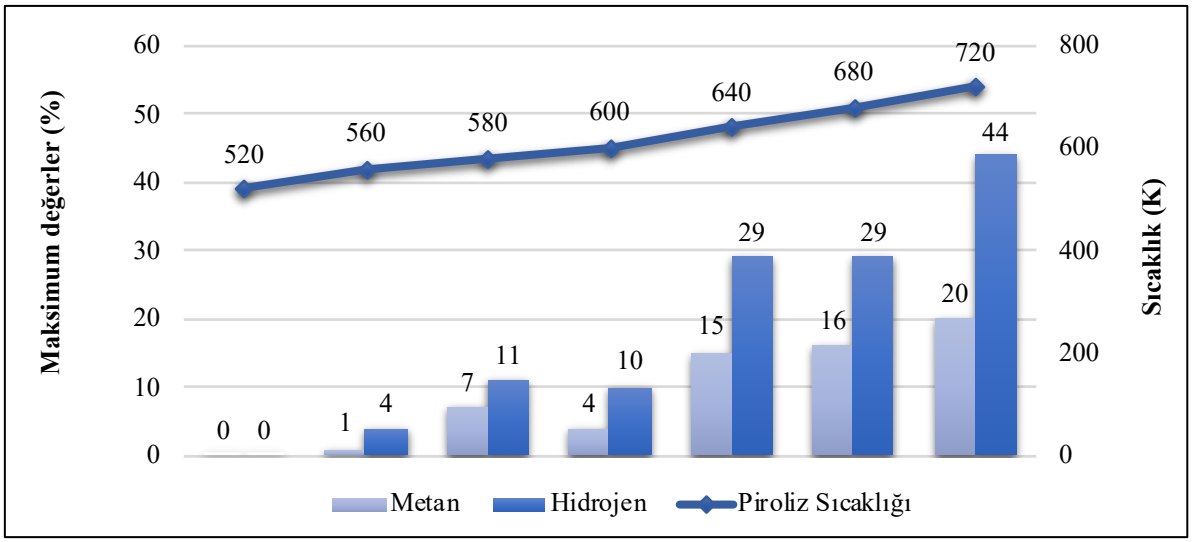
Yapılan çalışmalar ve XRD analizleri sonucunda yatay akışlı reaktörde izotermal koşullar altında tufalin metalik demire indirgenmesi için optimum çalışma koşullarının $m_{ÖTL}/m_{Tufal}$ oranı = 5 için, 680 K piroliz sıcaklığı, 1300 K indirgenme sıcaklığı ve 20 dk bekletme süresi olarak belirlenmiştir.

Yatay akışlı reaktörde izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde yürütülen deneysel çalışmalarda anlık olarak izlenebilen gaz ürünlerin hidrojen ve metan açısından en yüksek değerleri hacimce yüzdesel olarak Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 'de verilmiştir.




**Şekil 4.13:** YAR 'da farklı indirgenme sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-5, 6, 7, 8) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri.

Şekil 4.13 'den, izotermal koşullarda indirgenme sıcaklığı doğrudan tufalin indirgenmesi üzerinde etkili olduğundan, gaz ürünün $H_2$ ve $CH_4$ içeriği 1300 K sıcaklığında diğer sıcaklıklara göre daha düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir.




**Şekil 4.14:** YAR 'da farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-8, 9, 10, 11, 12, 13, 14) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri.

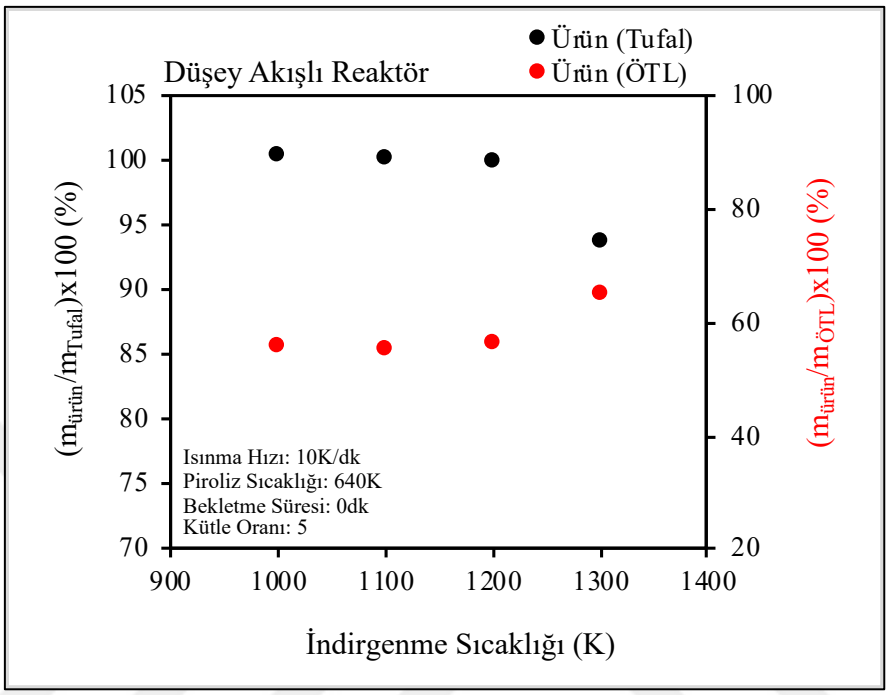
Şekil 4.14 ’de sabit indirgenme sıcaklığında (1300 K) piroliz sıcaklığının gaz ürün üzerine etkisi incelendiğinde sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Yatay akışlı reaktörde ÖTL atığı ile gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalar sonunda elde edilen gaz ürünlerin CO, $H_2$ ve $CH_4$ içeriklerine bağlı olarak kalorifik değerleri 120-4079 kcal/$m^3$ aralığında hesaplanmıştır.

ÖTL-Tufal malzeme sisteminde Düşey Akışlı Reaktör (DAR) ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin kütlesel bulguları Tablo 4.3 ‘de sunulmuştur.

**Tablo 4.3:** ÖTL-Tufal sisteminde DAR ile gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular.

| DENEY KOŞULLARI | | | | | | | BULGULAR | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DENEY NO** | **REAKTÖR TİPİ** | **PİROLİZ SICAKLIĞI** | **İNDİRGENME SICAKLIĞI** | **ÖTL GİREN** | **TUFAL GİREN** | **BEKLETME SÜRESİ** | **ÖTL ÜRÜN** | **ÖTL ÜRÜN/GİREN** | **TUFAL ÜRÜN** | **TUFAL ÜRÜN/GİREN** |
| | YAR/DAR | T (K) | T (K) | $m_{ÖTL}$ (g) | $m_{Tufal}$ (g) | t (dk) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) |
| ÖTL-T-15 | DAR | 640 | 1000 | 20 | 4 | 0 | 11,15 | 55,75% | 4,01 | 100,27% |
| ÖTL-T-16 | DAR | 640 | 1100 | 20 | 4 | 0 | 11,05 | 55,25% | 4,01 | 100,22% |
| ÖTL-T-17 | DAR | 640 | 1200 | 20 | 4 | 0 | 11,21 | 56,05% | 4,00 | 99,96% |
| ÖTL-T-18 | DAR | 640 | 1300 | 20 | 4 | 0 | 12,95 | 64,75% | 3,75 | 93,72% |
| ÖTL-T-19 | DAR | 640 | 1000 | 20 | 4 | 20 | 10,67 | 53,35% | 4,04 | 100,99% |
| ÖTL-T-20 | DAR | 640 | 1100 | 20 | 4 | 20 | 11,88 | 59,40% | 3,98 | 99,60% |
| ÖTL-T-21 | DAR | 640 | 1200 | 20 | 4 | 20 | 10,13 | 50,65% | 3,89 | 97,34% |
| ÖTL-T-22 | DAR | 640 | 1300 | 20 | 4 | 20 | 11,03 | 55,15% | 3,58 | 89,47% |
| ÖTL-T-23 | DAR | 520 | 1300 | 20 | 4 | 20 | 18,55 | 92,75% | 3,98 | 99,40% |
| ÖTL-T-24 | DAR | 560 | 1300 | 20 | 4 | 20 | 15,53 | 77,65% | 3,93 | 98,22% |
| ÖTL-T-25 | DAR | 600 | 1300 | 20 | 4 | 20 | 13,80 | 69,00% | 3,92 | 97,95% |
| ÖTL-T-26 | DAR | 620 | 1300 | 20 | 4 | 20 | 12,87 | 64,35% | 3,84 | 95,92% |
| ÖTL-T-27 | DAR | 680 | 1300 | 20 | 4 | 20 | 10,12 | 50,60% | 3,70 | 92,54% |
| ÖTL-T-28 | DAR | 720 | 1300 | 20 | 4 | 20 | 9,25 | 46,25% | 3,72 | 92,89% |

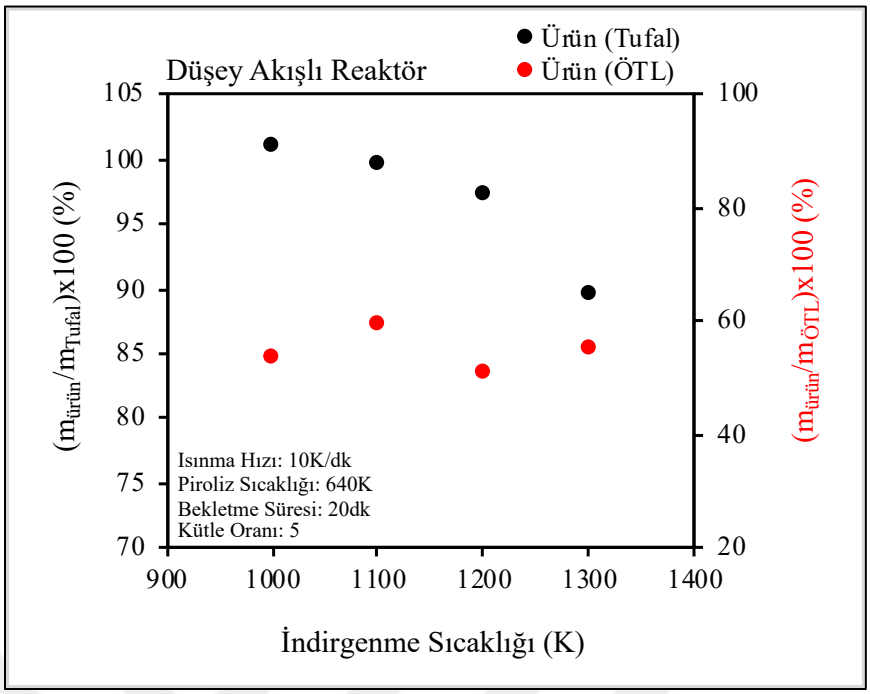
Tablo 4.3 ‘deki sonuçlardan yola çıkılarak oluşturulan Şekil 4.15 ’de, ÖTL-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal olmayan şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: ÖTL-T-15, 16, 17, 18) sonucunda elde edilen indirgenme sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.15:** ÖTL-Tufal sisteminin düşey akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi.

Düşey akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda dönüşüm oranının, indirgenme sıcaklığının 1200 K üzerine çıkana kadar neredeyse hiç değişmediği, 1300 K indirgenme sıcaklığında ise $m_{ürün}/m_{tufal}$ dönüşüm oranının azaldığı görülmüştür (Şekil 4.15). Kütle oranının en düşük olduğu değerin bulunduğu 1300 K indirgenme sıcaklığı, yatay akışlı reaktörde olduğu gibi, sonraki düşey akışlı reaktör çalışmalarında da optimum indirgenme sıcaklığı olarak değerlendirilmiştir.

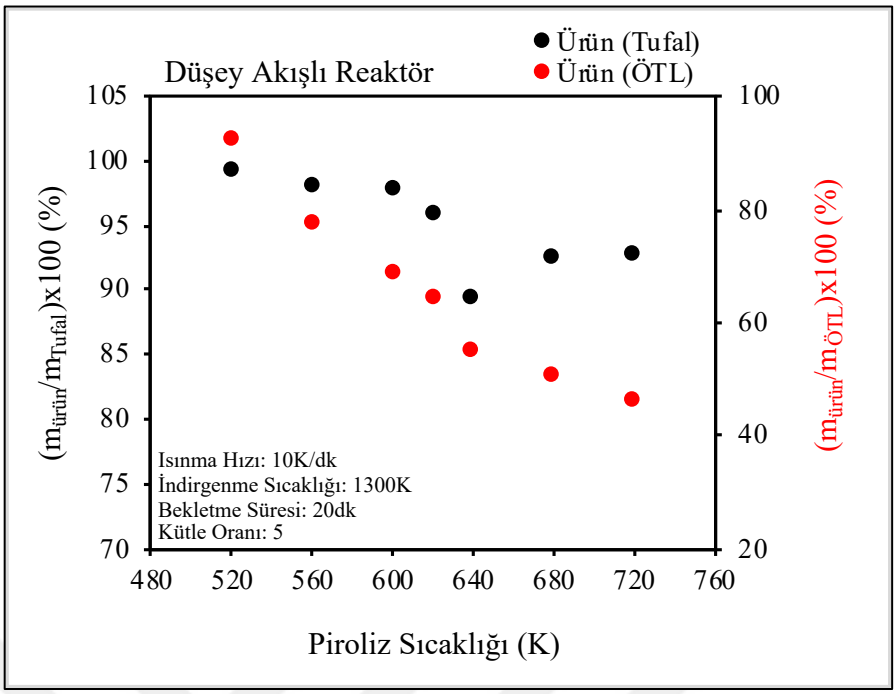
Tablo 4.3 ‘deki sonuçlar (ÖTL-T-19, 20, 21, 22) ile oluşturulan Şekil 4.16 ’da ÖTL-Tufal sisteminin izotermal şartlardaki DAR ‘da indirgenme deneyleri sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin indirgenme sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.16:** ÖTL-Tufal sisteminin düşey akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde indirgenme sıcaklığının etkisi**.**

İzotermal koşullarda hedeflenen sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra uygulanan 20 dk bekletme süresi sonunda $m_{ürün}/m_{tufal}$ dönüşüm oranının izotermal olmayan koşullara göre sürekli azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.16). İzotermal olmayan ve izotermal koşullarda yapılan çalışmalar ile indirgeneme sıcaklığının ve bekletme süresinin optimizasyonu yapılmıştır. 20 dk bekletme süresi ve 1300 K indirgenme sıcaklığı sabit tutularak piroliz sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

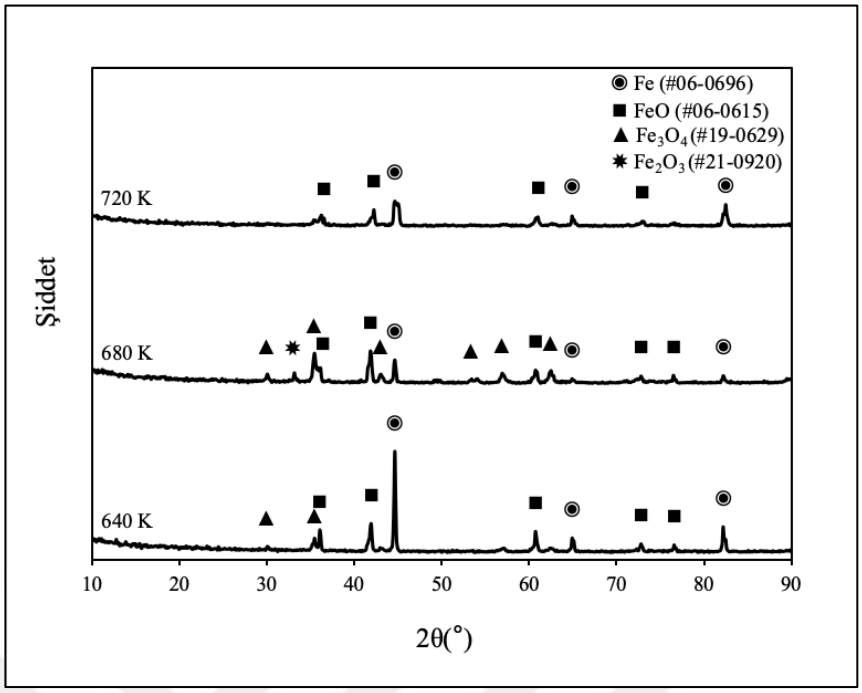
Şekil 4.17 'de ÖTL-Tufal sisteminin izotermal şartlardaki DAR 'da gerçekleştirilen indirgenme deneyleri (ÖTL-T-22, 23, 24, 25, 26, 27, 28) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.17:** ÖTL-Tufal sisteminin düşey akışlı reaktörde izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde piroliz sıcaklığının etkisi.

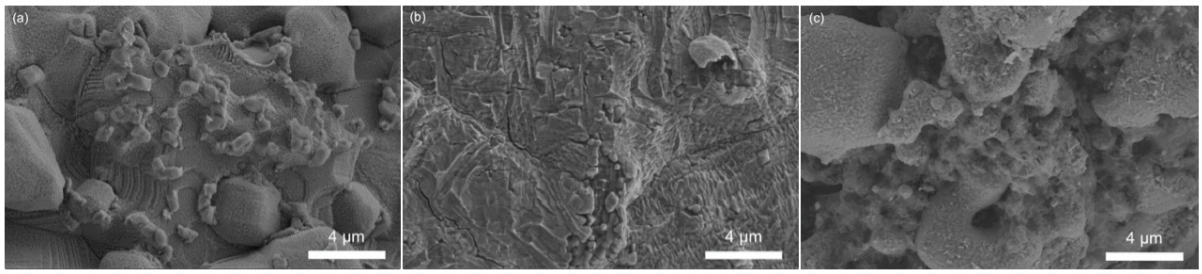
Şekil 4.17 'de, piroliz sıcaklığının 640 K olduğu koşulda hesaplanan dönüşüm oranının (%89,47) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu tespit edilmiştir. Deney ÖTL-T-22 ile düşey akışlı reaktörde piroliz sıcaklığı 640 K, indirgenme sıcaklığı 1300 K ve 20 dk bekletme süresi uygulandığında kütlesel olarak teorik dönüşüm oranlarına en yakın değer elde edilebilmiştir.

Düşey akışlı reaktörde ÖTL-Tufal sisteminde izotermal olmayan koşullarda geçekleştirilen deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni Şekil 4.18 'de, SEM görüntüleri ise Şekil 4.19 (a-c) 'de verilmiştir.




**Şekil 4.18:** ÖTL-Tufal sisteminde DAR 'da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin XRD patterni.

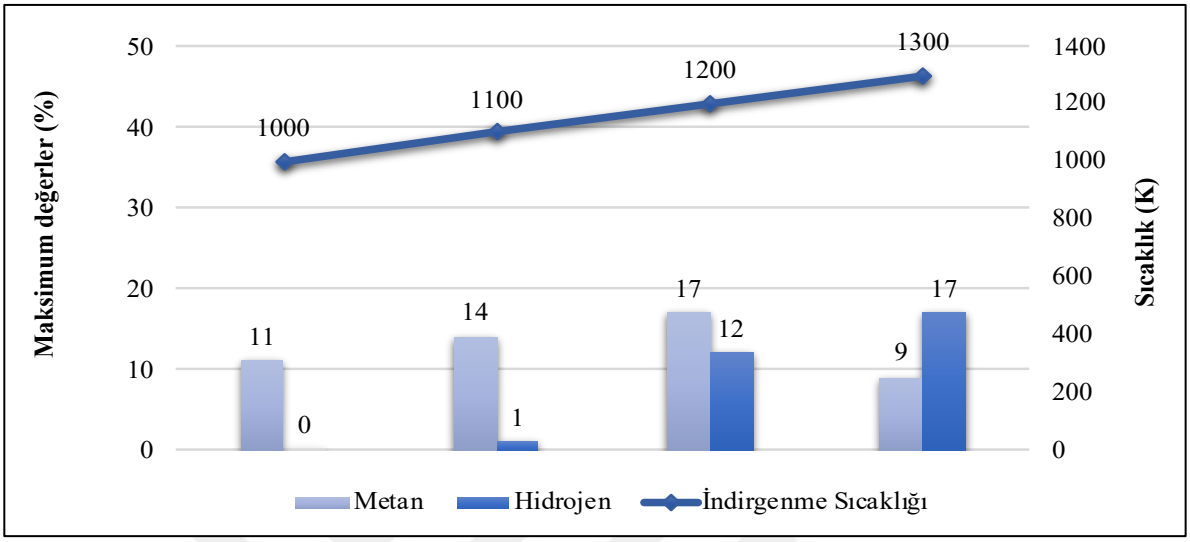
Şekil 4.18 'de, 640 ve 680 K piroliz sıcaklıklarında 20 dk bekletme süresi ile düşey akışlı reaktörde elde edilmiş toz ürünlerin XRD analiz sonuçlarında demirin tüm oksit fazlarına ait piklerinin olduğu belirlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığı 720 K 'de ise, toz ürün kırınım deseninde düşük şiddetli FeO ve Fe fazlarına ait piklerin mevcut olduğu $Fe_3O_4$ ve $Fe_2O_3$ fazlarının ise tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir.




**Şekil 4.19:** ÖTL-Tufal sisteminde DAR 'da izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) ÖTL-T-22, b) ÖTL-T-27, c) ÖTL-T-28.

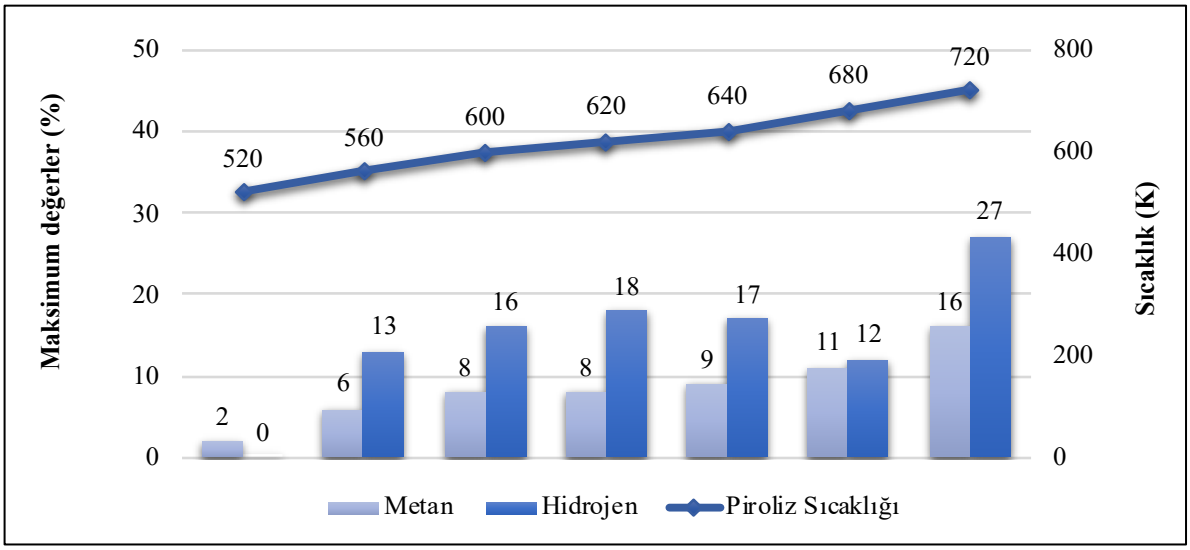
Artan sıcaklık ve bekleme süresiyle birlikte 4.19 (a-c) 'de sunulan mikro yapıların, yatay akışlı reaktörde elde edilen toz ürünlerin mikro yapılarına benzer partikül morfolojilerinin varlığı tespit edilmiş olup, yüksek sıcaklıkta sinterlenme gerçekleşmiştir.

Düşey akışlı reaktörde izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde yürütülen deneysel çalışmalarda anlık olarak izlenebilen gaz ürünlerin hidrojen ve metan açısından en yüksek değerleri hacimce yüzdesel olarak Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 'de verilmiştir.




**Şekil 4.20:** DAR 'da farklı indirgenme sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-19, 20, 21, 22) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri.

Şekil 4.20 'de DAR 'da izotermal koşullarda gaz ürünün hidrojen ve metan içeriği, indirgenmenin en iyi gerçekleştiği 1300 K indirgenme sıcaklığında azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir.




**Şekil 4.21:** DAR 'da farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda ÖTL-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneylerden (ÖTL-T-22, 23, 24, 25, 26, 27, 28) elde edilen gaz ürünlerin hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içerikleri.

Şekil 4.21 ’de 1300 K sabit indirgenme sıcaklığında piroliz sıcaklığının gaz ürün üzerine etkisi incelendiğinde, toplam gaz ürün içeriğinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Düşey akışlı reaktörde ÖTL atığı ile gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalar sonunda elde edilen gaz ürünlerin kalorifik değerleri CO, $H_2$ ve $CH_4$ içeriklerine bağlı olarak 550-2404 kcal/$m^3$ değer aralığında hesaplanmıştır.

ÖTL-Tufal sisteminde yatay ve düşey akışlı reaktörlerde yapılan deneyler sonrasında reaktör tipi fark etmeksizin soğuma bölgelerinde çok az, damlacık şeklinde sıvı ürün oluştuğu ancak analiz için yeterli miktarda olmadığı tespit edilmiştir. Oluşan sıvı ürünün analizi için 720 K ’de yüksek miktarlarda ÖTL atığı ile piroliz deneyleri yapılarak analiz edilebilecek miktarda sıvı ürün toplanmış ve FTIR analizi yapılmıştır. FTIR spektrumunda yer alan piklerin pozisyonları (dalga sayıları) ile fonksiyonel bileşik grupları parmak izi bölgeleri dikkate alınarak tanımlanmıştır. Ek olarak, elde edilen sonuçlar literatürde yer alan çalışmalarla da karşılaştırılmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 4.4 ’de verilmiştir.

**Tablo 4.4:** FTIR spektrumundan elde edilen piklere ait dalga sayılarını belirten fonksiyon grupları ile literatürde yer alan dalga sayıları.

| FTIR Analizi - Dalga Sayısı ($cm^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **ÖTL Sıvı Ürün Analizi** | **Islam ve diğ., 2008 a;b** | **González ve diğ., 2001** | **Williams ve diğ., 1990** | **Fonksiyonel Gruplar** | **Bileşik Sınıfı** |
| 3100-3005 | 3100-3005 | - | - | C=C gerilme | Alkenler |
| 3000-2800 | 3000-2800 | 3000-2800 | 3000-2800 | C–H gerilme | Alkanlar |
| 1750-1700 | - | - | 1750-1650 | C=O gerilme | Aldehit, keton |
| 1650-1635 | 1680-1635 | 1670-1580 | 1675-1575 | C=C gerilme | Alkenler |
| 1625-1575 | 1600-1530 | 1600-1500 | 1625-1575 | C=C gerilme | Aromatik bileşikler |
| 1520-1115 | 1520-1115 | 1480-1360 | 1475-1350 | C–H bükülme | Alkanlar |
| 1155-1016 | - | 1150-1000 | - | C–H düzlem içi bükülme | Aromatik bileşikler |
| 965-870 | 1030-835 | 960-870 | 950-875 | C=C gerilme | Alkenler |
| 900-675 | 830-655 | 900-675 | 900-675 | C–H düzlem dışı bükülme | Aromatik bileşikler |

Tablo 4.4 ’de verilen sonuçlar incelendiğinde 3100-3005 $cm^{-1}$, 1650-1635 $cm^{-1}$ ve 965-870 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında elde edilen pikler C=C gerilme titreşimlerini bir başka deyişle alken gruplarının varlığını göstermektedir. 3000–2800 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığı alifatik C–H titreşimleri ile 1520 – 1115 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığı C–H deformasyon titreşimlerini (alkanların varlığını) göstermektedir. Aromatik bileşiklerin mevcudiyeti, 1155–1016 $cm^{-1}$ bölgelerinde hem C–H düzlem içi bükülme, hem de 965–795 $cm^{-1}$ bölgesindeki C–H düzlem dışı bükülme pikleri ile gösterilmektedir. Bu bulgular ışığında, kullanılmış lastik örneğinden elde edilen

pirolitik yağın, düşük oranda diğer hidrokarbon bileşiklerinin mevcudiyeti ile esas olarak alifatik ve aromatik bileşiklerden oluştuğunu ortaya koyduğu gibi alifatik hidrokarbon fonksiyonel grubuna da sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak literatürde bildirilen ÖTL atığının pirolizinden elde edilen diğer pirolitik sıvıların içeriği ile kıyaslandığında elde edilen pirolitik sıvının enerji için bir sıvı yakıt kaynağı olabileceği tespit edilmiştir (İslam ve diğ., 2008 (a),(b));(Osayi ve diğ., 2018; González ve diğ., 2001; Williams ve diğ., 1990).

**Tablo 4.5:** ÖTL sıvı ürününün elementel ve ısıl değer analiz sonuçları.

| **Analiz Adı** | **Elementel Analiz** | | | | | **Isıl Değer Analizi** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Numune** | **C (%)** | **H (%)** | **N (%)** | **S (%)** | **O (%)** | **Isıl Değer (kcal/kg)** |
| **ÖTL Sıvı Ürünü** | 78,6 | 8,28 | 0,44 | - | 10,60 | 9075 |

ÖTL atığının pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün elementel analiz ve bomba kalorimetre analiz sonuçları Tablo 4.5 ‘de verilmiştir. Elementel analiz değerlerini tezde kullanılan katı atıkların elementel analiz değerleri ile karşılaştırdığımızda % ağırlıkça C, H ve N değerleri, ham ÖTL atığı değerlerine (Tablo 4.1) çok yakın olduğu, kalorifik değerinin ise ham ÖTL atığının ısıl değerinden (Tablo 4.1) daha yüksek olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, oksit tozlarının indirgenmesi/karbürlenmesinde ÖTL atığı yerine ÖTL pirolizinden elde edilen sıvı ürünün de kullanılma potansiyelinin mevcut olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, ÖTL sıvı ürününün elementel ve ısıl değer analiz sonuçlarının literatür ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (İslam ve diğ., 2008 (a)).

ÖTL-Tufal sistemi için, yatay akışlı ve düşey akışlı reaktörler gaz ürün açısından karşılaştırıldığında, yatay akışlı reaktörde düşey akışlı reaktöre göre daha yüksek hidrojen ve metan içeriğine sahip gaz ürün elde edildiği saptanmıştır. Yatay akışlı reaktör ve düşey akışlı reaktörde izotermal olmayan koşullar altında yapılan çalışmalarda yatay akışlı reaktördeki dönüşüm oranının daha düşük sıcaklıklarda azalmaya başladığı görülmüştür. Ancak her iki reaktörde de 1300 K ’de en düşük dönüşüm oranı bulunmuştur. İzotermal koşullarda sabit tutulan bekletme süresi ile her iki reaktörde de 1300 K ’de en düşük dönüşüm oranının olduğu tespit edilmiştir. İki reaktör tipi arasındaki en önemli farkın (sabit bekletme süresi ve sabit indirgenme sıcaklığı koşullarında) teoriğe en yakın dönüşüm oranını veren piroliz sıcaklığı değerlerinin olduğu görülmüştür. İki reaktörü karşılaştırdığımızda ÖTL-Tufal sisteminde genel

olarak tüm deneylerde yatay akışlı reaktör sonuçlarının düşey akışlı reaktöre göre daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu bulgular ışığında tufalin indirgenme deneyleri diğer atık türleri (HDPE, PC, EVA ve KEPA) ile de gerçekleştirilmiştir.

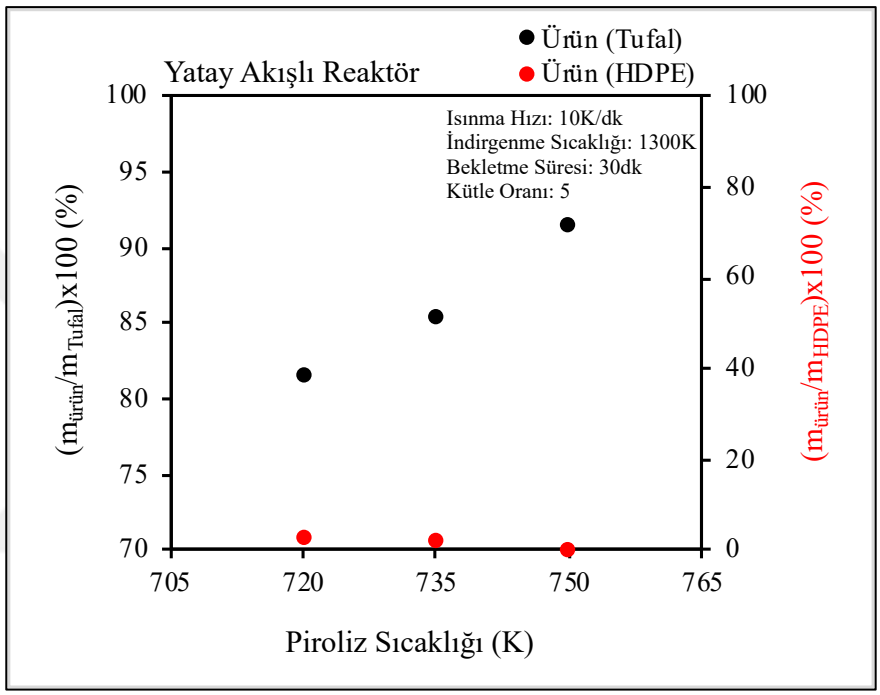
### 4.2.2. HDPE-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar

HDPE-Tufal malzeme sisteminde ($m_{HDPE}$= 20,00 g, $m_{Tufal}$=4,00 g) gerçekleştirilen deneylerde tufal tozu 1300 K hedef sıcaklığa argon atmosferi altında 10K/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ardından belirli bir süre sonra HDPE atığının ısıtılmasına başlanmıştır. Hedef sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra izotermal koşullarda 30 dakika hedef sıcaklıklarda bekletme uygulanmıştır. TGA verileri göz önüne alınarak piroliz sıcaklığı 720K-810K ve argon gaz debisi 1,5 L/dk olacak şekilde yatay ve düşey akışlı reaktörlerde deneyler yürütülmüştür. HDPE-Tufal malzeme sisteminde YAR ve DAR ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin kütlesel bulguları Tablo 4.6 'da sunulmuştur.

**Tablo 4.6:** HDPE-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular.

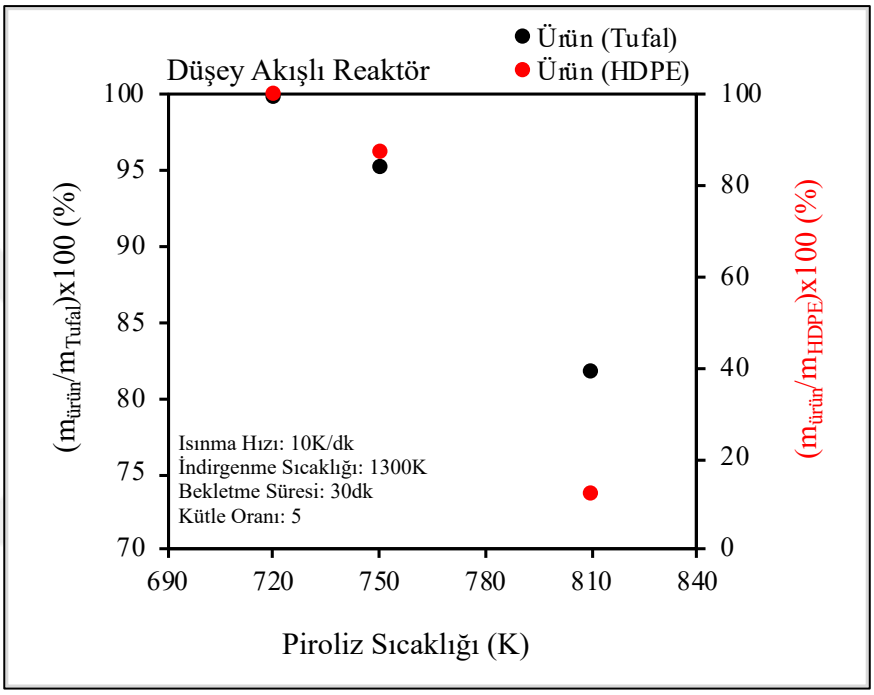
| DENEY KOŞULLARI | | | | | | | BULGULAR | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DENEY NO | REAKTÖR TİPİ | PİROLİZ SICAKLIĞI | İNDİRGENME SICAKLIĞI | HDPE GİREN | TUFAL GİREN | BEKLETME SÜRESİ | HDPE ÜRÜN | HDPE ÜRÜN/GİREN | TUFAL ÜRÜN | TUFAL ÜRÜN/GİREN |
| | YAR/DAR | T (K) | T (K) | $m_{HDPE}$ (g) | $m_{Tufal}$ (g) | t (dk) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) |
| HDPE-T-1 | YAR | 720 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 30 | 0,52 | 2,60% | 3,26 | 81,61% |
| HDPE-T-2 | YAR | 735 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 30 | 0,41 | 2,05% | 3,42 | 85,38% |
| HDPE-T-3 | YAR | 750 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 30 | 0,01 | 0,05% | 3,66 | 91,40% |
| HDPE-T-4 | DAR | 720 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 30 | 19,99 | 99,95% | 3,99 | 99,80% |
| HDPE-T-5 | DAR | 750 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 30 | 17,46 | 87,30% | 3,80 | 95,03% |
| HDPE-T-6 | DAR | 810 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 30 | 2,42 | 12,10% | 3,27 | 81,64% |

Tablo 4.6 ‘daki sonuçlardan yola çıkılarak oluşturulan Şekil 4.22 ’de, HDPE-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: HDPE-T-1, 2, 3) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir. HDPE-Tufal sisteminde yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının 720 K olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%81,61) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir.



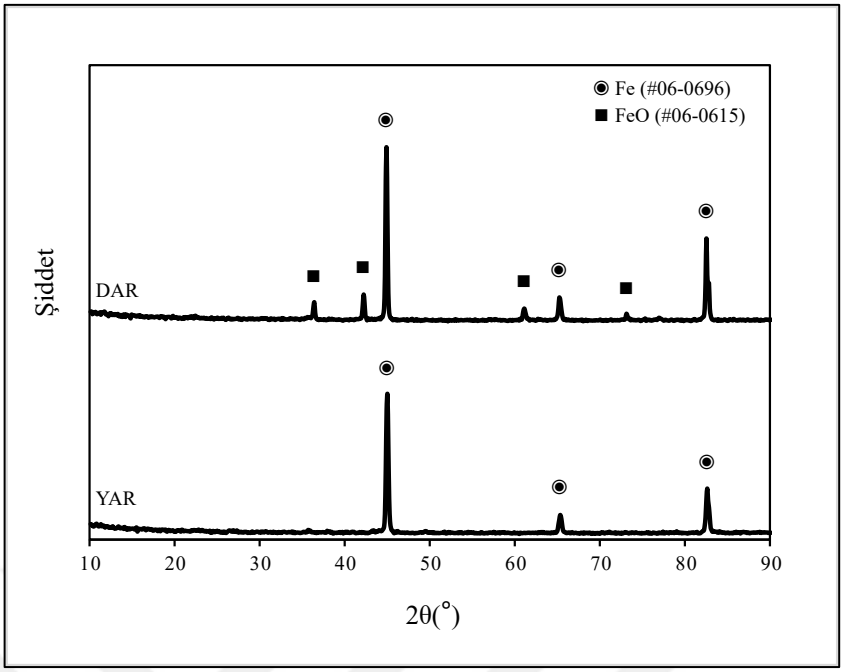

**Şekil 4.22:** HDPE-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde HDPE ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri.

Tablo 4.6 ‘daki sonuçlar ile oluşturulan Şekil 4.23 ’de, HDPE-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: HDPE-T-4, 5, 6) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir. Düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının 810 K olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%81,64) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir.



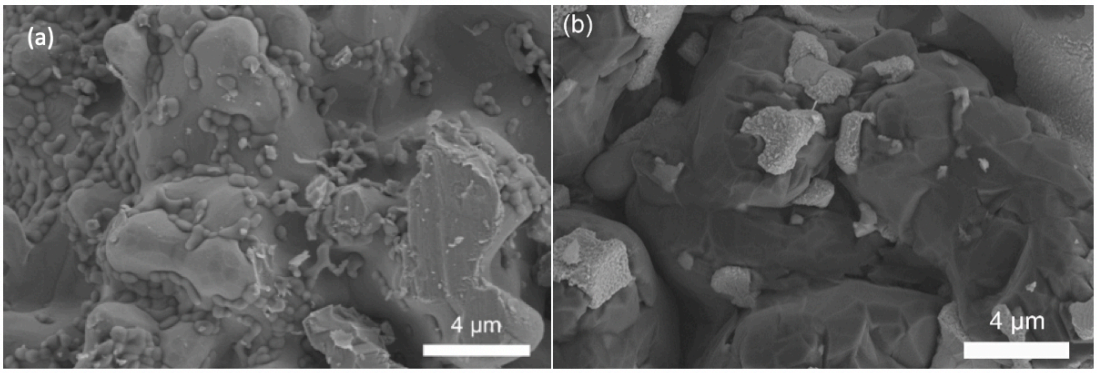

**Şekil 4.23:** HDPE-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde HDPE ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri.

HDPE-Tufal sisteminde yatay akışlı reaktörde 720 K ve düşey akışlı reaktörde 810 K piroliz sıcaklıklarında, 1300 K indirgenme sıcaklığında elde edilen toz ürünlerin XRD patterni Şekil 4.24 ’de, SEM görüntüleri ise Şekil 4.25 (a-b) ‘de verilmiştir.



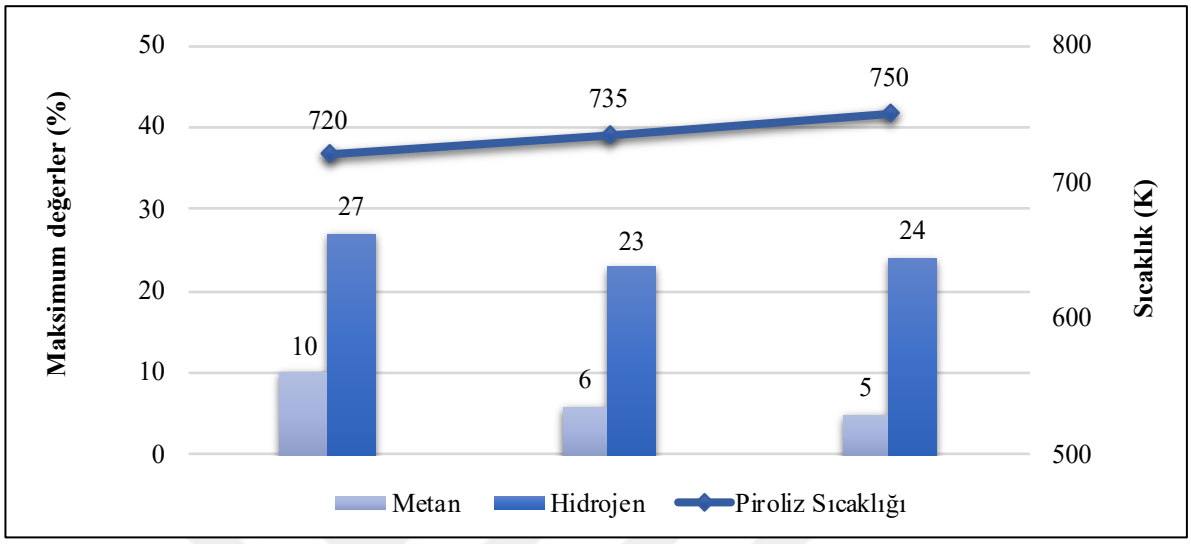

**Şekil 4.25:** YAR ve DAR 'da HDPE-Tufal sisteminde elde edilen toz ürünlerin XRD patternleri.

Şekil 4.24 'de, 720 K piroliz sıcaklığında yatay akışlı reaktörde 30 dk bekletme süresi ile elde edilmiş toz ürünün XRD patterninde şiddetli Fe piklerinin bulunduğu tespit edilmiştir. 810 K piroliz sıcaklığında 30 dk bekletme süresi ile düşey akışlı reaktörde elde edilmiş toz ürünün XRD patterninde demir oksit formlarından düşük şiddetli FeO ve şiddetli Fe piklerinin olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.25 (a-b) 'de SEM görüntüleri incelendiğinde her iki morfolojide de yüksek sıcaklık nedeniyle sinterlenmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir.



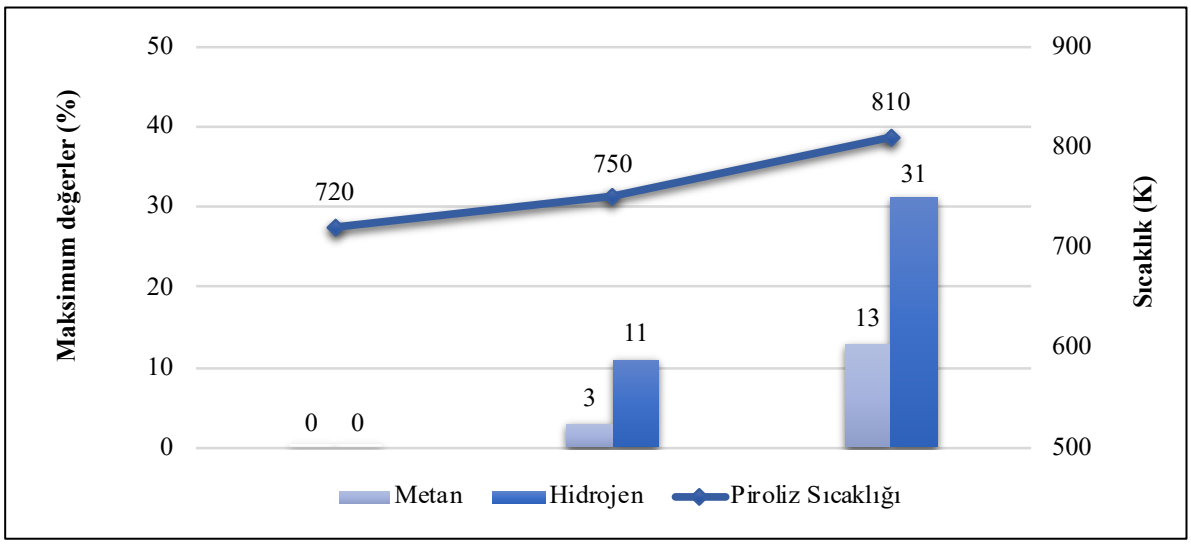

**Şekil 4.24:** HDPE-Tufal sisteminde izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) HDPE-T-1 (YAR), b) HDPE-T-6 (DAR).

Yatay ve düşey akışlı reaktörde HDPE ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda oluşan gaz ürünlerin hidrojen ve metan açısından hacimce en yüksek değerleri yüzdesel olarak sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 'de verilmiştir.




**Şekil 4.26:** Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda HDPE ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri.

Şekil 4.26 incelendiğinde yatay akışlı reaktörde 720 - 750 K sıcaklık aralığında HDPE ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen gaz ürünlerin hidrojen ve metan içeriğinin en yüksek olduğu sıcaklık 720 K olarak belirlenmiştir.




**Şekil 4.27:** Düşey akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda HDPE ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri.

Düşey akışlı reaktörde ise sıcaklığa bağlı olarak hidrojen ve metan içeriğinin artış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.27). Düşey akışlı reaktörde HDPE 'nin pirolizinin yatay akışlı reaktöre göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği anlaşılmıştır. Yatay akışlı reaktörde 720 K sıcaklıkta elde edilen hidrojen ve metan değerlerinin düşey akışlı reaktörde 810 K 'de yaklaşık olarak yakalanabildiği saptanmıştır. Yatay ve düşey akışlı reaktörlerde HDPE atığı ile gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalar sonunda elde edilen gaz ürünlerin kalorifik değerleri CO, $H_2$ ve $CH_4$ içeriklerine bağlı olarak sırasıyla 1417-2014 kcal/$m^3$ ve 90-2211 kcal/$m^3$ değer aralığında hesaplanmıştır.

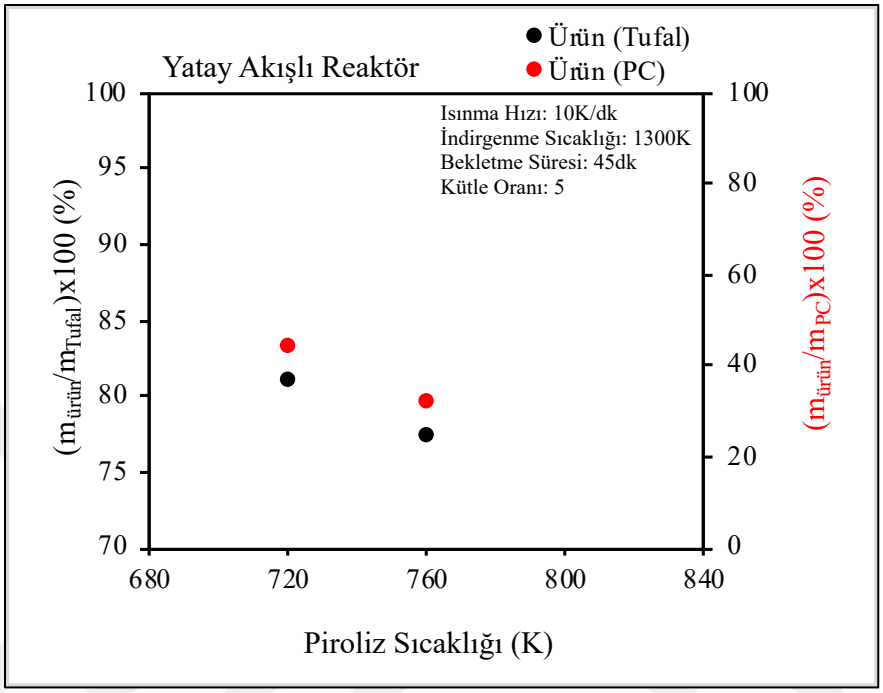
### 4.2.3. PC-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar

PC-Tufal malzeme sistemindeki ($m_{PC}$=15,00 g, $m_{Tufal}$=3,00 g) deneylerde oksit tozu 1300 K hedef sıcaklığa argon atmosferi altında 10K/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ardından belirli bir süre sonra PC atığının ısıtılmasına başlanmıştır. Hedef sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra izotermal koşullarda 45 dakika hedef sıcaklıklarda bekletme uygulanmıştır. TGA verileri göz önüne alınarak piroliz sıcaklığı 720K-880K ve argon gaz debisi 1,5 L/dk olacak şekilde yatay ve düşey akışlı reaktörlerde deneyler gerçekleştirilmiştir. PC-Tufal malzeme sisteminde YAR ve DAR ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin kütlesel bulguları Tablo 4.7 'de sunulmuştur.

**Tablo 4.7:** PC-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular.

| DENEY KOŞULLARI | | | | | | | BULGULAR | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **DENEY NO** | **REAKTÖR TİPİ** | **PİROLİZ SICAKLIĞI** | **İNDİRGENME SICAKLIĞI** | **PC GİREN** | **TUFAL GİREN** | **BEKLETME SÜRESİ** | **PC ÜRÜN** | **PC ÜRÜN/GİREN** | **TUFAL ÜRÜN** | **TUFAL ÜRÜN/GİREN** |
| | YAR/DAR | T (K) | T (K) | $m_{PC}$ (g) | $m_{Tufal}$ (g) | t (dk) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) |
| PC-T-1 | YAR | 720 | 1300 | 15,00 | 3,00 | 45 | 6,63 | 44,20% | 2,43 | 80,90% |
| PC-T-2 | YAR | 760 | 1300 | 15,00 | 3,00 | 45 | 4,76 | 31,71% | 2,32 | 77,32% |
| PC-T-3 | DAR | 760 | 1300 | 15,00 | 3,00 | 45 | 14,99 | 99,93% | 2,99 | 99,67% |
| PC-T-4 | DAR | 800 | 1300 | 15,00 | 3,00 | 45 | 5,13 | 34,20% | 2,66 | 88,57% |
| PC-T-5 | DAR | 840 | 1300 | 15,00 | 3,00 | 45 | 4,56 | 30,40% | 2,77 | 92,44% |
| PC-T-6 | DAR | 880 | 1300 | 15,00 | 3,00 | 45 | 4,33 | 28,87% | 2,94 | 97,97% |

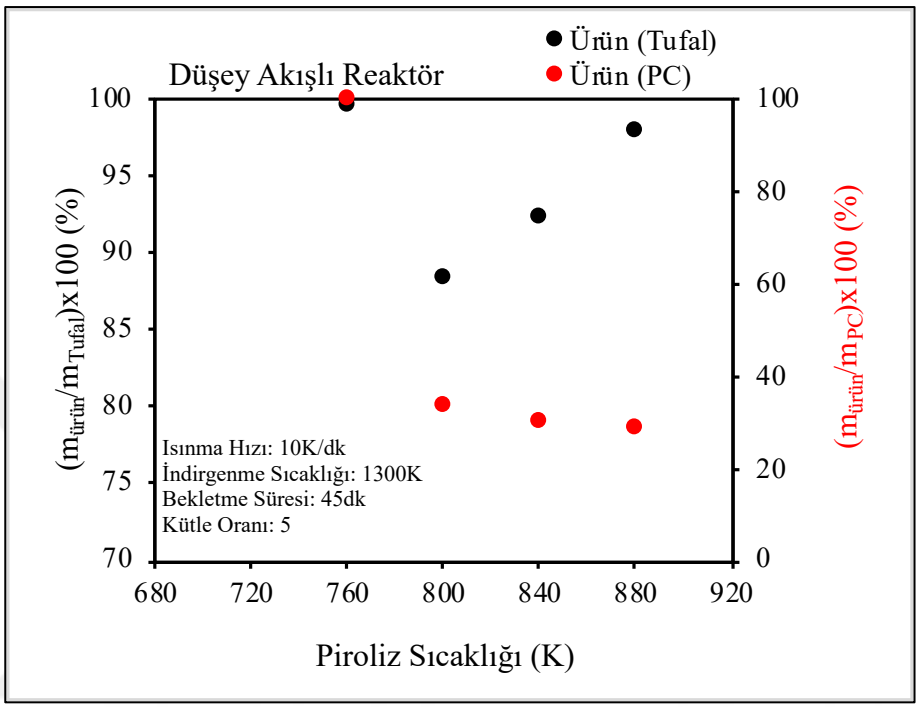
Tablo 4.7 ‘deki sonuçlardan yola çıkılarak oluşturulan Şekil 4.28 ’de, PC-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: PC-T-1, 2) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.28:** PC-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde PC ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri.

Şekil 4.28 incelendiğinde, PC-Tufal sisteminde yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının 760 K olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%77,32) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir.

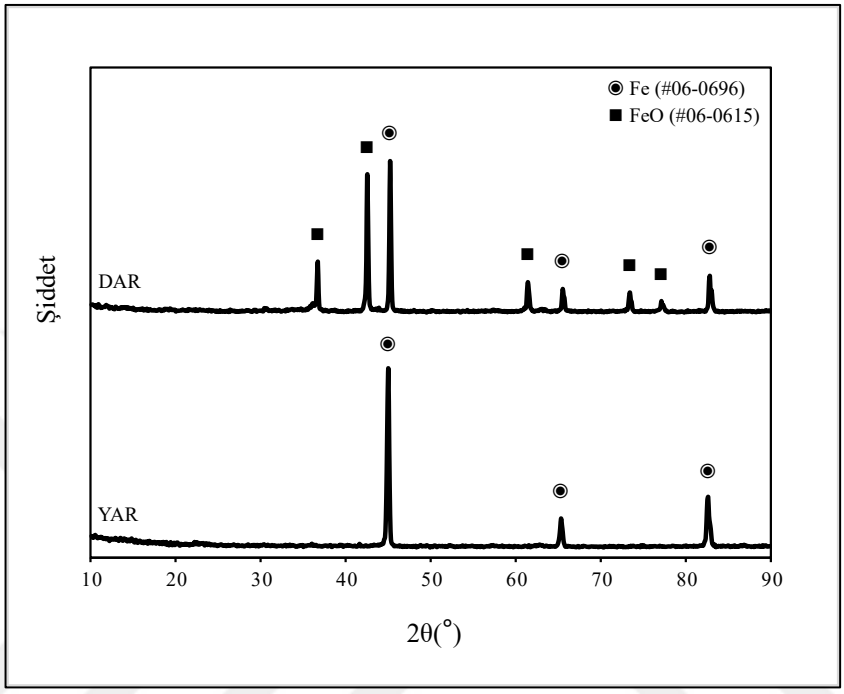
Tablo 4.7 ‘deki sonuçlar ile oluşturulan Şekil 4.29 ’da PC-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: PC-T-3, 4, 5, 6) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.29:** PC-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde PC ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri.

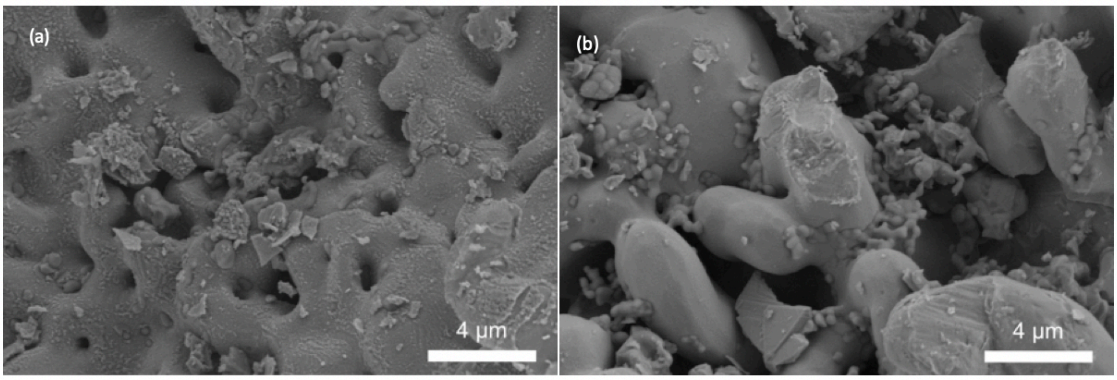
Düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının 800 K olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%88,57) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.29).

PC-Tufal sisteminde yatay akışlı reaktörde 760 K ve düşey akışlı reaktörde 800 K piroliz sıcaklıklarında 1300 K indirgenme sıcaklığında $m_{PC}/m_{Tufal}$= 5 oranında izotermal şartlarda elde edilen toz ürünlerin XRD patterni Şekil 4.30 'da, SEM görüntüleri ise Şekil 4.31 (a-b) 'de verilmiştir.




**Şekil 4.30:** YAR ve DAR 'da PC-Tufal sisteminde elde edilen toz ürünlerin XRD patternleri.

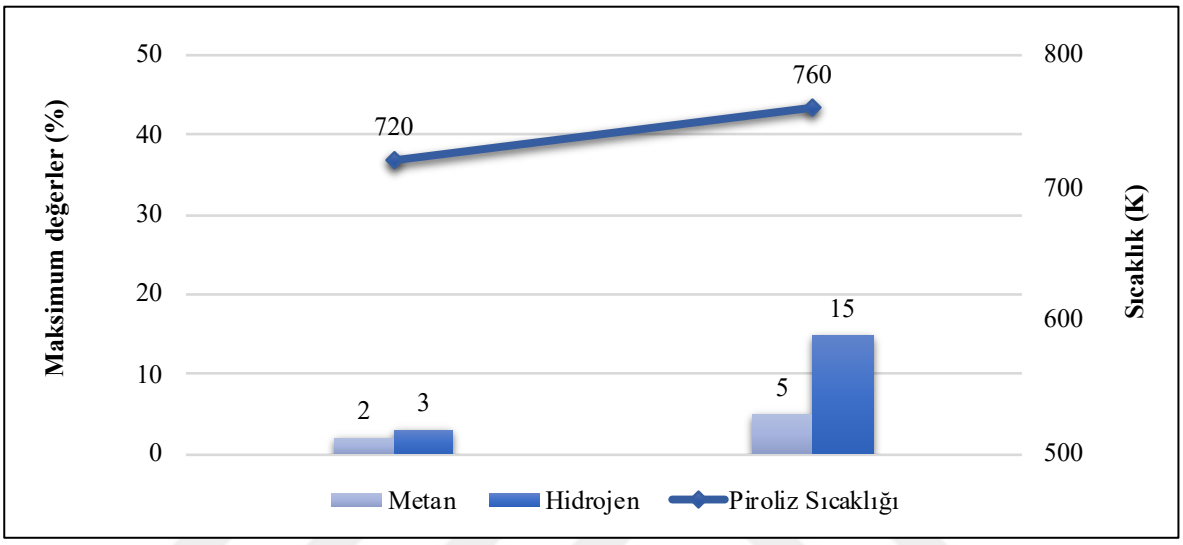
Şekil 4.30 'da 760 K piroliz sıcaklığında YAR 'da elde edilmiş toz ürünün XRD patterninde şiddetli Fe piklerinin bulunduğu tespit edilmiştir. 800 K piroliz sıcaklığında DAR 'da elde edilmiş toz ürünün XRD patterninde FeO ve Fe piklerinin olduğu tespit edilmiştir.



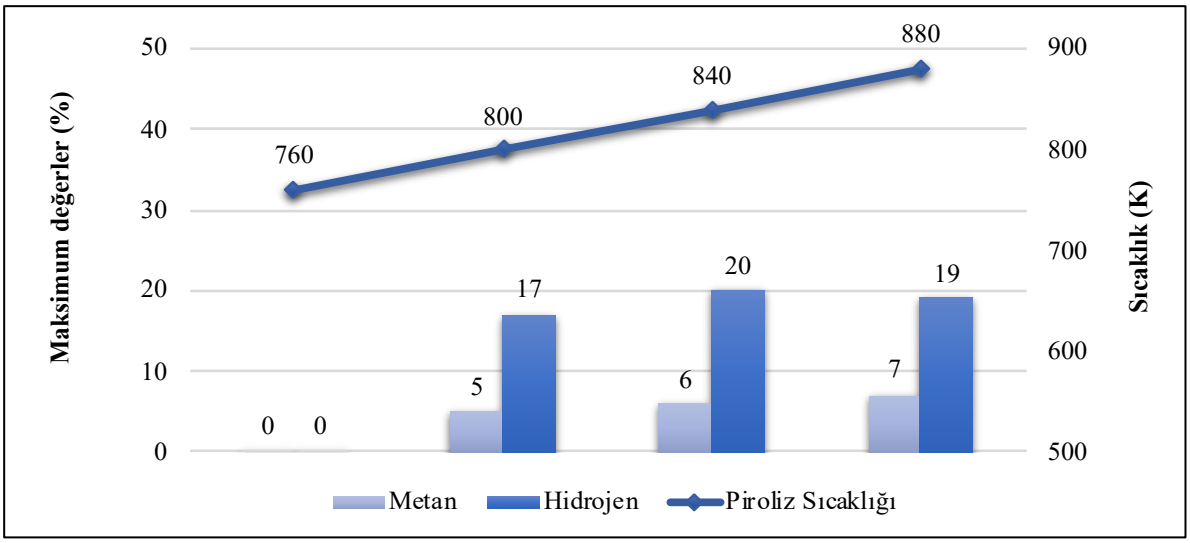

**Şekil 4.31:** PC-Tufal sisteminde izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) PC-T-2 (YAR), b) PC-T-4 (DAR).

Şekil 4.21 (a-b) ‘de SEM görüntüleri incelendiğinde her iki reaktör tipi için de mikro yapıda yer alan toz partiküllerinin yüksek sıcaklıktan (1300 K) dolayı sinterlendiği anlaşılmaktadır.

Yatay ve düşey akışlı reaktörde PC ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda oluşan gaz ürünlerin hidrojen ve metan açısından hacimce en yüksek değerleri yüzdesel olarak sırasıyla Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 ’de verilmiştir.




**Şekil 4.32:** Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda PC ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri.




**Şekil 4.33:** Düşey akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda PC ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri.

Yatay akışlı reaktörde 720 K ve 760 K sıcaklıklarında PC ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen gaz ürünlerin hidrojen ve metan içeriğinin sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.32). Benzer şekilde düşey akışlı reaktörde de sıcaklığa bağlı olarak hidrojen ve metan içeriğinin artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.33). Düşey akışlı reaktörde PC 'nin pirolizinin yatay akışlı reaktöre göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği anlaşılmıştır (YAR 'da 760 K 'de %5 $CH_4$ ve %15 $H_2$ oluşurken, DAR 'da aynı sıcaklıkta -760 K- hiç gaz oluşmamıştır). Yatay ve düşey akışlı reaktörlerde PC atığı ile gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalar sonunda elde edilen gaz ürünlerin kalorifik değerleri CO, $H_2$ ve $CH_4$ içeriklerine bağlı olarak sırasıyla 612-1383 kcal/$m^3$ ve 30-1635 kcal/$m^3$ aralığında hesaplanmıştır.

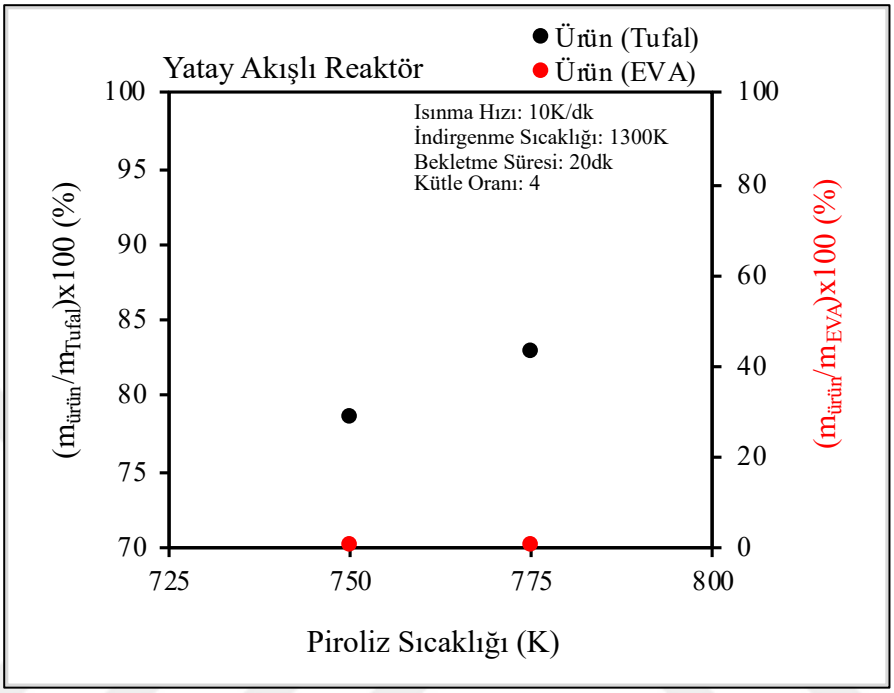
### 4.2.4. EVA-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar

EVA-Tufal malzeme sistemindeki ($m_{EVA}$= 15,00 g, $m_{Tufal}$=3,75 g) tufal tozu 1300 K indirgenme sıcaklığına argon atmosferi altında 10 K/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ardından belirli bir süre sonra EVA atığının pirolizi için ısıtma işlemi başlatılmıştır. Hedef sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra izotermal koşullarda 20 dakika hedef sıcaklıklarda bekletme uygulanmıştır. TGA verileri ışığında piroliz sıcaklığı 750 K - 800 K ve argon gaz debisi 1,5 L/dk olacak şekilde YAR ve DAR 'da deneyler gerçekleştirilmiştir. EVA-Tufal malzeme sisteminde YAR ve DAR ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin kütlesel bulguları Tablo 4.8 'de sunulmuştur.

**Tablo 4.8:** EVA-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular.

| DENEY KOŞULLARI | | | | | | | BULGULAR | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DENEY NO | REAKTÖR TİPİ | PİROLİZ SICAKLIĞI | İNDİRGENME SICAKLIĞI | EVA GİREN | TUFAL GİREN | BEKLETME SÜRESİ | EVA ÜRÜN | EVA ÜRÜN/GİREN | TUFAL ÜRÜN | TUFAL ÜRÜN/GİREN |
| | YAR/DAR | T (K) | T (K) | $m_{EVA}$ (g) | $m_{Tufal}$ (g) | t (dk) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) |
| EVA-T-1 | YAR | 750 | 1300 | 15,00 | 3,75 | 20 | 0,00 | 0,00% | 2,95 | 78,56% |
| EVA-T-2 | YAR | 775 | 1300 | 15,00 | 3,75 | 20 | 0,00 | 0,00% | 3,11 | 82,82% |
| EVA-T-3 | DAR | 750 | 1300 | 15,00 | 3,75 | 20 | 14,25 | 95,00% | 3,72 | 99,20% |
| EVA-T-4 | DAR | 775 | 1300 | 15,00 | 3,75 | 20 | 6,00 | 40,00% | 3,45 | 92,10% |
| EVA-T-5 | DAR | 800 | 1300 | 15,00 | 3,75 | 20 | 3,16 | 21,07% | 3,33 | 88,74% |

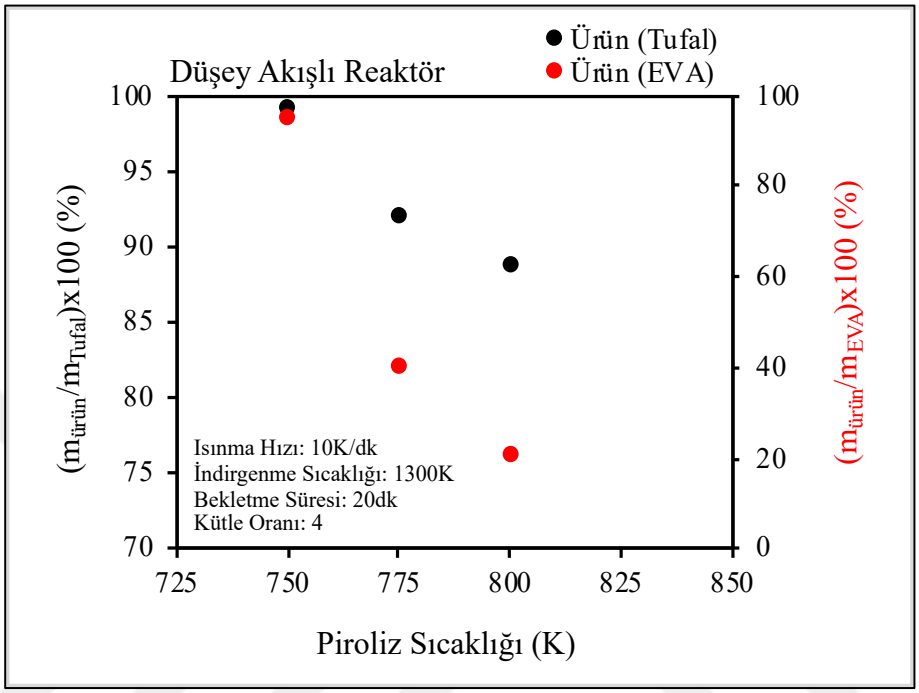
Tablo 4.8 ‘deki sonuçlardan yola çıkılarak oluşturulan Şekil 4.34 ’de, EVA-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: EVA-T-1, 2) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.34:** EVA-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde EVA ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri.

Şekil 4.34 ‘de verilen EVA-Tufal sistemine ait yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının 750 K olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%78,56) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir.

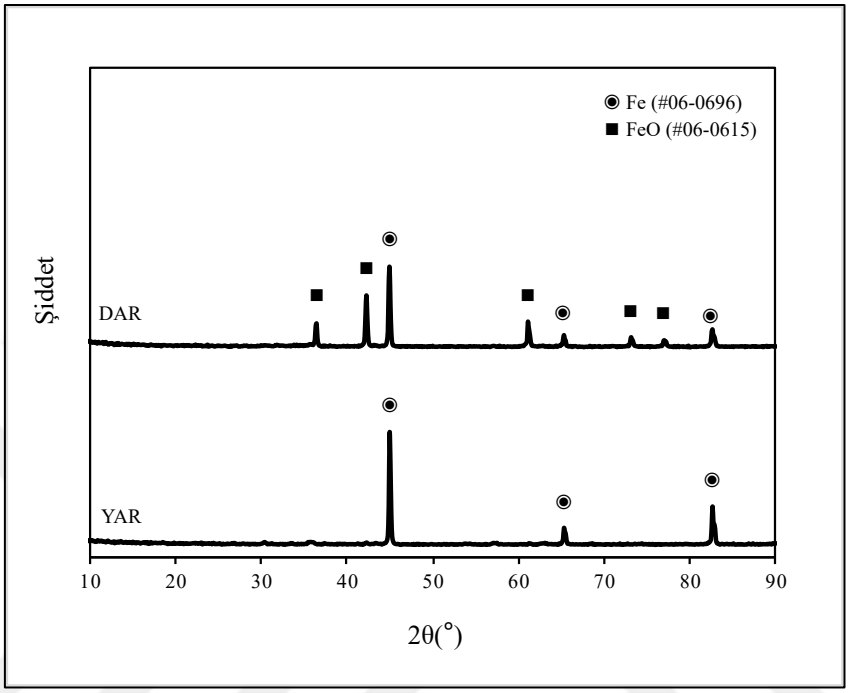
Tablo 4.8 ‘deki sonuçlar ile oluşturulan Şekil 4.35 ’de EVA-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri (Deney No: EVA-T-3, 4, 5) sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin piroliz sıcaklığına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.35:** EVA-Tufal sisteminin DAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde EVA ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri.

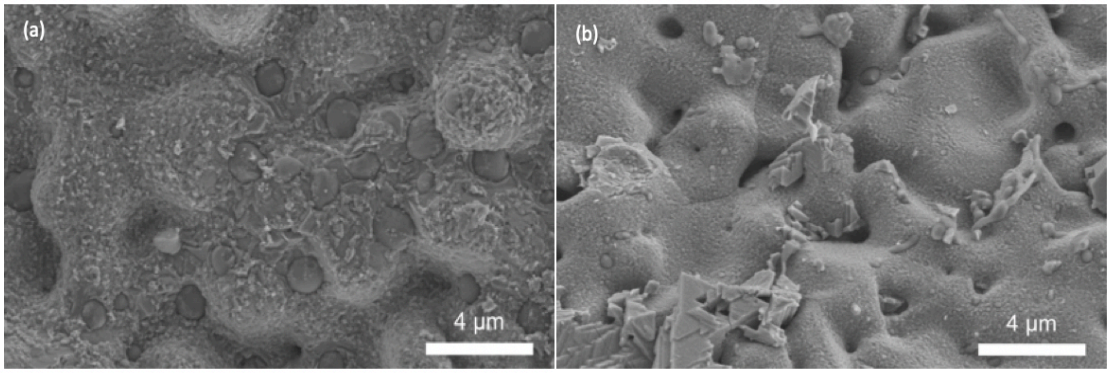
Şekil 4.35 incelendiğinde düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının 800 K olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%88,74) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu tespit edilmiştir.

EVA-Tufal sisteminde yatay akışlı reaktörde 750 K ve düşey akışlı reaktörde 800 K piroliz sıcaklıklarında 1300 K indirgenme sıcaklığında $m_{EVA}/m_{Tufal}$= 4 oranında izotermal şartlarda elde edilen toz ürünlerin XRD patterni Şekil 4.36 'da, SEM görüntüleri ise Şekil 4.37 (a-b) 'de verilmiştir.




**Şekil 4.36:** YAR ve DAR 'da EVA-Tufal sisteminde elde edilen toz ürünlerin XRD patternleri.

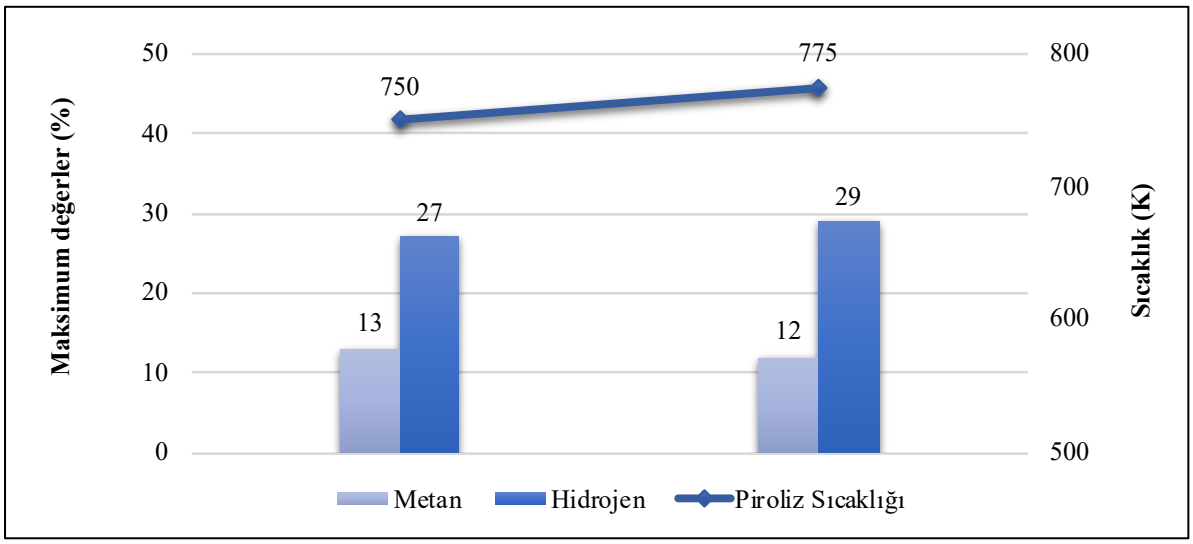
Şekil 4.36 incelendiğinde YAR 'da 750 K piroliz sıcaklığında dönüşümün tamamen gerçekleştiği ve toz üründe tek faz Fe piklerinin yer aldığı belirlenmiştir. DAR 'da ise 800 K piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan toz ürünün XRD patterninde FeO ve Fe piklerinin olduğu ve tamamen metalik demire indirgenmediği tespit edilmiştir.




**Şekil 4.37:** EVA-Tufal sisteminde izotermal koşullardaki deneylerden elde edilen toz ürünlerin SEM görüntüleri; a) EVA-T-1 (YAR), b) EVA-T-5 (DAR).

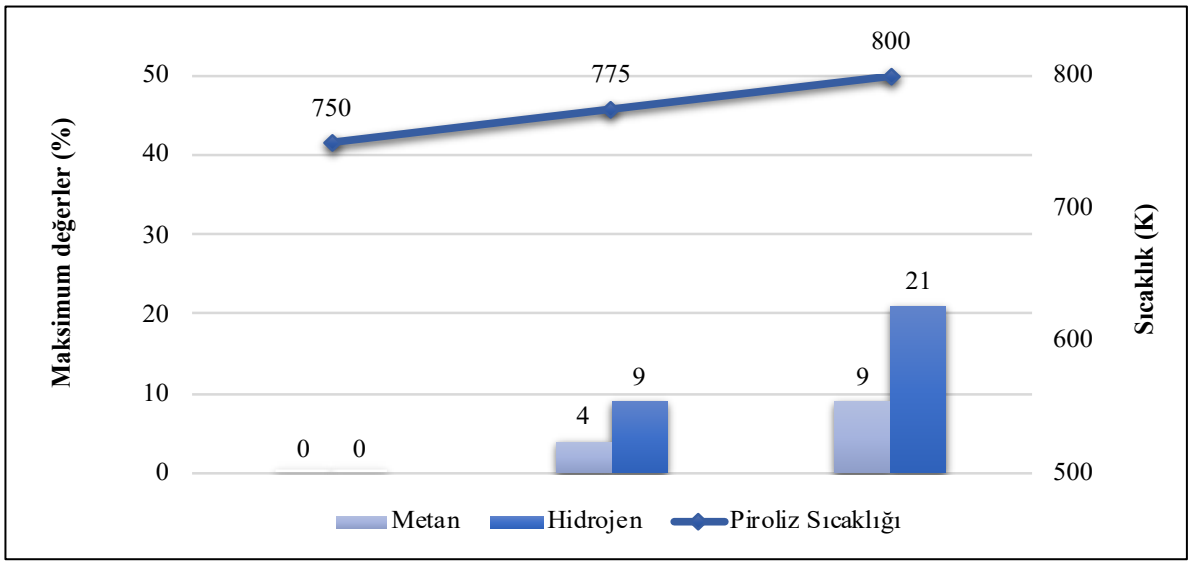
Şekil 4.37 (a-b) ‘de görüldüğü gibi EVA-Tufal malzeme sisteminde elde edilmiş toz ürünlerin morfolojilerine yüksek sıcaklığın etkisi, sinterleme şeklinde mikro yapıya yansımıştır. Şekil 4.37 (a) ’da sinterlenmiş numunelerin yüzey pürüzlülüğü açıkça görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.37 (b) ’de sinterleme sonrası mikro yapıda gözeneklerin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Yatay ve düşey akışlı reaktörde EVA ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda oluşan gaz ürünlerin hidrojen ve metan açısından hacimce en yüksek değerleri yüzdesel olarak sırasıyla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 ’da verilmiştir.




**Şekil 4.38:** Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda EVA ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri.

Şekil 4.38 incelendiğinde yatay akışlı reaktörde 750 K ve 775 K sıcaklıklarında EVA ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen gaz ürünlerin hidrojen ve metan içeriği açısından nispeten benzer oldukları görülmektedir. Düşey akışlı reaktörde ise 750 K ‘de hiç gaz oluşmadığı (EVA ‘nın pirolize uğramadığı) ancak sıcaklık artışı ile hidrojen ve metan içeriğinin de artış gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.39).




**Şekil 4.39:** Düşey akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda EVA ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri.

PC atığında olduğu gibi, düşey akışlı reaktörde EVA 'nın pirolizinin yatay akışlı reaktöre göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Yatay ve düşey akışlı reaktörlerde EVA atığı ile gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalar sonunda elde edilen gaz ürünlerin kalorifik değerleri CO, $H_2$ ve $CH_4$ içeriklerine bağlı olarak sırasıyla 2235-2239 kcal/$m^3$ ve 865-1706 kcal/$m^3$ olarak hesaplanmıştır.

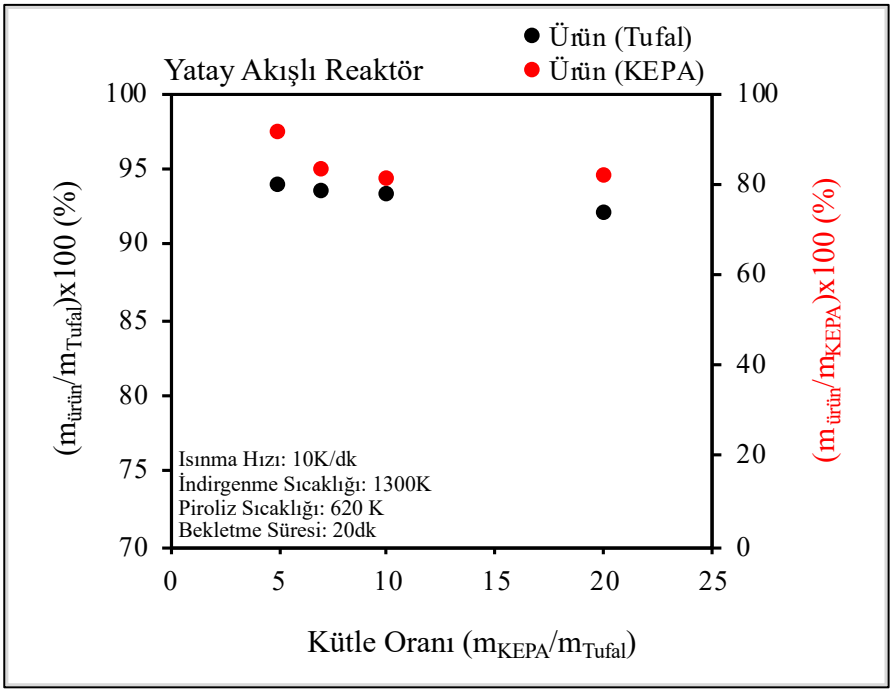
### 4.2.5. KEPA-Tufal Malzeme Sisteminde Gerçekleştirilen Çalışmalar

KEPA-Tufal malzeme sisteminde ($m_{KEPA}$= 20,00 g, $m_{Tufal}$=4,00 g), ($m_{KEPA}$= 28,00 g, $m_{Tufal}$=4,00 g) ve ($m_{KEPA}$= 40,00 g, $m_{Tufal}$=4,00 g) olacak şekilde sırasıyla $m_{KEPA}/m_{Tufal}$=5, $m_{KEPA}/m_{Tufal}$=7 ve $m_{KEPA}/m_{Tufal}$=10 kütle oranlarında deneyler yürütülmüştür. Tufal tozu 1300 K indirgenme sıcaklığına argon atmosferi altında 10K/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ardından belirli bir süre sonra KEPA atığının pirolizi için ısıtma işlemi başlatılmıştır. Hedef sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra izotermal koşullarda 20 dakika hedef sıcaklıklarda bekletme uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığı 620 K ve argon gaz debisi 1,5 L/dk olacak şekilde yatay akışlı reaktörde deneyler gerçekleştirilmiştir. KEPA-Tufal sistemine ait deneysel çalışmalar Tablo 4.9 'da sunulmuştur.

**Tablo 4.9:** KEPA-Tufal sisteminde gerçekleştirilen deneyler ve kütlesel bulgular.

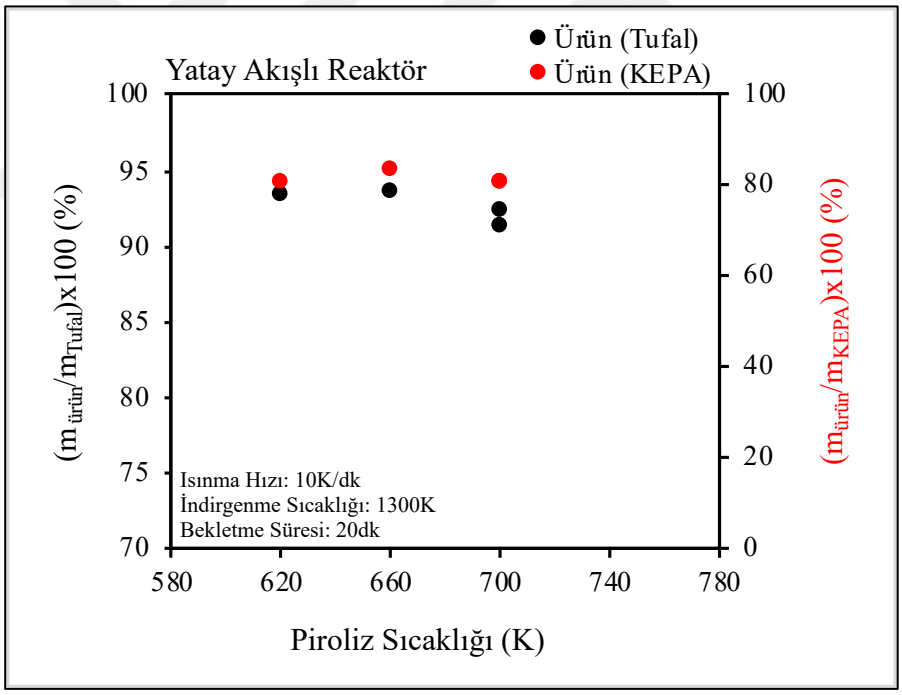
| DENEY KOŞULLARI | | | | | | | BULGULAR | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DENEY NO | REAKTÖR TİPİ | PİROLİZ SICAKLIĞI | İNDİRGENME SICAKLIĞI | KEPA GİREN | TUFAL GİREN | BEKLETME SÜRESİ | KEPA ÜRÜN | KEPA ÜRÜN/GİREN | TUFAL ÜRÜN | TUFAL ÜRÜN/GİREN |
| | YAR/DAR | T (K) | T (K) | $m_{KEPA}$ (g) | $m_{Tufal}$ (g) | t (dk) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) | $m_{Ürün}$ (g) | (%) |
| KEPA-T-1 | YAR | 620 | 1300 | 20,00 | 4,00 | 20 | 18,19 | 90,95% | 3,76 | 93,95% |
| KEPA-T-2 | YAR | 620 | 1300 | 28,00 | 4,00 | 20 | 23,29 | 83,18% | 3,74 | 93,53% |
| KEPA-T-3 | YAR | 620 | 1300 | 40,00 | 4,00 | 20 | 32,27 | 80,68% | 3,73 | 93,34% |
| KEPA-T-4 | YAR | 660 | 1300 | 40,00 | 4,00 | 20 | 33,21 | 83,03% | 3,74 | 93,47% |
| KEPA-T-5 | YAR | 700 | 1300 | 40,00 | 4,00 | 20 | 32,12 | 80,30% | 3,69 | 92,32% |
| KEPA-T-6 | YAR | 620 | 1300 | 80,00 | 4,00 | 20 | 65,34 | 81,68% | 3,68 | 92,05% |
| KEPA-T-7 | YAR | 700 | 1300 | 80,00 | 4,00 | 20 | 64,22 | 80,28% | 3,65 | 91,30% |

Şekil 4.40 'da KEPA-Tufal sisteminin izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerin $m_{KEPA}$/ $m_{Tufal}$ kütle oranlarına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.40:** KEPA-Tufal sisteminin YAR 'da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde KEPA ve Tufalin $m_{KEPA}$/ $m_{Tufal}$ kütle oranına bağlı bağlı kütlesel değişimleri.

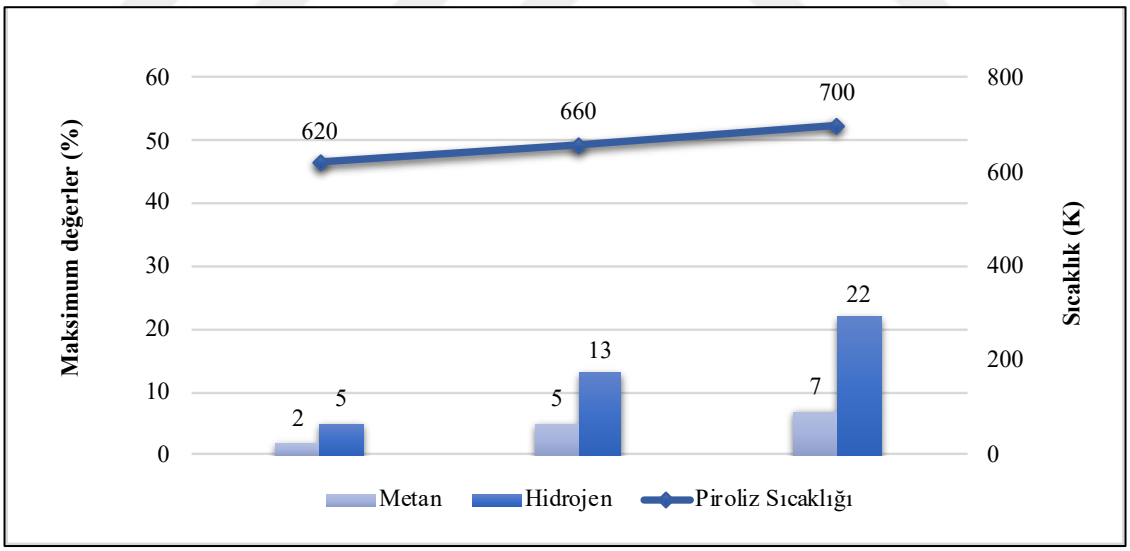
Şekil 4.40 ‘da KEPA-Tufal sisteminde yatay akışlı reaktörde farklı $m_{EVA}/m_{Tufal}$ oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, $m_{KEPA}/m_{Tufal}$ oranının 10 olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%93,34) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir. Bu bulgudan yola çıkılarak KEPA-Tufal malzeme sisteminde oran 10 ile deneyler sürdürülmüştür. KEPA-Tufal malzeme sisteminde ($m_{KEPA}$= 40,00 g, $m_{Tufal}$=4,00 g) tufal tozu 1300 K indirgenme sıcaklığı hedefine argon atmosferi altında 10K/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ardından belirli bir süre sonra KEPA atığının pirolizi için ısıtma işlemi başlatılmıştır. Hedef sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra izotermal koşullarda 20 dakika hedef sıcaklıklarda bekletme uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığı 620 K-700 K ve argon gaz debisi 1,5 L/dk olacak şekilde yatay akışlı reaktörde deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.41 ‘de KEPA-Tufal sisteminin izotermal şartlardaki indirgenme deneyleri sonucunda elde edilen katı ve toz ürünlerinin piroliz sıcaklıklarına bağlı kütle değişim oranları verilmiştir.




**Şekil 4.41:** KEPA-Tufal sisteminin YAR ‘da izotermal koşullarda gerçekleştirilen indirgenme deneylerinde KEPA ve Tufalin piroliz sıcaklığına bağlı kütlesel değişimleri.

KEPA-Tufal sisteminde yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığının 700 K olduğu koşulda hesaplanan kütle oranının (%92,31) teorik dönüşüm oranına en yakın değer olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.41). Fiziksel olarak yapılan incelemelerde sinterleşmenin tam olarak gerçekleşmediği, yapının kolayca bozulduğu görülmüştür. $m_{KEPA}/m_{Tufal}$ oranının 20 olduğu koşulda 620 K piroliz sıcaklığında bir çalışma yürütülmüştür (Şekil 4.40). Bu çalışma sonucunda, kütle oranının (%92,04) teorik dönüşüm oranına daha yakın değer verdiği tespit edilmiştir. Bunun üzerine 700 K piroliz sıcaklığında $m_{KEPA}$= 80,00 g, $m_{Tufal}$=4,00 g, $m_{KEPA}/ m_{Tufal}$=20 'de bir deney daha gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonucunda kütle oranının düştüğü (91,29) fakat yeterli olmadığı görülmüştür (Şekil 4.41). Elde edilen toz ürünlerin yapılan fiziksel incelemeler sonucunda dönüşümünün tamamlanmadığı tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak, KEPA-Tufal sistemi ile ilgili deneysel çalışmalar sonlandırılmıştır.

Yatay akışlı reaktörde KEPA ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda oluşan gaz ürünlerin hidrojen ve metan açısından hacimce en yüksek değerleri yüzdesel olarak Şekil 4.42 'de verilmiştir.

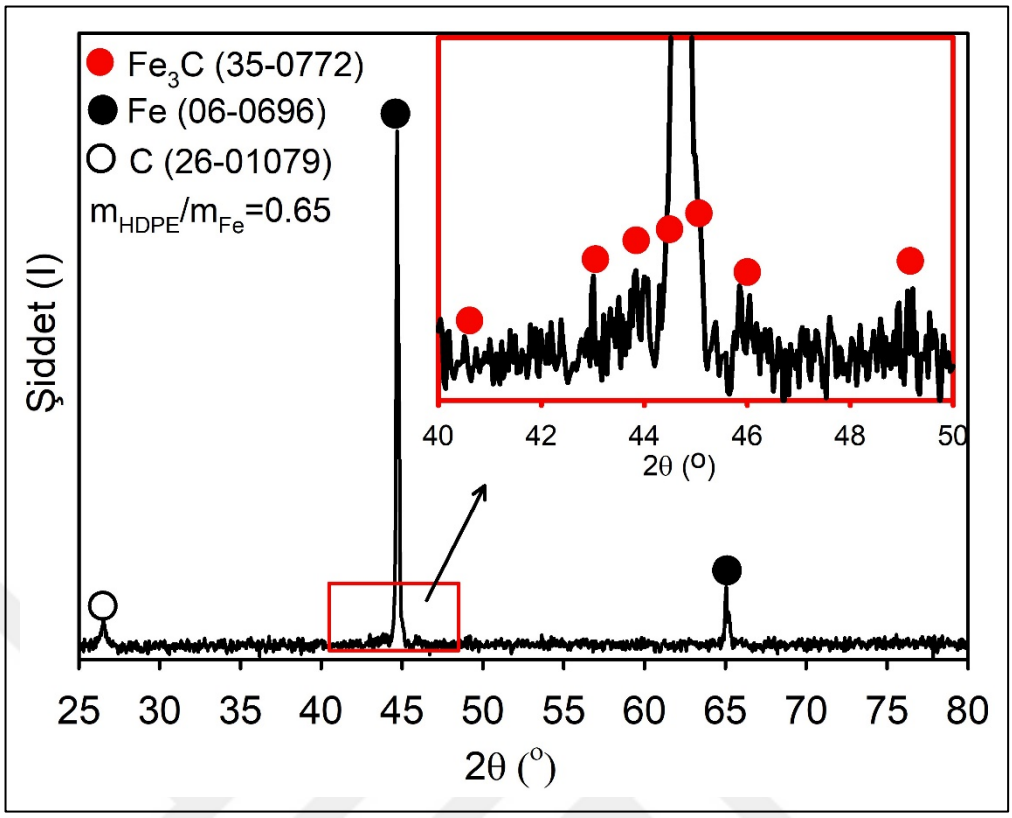



**Şekil 4.42:** Yatay akışlı reaktörde farklı piroliz sıcaklıklarında izotermal koşullarda KEPA ile geçekleştirilen deneylerden elde edilen gaz ürünlerin hacimce hidrojen ve metan içerikleri.

Şekil 4.42 incelendiğinde yatay akışlı reaktörde 620-700 K sıcaklık aralığında KEPA ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen gaz ürünlerin hidrojen ve metan içeriğinin en yüksek olduğu sıcaklık 700 K olarak belirlenmiştir. Diğer atıklara benzer şekilde piroliz sıcaklığının artışı ile gaz kompozisyonundaki hidrojen ve metanın artış gösterdiği belirlenmiştir. Yatay akışlı reaktörde KEPA atığı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonunda elde edilen gaz ürünlerin kalorifik değerleri CO, $H_2$ ve $CH_4$ içeriklerine bağlı olarak 643-1786 kcal/$m^3$ olarak hesaplanmıştır.

### 4.2.6. Karbürizasyon Çalışması

Yatay ve düşey akışlı reaktörlerde yapılan tufal tozunun atıkların pirolizi (ÖTL/PC/EVA/HDPE/KEPA) ile oluşan gaz ürünle indirgenmesi sonucu metalik demir fazı elde edilmiş olup demir tozunun karbürizasyonu için pirolitik gaz verimi yüksek olan HDPE ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ön indirgenmiş demir tozu 1000 K hedef sıcaklığa argon atmosferi altında 10 K/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Ardından belirli bir süre sonra HDPE atığının YAR ‘da 720 K ve DAR ‘da 810 K ’ne ısıtılmasına başlanmıştır. Hedef sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra izotermal koşullarda 20 dakika hedef sıcaklıklarda bekletme uygulanmıştır. Argon gaz debisi 1,5 L/dk olacak şekilde yatay ve düşey akışlı reaktörlerde deneyler yürütülmüştür. $m_{HDPE}$ =20 g, $m_{Fe}$ =4 g kullanılarak yapılan deneylerde yatay (piroliz sıcaklığı 720 K) ve düşey reaktörlerde (piroliz sıcaklığı 810 K) elde edilen ürünlerin % ağırlık değişimleri sırasıyla %124,47 ve % 119,02 olarak bulunmuştur. Deney sonrası toz ürünlerin yüzeyinde serbest karbon kaplamasının oluştuğu tespit edilmiştir. Yatay tüp fırında küçük miktarlarda gerçekleştirilen deneysel sonuçlar ışığında reaktörlerdeki giren madde miktarlarında değişiklik yapılıp yatay akışlı reaktörde $m_{HDPE}$ =20 g, $m_{Fe}$ =30,7696 g reaktan miktarları ile deney yürütülmüştür (TÜBİTAK 219M377 No ’lu Proje Sonuç Raporu ,2022). Yapılan deneyden elde edilen ürünün % ağırlık değişimi %108,43’ tür. Bu değer teorik % Fe→ $Fe_3C$ ağırlık dönüşüm değeri olan %107,16’ ya çok yakın bir değerdir. Elde edilen toz ürüne ait XRD patterni Şekil 4.43 ’de verilmiştir.




**Şekil 4.43:** HDPE-Ön indirgenmiş Fe tozu sisteminde YAR 'da $T_{piroliz}$= 720 K, $T_{karbürizasyon}$=1000 K, $m_{HDPE}/m_{Fe}$= 0,65, bekletme süresi t=20 dk elde edilen toz ürünün XRD patterni.

Şekil 4.43 'de verilen pattern incelendiğinde üründe Fe, C ve $Fe_3C$ fazlarına ait piklerin yer aldığı görülmektedir. $Fe_3C$ fazına ait piklerin daha net görülmesi için 2θ=40-50° arasındaki pattern şeklin sağ üst köşesinde büyütülerek verilmiştir. Pattern incelendiğinde ana faz Fe 'nin yanında $Fe_3C$ ve grafit fazlarının oluştuğu görülmektedir.

# 5. TARTIŞMA

Atık materyallerin pirolizi ile metan ve hidrojen açısından zengin gaz ürün üretilerek, bu gaz ürünün metal geri dönüşümü için indirgenme prosesinde kullanımı tezin en temel amaçlarındandır. Bu amaç doğrultusunda, tez kapsamındaki atık türlerinin karakterizasyonu için yapılan çalışmalar Tablo 4.1 'de sunulmuştu. Literatür araştırmaları sonucu oluşturulan Tablo 5.1 'de tez kapsamındaki atık türlerinin karakterizasyonları ile ilgili bildirilen değerler özetlenmiştir.

**Tablo 5.1:** Literatürdeki atık karakterizasyonları.

| **Deney Adı** | **Elementel Analiz, (%)** | | | **Kimyasal Analiz, (% ağırlık)** | | | | **Literatür** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Numune** | **C** | **H** | **N** | **Nem** | **Kül** | **Uçucu** | **Sabit Karbon** | **Kaynak** |
| **KEPA** | 21,10-70,50 | 2,30-8,30 | 0,30-0,60 | 0,2-9,50 | 0,30-51,60 | 46,30-86,60 | 1,10-10,10 | (Ouadi ve diğ., 2013) |
| **HDPE** | 85,49-85-70 | 14,30-14,52 | - | 0-0,09 | 0,18-1,40 | 98,12-99,81 | 0,01-0,97 | (Hu ve diğ., 2020) (Ahmad ve diğ., 2013) (Barbarias ve diğ., 2018) |
| **ÖTL** | 75,00-89,5 | 7,00-7,48 | 0,30-0,35 | 0-1,5 | 6,46-13,50 | 55,00-74,43 | 18,40-30,00 | (Hu ve diğ., 2020) (Zang ve diğ., 2019) (Policella ve diğ., 2019) (Hasan & Dinçer, 2019) |
| **PC** | 75,31 | 5,55 | 0 | 0-0,05 | 0 | 79,39-79,40 | 20,56-20,60 | (Liu ve diğ., 2021) (Wang ve diğ., 2020) |
| **EVA** | 81,27 | 14,28 | - | 0 | 0,06 | 99,94 | 0 | (Uçar ve diğ., 2008) |

Tablo 5.1 incelendiğinde, ÖTL atığının karakterine ilişkin bildirilen analizlerde, C ve H içeriğinin sırasıyla %75,00-89,5 ve %7,00-7,48 değer aralığında olduğu anlaşılmaktadır. Bu tez çalışmasında ÖTL atığının C ve H içeriği sırasıyla %80,40 ve %8,70 olarak tespit edilmiş ve literatür ile uyum içerisine olduğu belirlenmiştir. PC atığının C içeriği literatürde %75,31 iken mevcut çalışmada %74,22 olarak analiz edilmiş olup, birbirine yakın değerler olduğu anlaşılmıştır. Tez çalışmasında HDPE atığının uçuculuğu %98,98 olarak tespit edilmiş olup, araştırmacılar tarafından bildirilen %98,12-99,81 aralığında yer almaktadır. Sonuç olarak, tez

kapsamındaki atıkların karakterizasyon sonuçlarının, literatürde yapılan çalışmalardaki analiz sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Tufal atığının indirgenmesi üzerine literatürde yapılmış olan çalışmalar ve uygulanan parametreler Tablo 5.2 ’de özetlenmiştir.

**Tablo 5.2:** Literatürdeki indirgenme çalışmaları ve uygulanan parametreler.

| Reaksiyon | Deney Düzeneği | Çalışma Koşulu | Sıcaklık (ºC) | İşlem Süresi (dk) | İndirgenme (%) | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tufal→ Fe | Boru Şeklinde Fırın | Saf $H_2$ | 1100 | 240 | 90,47 | (Joshi & Dhokey, 2014) |
| Tufal→ Fe | Hava ve Hidrojen Atmosferli Kül Fırını | Saf CO | 1050 | 180 | 97,2 | (Benchiheub ve diğ., 2010) |
| Tufal→ Fe | Hava ve Hidrojen Atmosferli Kül Fırını | Kok Kömürü ve Grafit | 1100 | 360 | 93,53 | (Martin & Lopez, 2012) |
| Tufal Çamuru →Fe | Elektrikle Isıtılan Kül Fırını | Kok Kömürü Tozu | 1150 | 120 | 96 | (Park ve diğ., 2002) |
| $Fe_2O_3$→Fe | Termo-Denge | Saf $H_2$ | 900 | 240 | – | (Wagner ve diğ., 2008) |
| $Fe_2O_3$→Fe | Paket Yataklı Kuvars Reaktörü | %95 $H_2$ + %5Ar | 630 | 180 | 90 | (Baolin ve diğ., 2012) |
| Tufal Pelet İndirgemesi | Dikey Fırın | Kok Kömürü | 1100 | 120 | 82 | (El-Hussiny & Shalabi, 2011) |
| Tufal Pelet İndirgemesi | Elektrikle Isıtılan Kül Fırını | Düşük Dereceli Koklaştırılamayan Kömür | 1100 | 180 | 98 | (Paswan & Mini, 2011) |
| $Fe_2O_3$→Fe | Yatay Kuvars Tüp Elektrikli Fırın | %50 Ar + %50 $H_2$ | 900 | 360 | – | (Zhu ve diğ., 2013) |

Tablo 5.2 incelendiğinde, literatürdeki çalışmalarda saf $H_2$ gazı ve saf CO gazının indirgeyici gaz olarak kullanıldığı görülmektedir. Kok kömürü formları ile peletleştirme metodunun da kullanıldığı belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle fırın tipinde deney düzeneklerinin kullanıldığı, 900-1100 ºC (1173-1373 K) sıcaklık aralıklarında çalışıldığı ve yüksek sıcaklıklarda indirgenme veriminin yüksek olduğu belirlenmiştir. Literatüre benzer şekilde tez kapsamında yapılan çalışmalarda en iyi indirgenme veriminin 1300 K (1027 ºC) ‘de elde edildiği ve sıcaklık artışı ile indirgenme veriminin arttığı belirlenmiştir. Ek olarak, bu tez çalışması kapsamında indirgeyici gaz olarak kullanılan $H_2$ ve $CH_4$, gaz tüpleri yerine atık materyallerin pirolizi ile üretilmiş ve bu sayede üretilen gaz indirgenme prosesinde değerlendirilerek tufal atığından metalik demirin geri dönüşümü sağlanmıştır.

Metalik demir geri dönüşümü için yatay ve düşey akışlı reaktörlerde farklı atık formları ile piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığının, elde edilen gaz ürün kompozisyonu üzerinde oldukça etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Anlık yüzdesel hacim ölçümlerinin yapıldığı izleme çalışmaları, indirgeme aşamasında kullanılacak olan pirolitik gazın kompozisyonu hakkında net bilgiler sunmuştur. Tüm termokimyasal süreçler için artan sıcaklığın gaz kompozisyonundaki etkileri literatürde de paylaşılmıştır (Öngen, 2016; Tezer ve diğ., 2022).

Yatay akışlı reaktörde (YAR) ÖTL atığı ile yürütülen çalışmalarda gaz ürünün $H_2$ içeriği 520-720 K sıcaklık aralığında %4-44 seviyelerinde değişim gösterirken, $CH_4$ içeriği aynı sıcaklıklarda %1-20 aralığında değişmiştir. Düşey akışlı reaktörde (DAR) 520-720 K piroliz sıcaklıkları arasında yürütülen piroliz çalışmalarında $H_2$ ve $CH_4$ yüzdelerinin sırasıyla, %13-27 ve %6-16 aralığında değiştiği gözlenmiştir. YAR ‘da elde edilen gaz ürün kompozisyonu %44 gibi yüksek değerlere çıkarken DAR ‘da bu değerin %27 mertebesinde kalması çalışmanın ikinci basamağı olan indirgenme aşamasında da önemli bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Bu durum, DAR ‘da gerçekleştirilen indirgenme çalışmalarında hedeflenen başarı ölçütlerinin yakalanamamasının nedenlerinden birisi olarak görülmektedir.

Yatay akışlı reaktörde 720-750 K sıcaklık aralığında HDPE atığı ile yürütülen piroliz çalışmalarında $H_2$ ve $CH_4$ yüzdeleri sırasıyla %24-27 ve %5-10 aralığında değişim göstermiştir. Düşey akışlı reaktörde ise çalışmalar 720-810 K aralığında gerçekleştirilmiş olup 720-750 K aralığında gaz değerleri %1-11 $H_2$ ve %1-3 $CH_4$ aralığında değişmiştir. Piroliz sıcaklığının 810 K mertebesine artırılmasıyla birlikte $H_2$ yaklaşık %31 ve $CH_4$ %13 seviyelerine kadar artış göstermiştir.

Yatay akışlı reaktörde PC atığı ile yürütülen çalışmalarda 720-760 K aralığında $H_2$ ve $CH_4$ sırasıyla %3-15 ve %2-5 aralığında ölçülmüş olup aynı şartlarda düşey reaktörde elde edilen gaz ürün kompozisyonunda $H_2$ ve $CH_4$ tespit edilememiştir. 880 K’ e kadar artan sıcaklıklarda ise düşey akışlı reaktörde $H_2$ ve $CH_4$ tespit edilmiştir.

Yatay akışlı reaktörde EVA atığı ile yürütülen çalışmalarda 750-775 K aralığında $H_2$ ve $CH_4$ sırasıyla %27-29 ve %12-13 aralığında ölçülmüş olup, 775-800 K aralığında düşey akışlı reaktörde elde edilen gaz ürün kompozisyonunda ise $H_2$ ve $CH_4$ sırasıyla %9-21 ve %4-9 aralığında değişmiştir. Diğer atıklarla yürütülen deney sonuçlarına paralel ilerleyen bu deneylerde de yatay akışlı reaktörde daha yüksek $H_2$ ve $CH_4$ seviyelerine ulaşılmış olup, bu

durumun indirgenme çalışmalarında da yüksek dönüşüm oranlarına erişilmesine neden olduğu kanaatine varılmıştır.

Yatay akışlı reaktörde KEPA ile yürütülen çalışmalarda 620-700 K aralığında $H_2$ ve $CH_4$ sırasıyla %5-22 ve %2-7 aralığında ölçülmüş olup, diğer atıklara benzer şekilde artan piroliz sıcaklığı ile gaz ürün kompozisyonundaki $H_2$ ve $CH_4$ içeriği de artış göstermiştir.

Her iki reaktörde gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında sıcaklık önemli bir parametre olarak değerlendirilmiş olup düşey akışlı reaktörün gaz ürün kompozisyonunda $H_2$ ve $CH_4$ oluşumunun daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak demir geri dönüşümünde yatay akışlı reaktörün daha verimli sonuçlar ortaya koyduğu saptanmıştır. Düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen farklı çalışmalarda da $H_2$ ve $CH_4$ içeriği zengin gazların yüksek sıcaklıklarda olgunlaştığı rapor edilmiştir (Öngen ve diğ., 2019).

Tablo 5.3 ‘de tüm deneysel çalışmalarda elde edilen gaz ürünlerin hesaplanan en düşük ve en yüksek kalorifik değerleri verilmiştir.

**Tablo 5.3:** Tüm deneysel çalışmalarda elde edilen gaz ürünlerin hesaplanan en düşük ve en yüksek kalorifik değerleri.

| | **Gaz Ürün Kalorifik Değerleri** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Reaktör Tipi** | **Yatay Akışlı Reaktör** | | **Düşey Akışlı Reaktör** | |
| **Atık Türü** | **En Düşük (kcal/m$^3$)** | **En Yüksek (kcal/m$^3$)** | **En Düşük (kcal/m$^3$)** | **En Yüksek (kcal/m$^3$)** |
| **ÖTL** | 120 | 4079 | 550 | 2404 |
| **HDPE** | 1417 | 2014 | 90 | 2211 |
| **PC** | 612 | 1383 | 30 | 1635 |
| **EVA** | 2235 | 2239 | 865 | 1706 |
| **KEPA** | 643 | 1786 | - | - |

Tablo 5.3 ‘den yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda oluşan gaz ürünlerin kalorifik değerleri incelendiğinde ÖTL atığının gaz ürününün 4079 kcal/m$^3$ değeri ile en yüksek kalorifik değere sahip olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde düşey akışlı reaktörde de ÖTL atığının gaz ürününün 2404 kcal/m$^3$ değeri ile en yüksek kalorifik değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Doğalgazın kalorifik değeri (9155kcal/m$^3$) ile YAR ‘da ÖTL atığının gaz ürününün

kalorifik değeri (4079 kcal/$m^3$) karşılaştırıldığında %55,45 daha düşük enerji içeriğine sahip olduğu ancak, piroliz sıcaklığının artırılması ile bu değerlere yaklaşılabileceği düşünülmektedir.

# 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ÖTL, HDPE, PC, EVA ve kağıt atıklarının pirolizi ile $H_2$ ve $CH_4$ açısından zengin gaz ürün üretimi, bu gaz ürünün tufalden metalik demirin geri dönüşümü (tufalin indirgenmesi) için kullanımı ve enerji potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır. Piroliz ve indirgenme deneylerinde yatay ve düşey akışlı olmak üzere iki ısıtma bölgesi olan iki farklı reaktör tipi kullanılmıştır. Tüm atık ve tufal örneklerinin analizleri gerçekleştirilerek karakterizasyonları belirlenmiştir. Tufalin metalik demire indirgenmesi için farklı işletme koşullarındaki davranışı araştırılmıştır. Prosesler sonucu oluşan sıvı ve gaz ürünlerin enerji içerikleri belirlenmiştir. Bu tez çalışması ile ortaya konulan sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- Yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen ÖTL-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 680 K (407 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{ÖTL}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 20 dk 'lık bekletme süresi uygulanması sonucunda tufalin tamamen metalik demir (Fe) fazına indirgenmesi sağlanmıştır. Düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen ÖTL-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 720 K (447 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{ÖTL}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 20 dk 'lık bekletme süresi uygulandığında tufalin indirgenmesi sonucu Fe ve FeO fazlarına ulaşılmıştır.

- Yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen HDPE-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 720 K (447 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{HDPE}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 30 dk 'lık bekletme süresi uygulanması sonucunda tufalin tamamen Fe fazına indirgendiği tespit edilmiştir. Düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen HDPE-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 810 K (537 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{HDPE}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 30 dk 'lık bekletme süresi uygulandığında tufalin Fe ve FeO fazlarına indirgendiği belirlenmiştir.

- Yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen PC-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 760 K (487 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{PC}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 45 dk 'lık bekletme süresi uygulanması sonucunda tufalin tamamen Fe fazına indirgendiği belirlenmiştir. Düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen PC-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 800 K (527 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{PC}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 45 dk 'lık bekletme süresi uygulandığında tufal, Fe ve FeO fazlarına indirgenmiştir.

- Yatay akışlı reaktörde gerçekleştirilen EVA-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 750 K (477 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{EVA}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 20 dk 'lık bekletme süresi uygulanması sonucunda tufalin tamamen Fe fazına indirgendiği tespit edilmiştir. Düşey akışlı reaktörde gerçekleştirilen EVA-Tufal sistemi deneylerinde indirgenme sıcaklığının 1300 K (1027 °C) ve piroliz sıcaklığının 800 K (527 °C) olduğu koşullarda, kütlesel olarak $m_{EVA}/m_{Tufal}$ oranı 5 alınarak hedef sıcaklıklarda 20 dk 'lık bekletme süresi uygulandığında tufalin Fe ve FeO fazlarına indirgendiği belirlenmiştir.

- Yatay akışlı reaktörde KEPA-Tufal sistemi ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve fiziksel incelemeler sonucunda tufalin dönüşümünün kütlesel olarak tamamlanmadığı tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak, KEPA-Tufal sistemi ile ilgili yürütülen deneysel çalışmalar sonlandırılmış ve KEPA 'nın bu sistem özelinde uygun bir atık olmadığı kanaatine varılmıştır.

- Yatay akışlı reaktörde ön indirgenmiş Fe tozu ile HDPE sisteminde 1000 K (727 °C) karbürizasyon sıcaklığı ve 720 K (447 °C) piroliz sıcaklığı koşullarında, kütlesel olarak $m_{HDPE}/m_{Fe}$= 0,65 oranı uygulandığında 20 dk 'lık bekletme süresi sonucu baskın olarak Fe fazının yanında düşük şiddetli C ve $Fe_3C$ fazlarının bulunduğu belirlenmiştir.

- ÖTL pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ısıl değerinin 9075 kcal/kg olduğu analiz edilmiştir. Yüksek ısıl değerine sahip olmasından dolayı ÖTL sıvı ürününün enerji için bir sıvı yakıt kaynağı olabileceği tespit edilmiştir.

- Atık-Tufal sisteminde yatay ve düşey akışlı reaktörlerde üretilen gaz ürünün kompozisyon farklılıklarına bağlı olarak indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşme mertebelerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. İndirgenme reaksiyonlarında $H_2$ ve $CH_4$ gazlarının yüksek etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Yatay akışlı reaktörde yürütülen piroliz deneylerinde $H_2$ ve $CH_4$ içeriği bakımından düşey akışlı reaktöre kıyasla daha yüksek kalitede gaz ürün üretilmiştir. Bu durum yatay akışlı reaktörde tufal ile yapılan tüm deneylerde tam indirgenmenin gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Yatay akışlı reaktör ile üretilen gaz ürünün hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içeriğinin sırasıyla %44 ve %20 olduğu durumda toplam maksimum %64 $H_2$ ve $CH_4$ elde edildiği tespit edilmiştir. Yatay akışlı reaktör ile üretilen gaz ürünün hacimce $H_2$ ve $CH_4$ içeriğinin sırasıyla %28 ve %33 (toplam %61) olduğu durumda yapılan hesaplamalar sonucunda 4079 kcal/$m^3$ değeri ile en yüksek kalorifik değere sahip olduğu belirlenmiştir.

- Yatay ve düşey akışlı reaktör tipi arasında piroliz sıcaklığı açısından önemli ölçüde farklılık olduğu görülmüştür. İki reaktör karşılaştırıldığında genel olarak tüm deneysel çalışmalarda yatay akışlı reaktör sonuçlarının düşey akışlı reaktöre göre daha verimli olduğu belirlenmiştir. Bu durumun reaktör tasarımı ve tufal-gaz temasının iyi sağlanıp sağlanamaması ile alakalı olabileceği ön görülmektedir. Kesin sonuç için daha detaylı tasarım çalışmalarının yürütülmesi gerektiği kanaatine varılmıştır.

Bu tez çalışması ile, döngüsel ekonomi yaklaşımı çerçevesinde, küresel ölçekte tehlike arz eden plastik atıkların sürdürülebilir yöntemlerle yönetilerek, sıfır atık, atıktan enerji, "2053 Net-Sıfır Emisyon" gibi hedefleri doğrultusunda, uygulanabilir, yenilikçi ve bütünleşik bir sistem önerilmiştir. Bu bağlamda, demir-çelik sanayi kaynaklı tufal atıklarının ülke ekonomisine geri dönüştürülebilmesi için, plastik atıklar yakıt olarak kullanılmış, bu sayede hem sıfır atık yaklaşımı hem de tercih edilen proses özelinde iklim değişikliği ile mücadele hedeflerine yönelik bütünleşik bir yaklaşım oluşturulmuştur. Plastik atıkların pirolizi ile elde edilen, $H_2$ ve $CH_4$ açısından zengin pirolitik gaz ise tufal atıklarının indirgenmesi için kullanılmış olup, deneysel yaklaşım kapalı döngü olarak birbirini besleyen, sürdürülebilir bir sisteme dönüştürülmüştür.

Deneysel çalışmalar ile elde edilen bulgular ışığında önerilen yaklaşımın gerçek ölçekli ve ticari olarak uygulanabilir boyuta taşınabilmesi için öncelikle pilot ölçekli çalışmalara ve ardından sistem optimizasyonuna duyulan ihtiyaç önem arz etmektedir.

# KAYNAKLAR


Abdul, F., Anhar, A. B., Setiyorini, Y., Setyowati, V. A., & Pintowantoro, S. (2022). The Role of a mixture of coal and dolomite in the direct reduction process of low-grade iron sand concentrate: a pilot-scale study. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, *75*(11), 2969-2976.

Aboelela, D., Saleh, H., Attia, A. M., Elhenawy, Y., Majozi, T., & Bassyouni, M. (2023). Recent advances in biomass pyrolysis processes for bioenergy production: optimization of operating conditions. *Sustainability*, *15*(14), 11238.

Acar Bozkurt, P. (2011). *Atık lastik-kömür karışımlarının piroliz ve kritik üstü ekstraksiyonla değerli ürünlere dönüştürülmesi.* Doktora, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Acevedo, B., Fernández, A. M., & Barriocanal, C. (2015). Identification of polymers in waste tyre reinforcing fibre by thermal analysis and pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *111*, 224-232.

Adelnia, H., Bidsorkhi, H. C., Ismail, A. F., & Matsuura, T. (2015). Gas permeability and permselectivity properties of ethylene vinyl acetate/sepiolite mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, *146*, 351-357.

Ahmad, I., Khan, M. I., Ishaq, M., Khan, H., Gul, K., & Ahmad, W. (2013). Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE. *Polymer degradation and stability*, *98*(12), 2512-2519.

Akgül, G. (2017). Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, *5*(4), 485-499.

Akkaş, M., & Çulha, O. (2020). Sıcak Haddeleme İle Üretilen Alaşımlı Çelik Profillerde Normalden Farklı Renkte Oluşan Demir Oksitlerin Ortaya Çıkış Sebeplerinin İncelenmesi. *El-Cezeri*, *7*(3), 1220-1230.

Al-Salem, S. M. (2020). Valorisation of end of life tyres (ELTs) in a newly developed pyrolysis fixed-bed batch process. *Process Safety and Environmental Protection*, *138*, 167-175.

Al-Salem, S. M., Evangelisti, S., & Lettieri, P. (2020). Challenges to the recycling of carbon fiber reinforced polymers. *Waste Management, 101*, 68-82.

Aoudia, K., Azem, S., Hocine, N. A., Gratton, M., Pettarin, V., & Seghar, S. (2017). Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste management*, *60*, 471-481.

Apaydin-Varol, E., Polat, S., & Pütün, A. (2014). Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate-a TGA-FTIR study. *Thermal Science*, *18*.

Arena, U., & Di Gregorio, F. (2016). Waste-to-energy plants: A case study in Naples (Italy). *Waste Management, 48*, 570-579.

ASTM D 3174, *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*, https://www.astm.org.

ASTM D 7582, *Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis,* https://www.astm.org.

Ataş, M. (2021). *Doğrudan indirgenmiş demirin elektrik ark ocaklı tesislerde hurdaya alternatif hammadde kaynağı olarak kullanılması* (Master's thesis, İskenderun Teknik Üniversitesi/Lisansüstü Eğitim Enstitüsü/Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı).

Aydın, S. (2014). Metalurji ve malzeme mühendisleri için termodinamik. *İstanbul: Literatür yayınları*, *78*.

Baeyens, J., Zhang, H., Nie, J., Appels, L., Dewil, R., Ansart, R., & Deng, Y. (2020). Reviewing the potential of bio-hydrogen production by fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *131*, 110023.

Baolin, H., Zhang, H., Hongzhong, L. I., & Qingshan, Z. H. U. (2012). Study on kinetics of iron oxide reduction by hydrogen. *Chinese journal of chemical engineering*, *20*(1), 10-17.

Barbarias, I., Lopez, G., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., & Olazar, M. (2018). Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, *156*, 575-584.

Bardi, M. J., Mutunga, J. M., Ndiritu, H., & Koch, K. (2023). Effect of pyrolysis temperature on the physiochemical properties of biochar and its potential use in anaerobic digestion: a critical review. *Environmental Technology & Innovation*, 103349.

Benchiheub, O., Mechachti, S., Serrai, S., & Khalifa, M. G. (2010). Elaboration of iron powder from mill scale. *Journal of Materials and Environmental Science*, *1*(4), 267-276.

Benli, Y. K., & Altıntaş, O. (2022). dünyada ve türkiye'de belediye atıklarının yönetimi. *Pearson Journal*, *7*(21), 1-27.

Bilgen, H. D. (2019). Waste Management and Zero Waste Studies in Iron and Steel Industry. UDCS'19 Fourth International Iron and Steel Symposium, 4-6 April, Karabük.

Bilir, M., & Öztürk, M. (2020). Türkiye'de Demir-Çelik Sektörünün Ekonomik Büyümeye Katkısı. *International Journal of Economic Perspectives, 14(1*), 1-12.

Biswas, N., Waring, A. J., Walther, F. J., & Dluhy, R. A. (2007). Structure and conformation of the disulfide bond in dimeric lung surfactant peptides SP-B1–25 and SP-B8–25. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, *1768*(5), 1070-1082.

Bridgwater, A. V. (Ed.). (2008). *Progress in thermochemical biomass conversion*. John Wiley & Sons.

Bugdayci, M., Alkan, M., Turan, A., & Yücel, O. (2018). Production of iron based alloys from mill scale through metallothermic reduction. *High Temperature Materials and Processes*, *37*(9-10), 889-898.

Burra, K.G., Hussein, M.S., Amano, R.S., Gupta, A.K., (2016), Syngas evolutionary behavior during chicken manure pyrolysis and air gasification, *Applied Energy*, 181, 408–415.

Cao, L., Iris, K. M., Xiong, X., Tsang, D. C., Zhang, S., Clark, J. H., ... & Ok, Y. S. (2020). Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. *Environmental research*, *186*, 109547.

Cavaliere, P., Dijon, L., Laska, A., & Koszelow, D. (2024). Hydrogen direct reduction and reoxidation behaviour of high-grade pellets. *international journal of hydrogen energy*, *49*, 1235-1254.

Cengiz, U., Sakarya, O., Ekin, B., & Bilgiç, M. (2019). Sürdürülebilir Kaynakların Değerlendirilmesi "Çelik Üretiminde Tufal Kullanımı". Bilecik Demir Çelik San. Tic. A.Ş, Türkiye.

Chintala, V. (2018). Production, upgradation and utilization of solar assisted pyrolysis fuels from biomass–A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *90*, 120-130.

Colom, X., Faliq, A., Formela, K., & Cañavate, J. (2016). FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. *Polymer Testing*, *52*, 200-208.

Cumbul Altay, M., & Eroglu, S. (2021). Thermodynamics and synthesis of cu powder from CuO in waste tire-derived pyrolytic gas atmosphere. *JOM*, *73*(4), 1004-1012.

Çataklı, T., Ergüder, T. (2019). Biyo-devulkanizasyon: Atık Lastik Yönetiminde Çevre Dostu Bir Yaklaşım, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2 (1), 20-34.

Çelik, E. (2022). Türkiye'de Demir Çelik Sanayinin Tarihi Gelişimi ve Güncel Durumu. *Uluslararası İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, 14(2*), 117-134.

Çeştepe, H., & Tunçel, A. (2018). Türkiye Demir Çelik Sektörünün Uluslararası Rekabet Gücü Analizi. *Electronic Turkish Studies*, *13*(15).

Çölova, Ö. (2021). *Karbürleme yapılan genel yapı çeliğinin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi.* Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.

Dada, T. K., Sheehan, M., Murugavelh, S., & Antunes, E. (2023). A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *13*(4), 2595-2614.

Dai, L., Zhou, N., Lv, Y., Cheng, Y., Wang, Y., Liu, Y., ... & Ruan, R. (2022). Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, *93*, 101021.

Damartzis, T., & Zabaniotou, A. (2011). Thermochemical Conversion Of Biomass To Second Generation Biofuels Through Integrated Process Design-A Review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews, 15(1),* 366-378.

Danesh, P., Niaparast, P., Ghorbannezhad, P., & Ali, I. (2023). Biochar production: Recent developments, applications, and challenges. *Fuel*, *337*, 126889.

Das, P., & Tiwari, P. (2018). Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, *128*, 69-77.

Delil, A. D., Yıldırım, D., & Köleli, N. (2017). Çelikhane Cürufundan ve Tufalından Bitki Besin Elementlerinin Geri Kazanımı ve Bu Elementlerin Bitki Büyümesine Etkisi. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, *5*(1), 1-7.

Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C., Lemaire, J. 2000. "Photo, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents*", Polymer Degrad Stab, 67,* 469–477.

DesLauriers, P. J., Rohlfing, D. C., & Hsieh, E. T. (2002). Quantifying short chain branching microstructures in ethylene 1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC–FTIR). *Polymer*, *43*(1), 159-170.

Dünya Enerji Konseyi | Türk Milli Komitesi, (2020). *Açık Deniz Yenilenebilir Enerji Raporu*. https://dunyaenerji.org.tr/acik-deniz-yenilenebilir-enerji-raporu/ , [Ziyaret Tarihi:15.05.2024].

El-Hussiny, N. A., & Shalabi, M. E. H. (2011). A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. *Powder Technology*, *205*(1-3), 217-223.

El-Shiekh, H., El-Fawakhry, M. K., Mitwally, M. E., & Shash, A. Y. (2023). Production of reduced iron from mill scale waste using tilting rotary furnace. *Results in Materials*, *19*, 100429.

Engineering ToolBox, (2003). *Fuels - Higher and Lower Calorific Values*. https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html, [Ziyaret Tarihi: 10.12.2022].

Engineering ToolBox, (2018). *Carbon Monoxide - Density and Specific Weight vs. Temperature and Pressure*. https://www.engineeringtoolbox.com/carbon-monoxide-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2092.html, [Ziyaret Tarihi: 10.12.2022].

Erdem, S., & Günay, G. (2021). Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri Bağlamında Türkiye Demir Çelik Sektörünün Karbon Salımlarının Değerlendirilmesi. *Sürdürülebilir Kalkınma Dergisi, 7(2)*, 33-48.

Fahmy, T. Y., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., & Abou-Zeid, R. E. (2020). Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, *22*, 17-32.

Fernández-Berridi, M. J., González, N., Mugica, A., & Bernicot, C. (2006). Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta*, *444*(1), 65-70.

Ferraro, G., Pecori, G., Rosi, L., Bettucci, L., Fratini, E., Casini, D., ... & Chiaramonti, D. (2021). Biochar from lab-scale pyrolysis: Influence of feedstock and operational temperature. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.

Gamboa, A. R., Rocha, A. M., dos Santos, L. R., & de Carvalho Jr, J. A. (2020). Tire pyrolysis oil in Brazil: Potential production and quality of fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *120*, 109614.

Gandidi, I. M., Susila, M. D., Mustofa, A., & Pambudi, N. A. (2018). Thermal–catalytic cracking of real MSW into bio-crude oil. *Journal of the Energy Institute*, *91*(2), 304-310.

Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, *3*(7), e1700782.

Ghodake, G. S., Shinde, S. K., Kadam, A. A., Saratale, R. G., Saratale, G. D., Kumar, M., ... & Kim, D. Y. (2021). Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy. *Journal of Cleaner Production*, *297*, 126645.

González, J. F., Encinar, J. M., Canito, J. L., & Rodríguez, J. J. (2001). Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *58*, 667-683.

Gunasekaran, S., Natarajan, R. K., & Kala, A. (2007). FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *68*(2), 323-330.

Gülsaç I. I., (2009). Okyanuslardan Gelen Enerji Dalga Enerjisi. *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi,* 58-61.

Gündoğdu, N. (2013). *Demir-çelik tesislerinde açığa çıkan tufalden demirin geri kazanımı* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Hacioglu, F. 2017. *Degradation of polycarbonate, bentonite, barite, carbon fiber and glass fiber filled polycarbonate via gamma irradiation and possible use of polycarbonate in radioactive waste management*, Doktora, ODTÜ, Ankara.

Hasan, A., & Dincer, I. (2019). Comparative assessment of various gasification fuels with waste tires for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(34), 18818-18826.

Hermesmann, M., & Müller, T. E. (2022). Green, turquoise, blue, or grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, *90*, 100996.

Hoornweg, D., & Bhada-Tata, P. (2012). *What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management. Urban development series; knowledge papers no. 15*. World Bank.

Hu, Q., Tang, Z., Yao, D., Yang, H., Shao, J., & Chen, H. (2020). Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co-pyrolysis of real-world plastic and tyre wastes. *Journal of Cleaner Production*, *260*, 121102.

International Atomic Energy Agency (IAEA). (2022). Uranium Resources, Production and Demand https://nucleus.iaea.org/sites/connect/UPCpublic/Documents/Uranium%202022_%20Resources,%20Production%20and%20Demand.pdf, [Ziyaret Tarihi: 05.05.2023].

International Energy Agency (IEA). (2022). Coal 2022. https://www.iea.org/reports/coal-2022, [Ziyaret Tarihi: 05.09.2023].

International Energy Agency (IEA). (2022). Global Hydrogen Review 2022. https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022, [Ziyaret Tarihi: 05.09.2023].

International Energy Agency (IEA). (2022). Natural Gas 2022. https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/natural-gas-information, [Ziyaret Tarihi: 05.09.2023].

International Energy Agency (IEA). (2022). Oil Market Report. https://www.iea.org/reports/oil-market-report-december-2022, [Ziyaret Tarihi: 05.05.2023].

International Energy Agency (IEA). (2022). Renewable Energy 2022: Analysis and Forecasts to 2027. https://iea.blob.core.windows.net/assets/64c27e00-c6cb-48f1-a8f0-082054e3ece6/Renewables2022.pdf, [Ziyaret Tarihi: 07.09.2023].

International Energy Agency (IEA). (2022). World Energy Outlook 2022. https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022, [Ziyaret Tarihi: 05.09.2023].

International Energy Agency (IEA). (2023). Solar Photovoltaics. https://www.iea.org/energy-system/renewables/solar-pv, [Ziyaret Tarihi: 07.09.2023].

International Energy Agency, (2015). Carbon Capture and Storage 2015. https://www.iea.org/reports/carbon-capture-and-storage-2015, [Ziyaret Tarihi: 02.03.2022].

International Solid Waste Association. (2024). Global waste management outlook 2024: beyond an age of waste, turning rubbish into a resource. https://www.unep.org/resources/global-waste-management-outlook-2024, [Ziyaret Tarihi: 21.05.2024].

Ishaq, H., Dincer, I., & Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(62), 26238-26264.

Islam, M. R., Haniu, H., & Beg, M. R. A. (2008a). Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties. *Fuel*, *87*(13-14), 3112-3122.

Islam, M. R., Tushar, M. S. H. K., & Haniu, H. (2008b). Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *82*(1), 96-109.

Işık, S., & Yavuz, S. (2022). Biyokütleden Elde Edilen Biyoyakıtlara Genel Bir Bakış. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (34), 193-201.

Işıkgül, O. (2012). *Tufalin Demir Cevheri Konsantresi İle Karıştırılarak Pelet Üretiminde Kullanılabilirliğinin Ve İndirgenebilirliğinin İncelenmesi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

İpek, S., Mermerdaş, K., Ulusoy, A., & Işıker, Y. (2022). Atık lastiklerin, beton üretiminde agrega olarak kullanımının betonun taze ve mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *12*(3), 982-999.

Jones, G. D., & Maalouf, R. W. (2019). Biomass energy with carbon capture and storage (BECCS): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 109*, 448-460.

Joshi C., Dhokey N.B., Study of kinetics of mill scale reduction: for PM applications, *Trans. Indian Inst. Metals, 68* (2014) 31–35.

Kar, M. K., Eijk, C. V. D., & Safarian, J. (2023). Kinetics Study on the Hydrogen Reduction of Bauxite Residue-Calcite Sintered Pellets at Elevated Temperature. *Metals*, *13*(4), 644.

Karabork, F., Pehlivan, E., & Akdemir, A. (2014). Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites. *Journal of Polymer Engineering*, *34*(6), 543-554.

Kılıç, F. (2023). *Alternatif Bir Kaynak Olarak Türkiye'de Hidrojen Enerjisi*, Yüksek Lisans, Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük.

Kumar, S. S., & Lim, H. (2022). An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy reports*, *8*, 13793-13813.

Lepage, T., Kammoun, M., Schmetz, Q., & Richel, A. (2021). Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*, *144*, 105920.

Liu, L. N., Dai, J. G., Zhao, T. J., Guo, S. Y., Hou, D. S., Zhang, P., ... & Han, S. (2017). A novel Zn (ii) dithiocarbamate/ZnS nanocomposite for highly efficient Cr 6+ removal from aqueous solutions. *RSC advances*, *7*(56), 35075-35085.

Liu, X., Burra, K. R. G., Wang, Z., Li, J., Che, D., & Gupta, A. K. (2021). Influence of char intermediates on synergistic effects during co-pyrolysis of pinewood and polycarbonate. *Journal of Energy Resources Technology*, *143*(5).

Lundie, S., Sowden, D., & Tobin, J. M. (2020). The effect of rubber pyrolysis conditions on char properties. *Waste Management, 101*, 84-94.

Ma, Y., Souza Filho, I. R., Zhang, X., Nandy, S., Barriobero-Vila, P., Requena, G., ... & Raabe, D. (2022). Hydrogen-based direct reduction of iron oxide at 700 C: Heterogeneity at pellet and microstructure scales. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, *29*(10), 1901-1907.

Mangesh, V. L., Padmanabhan, S., Tamizhdurai, P., & Ramesh, A. (2020). Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel. *Journal of Cleaner Production*, *246*, 119066.

Marín, M. L., Jiménez, A., López, J., & Vilaplana, J. (1996). Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *47*(1), 247-258.

Martín, M. I., López, F. A., & Torralba, J. M. (2012). Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. *Ironmaking & Steelmaking*, *39*(3), 155-162.

Martínez, J. D., Cardona-Uribe, N., Murillo, R., García, T., & López, J. M. (2019). Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding. *Waste Management*, *85*, 574-584.

Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., ... & Zhou, B. (2021). Climate change 2021: the physical science basis. *Contribution of working group I to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, *2*(1), 2391.

Mavuk, S. S., Leblebici, Z., & Gören, E. (2021). Zero waste as an integral part of sustainable production: a comprehensive review. *Journal of Cleaner Production, 280*, 124456.

Meskers, C., Worrell, E., & Reuter, M. A. (Eds.). (2023). *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists*. Elsevier.

Mısır, A., & Arıkan, O. (2022). Avrupa Birliği (AB) ve Türkiye'de döngüsel ekonomi ve sıfır atık yönetimi. *Çevre İklim ve Sürdürülebilirlik, 23(1),* 69-78.

Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Khan, H., Ismail, I. M., ... & Nizami, A. S. (2019). Catalytic pyrolysis of plastic waste: moving toward pyrolysis based biorefineries. *Frontiers in energy research*, *7*, 27.

Milne, T.A., Elam, C., Evans, R.J., (2015), Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges, *A Report for the International Energy Agency*, 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials,

Niezgoda, A., Deng, Y., Sabatier, F., & Ansart, R. (2020). From end-of-life tires to storable energy carriers. *Journal of Environmental Management*, *276*, 111318.

Oğlu, Ç. F. A., & Kızı, A. Ç. S. F. (2022). Hidrojen gazının üretim yöntemleri ve enerji kaynağı olarak avantaj ve dezavantajları. *Endless light in science*, (3), 138-142.

Ong, H. C., Chen, W. H., Farooq, A., Gan, Y. Y., Lee, K. T., & Ashokkumar, V. (2019). Catalytic Thermochemical Conversion Of Biomass For Biofuel Production: A Comprehensive Review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews, 113*, 109266.

Osayi, J. I., Iyuke, S., Daramola, M. O., Osifo, P., Van Der Walt, I. J., & Ogbeide, S. E. (2018). Evaluation of pyrolytic oil from used tires and natural rubber (Hevea brasiliensis). *Chemical Engineering Communications*, *205*(6), 805-821.

Ouadi, M., Brammer, J. G., Kay, M., & Hornung, A. (2013). Fixed bed downdraft gasification of paper industry wastes. *Applied Energy*, *103*, 692-699.

Öngen A., (2016). "Methane-rich syngas production by gasification of thermoset waste plastics", *Clean Techn Environ Policy. 18*, 915–924.

Öngen A., Özcan H.K., Özbas E.E., Pangaliyev Y., (2019). "Gasification of waste tires in a circulating fixed-bed reactor within the scope of waste to energy", *Clean Techn Environ Policy. 21*, 1281–1291.

Öngen, A., 2011*, Endüstriyel Atıklardan Gazlaştırma İle Sentez Gaz Üretimi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı, Doktora Tezi.

Öztürk, S., Seymenler, H., Akgül, A., & Yusuf, U. C. A. Evsel katı atıklardan elektrik üretimi: Bursa örneği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(1*), 215-225.

Pangaliyev, Y. (2014). *Ömrünü tamamlamış lastiklerden piroliz/gazlaştırma ile değerlendirilebilir ürün eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Park, J. W., Ahn, J. C., Song, H., Park, K., Shin, H., & Ahn, J. S. (2002). Reduction characteristics of oily hot rolling mill sludge by direct reduced iron method. *Resources, conservation and recycling*, *34*(2), 129-140.

Parshin, A. M., Gunyakov, V. A., Zyryanov, V. Y., & Shabanov, V. F. (2013). Domain structures in nematic liquid crystals on a polycarbonate surface. *International journal of molecular sciences*, *14*(8), 16303-16320.

Paswan, D., Malathi, M., Minj, R. K., & Bandopadhyay, D. (2015). Mill scale: a potential raw material for iron and steel making. *Steelworld*, *21*, 54-56.

Pichtel, J. (2005). *Waste management practices: municipal, hazardous, and industrial*. CRC press.

Pires, A., Martinho, G., & Chang, N. B. (2020). Integrated decision support systems for solid waste management: A bibliometric analysis and systematic review. *Journal of Cleaner Production, 254*, 120051.

Ploetz, R., Rusdianasari, R., & Eviliana, E. (2016). Renewable energy: advantages and disadvantages. In *Proceeding Forum in Research, Science, and Technology (FIRST) 2016*. Politeknik Negeri Sriwijaya.

Policella, M., Wang, Z., Burra, K. G., & Gupta, A. K. (2019). Characteristics of syngas from pyrolysis and CO2-assisted gasification of waste tires. *Applied Energy*, *254*, 113678.

Qiu, B., Tao, X., Wang, J., Liu, Y., Li, S., & Chu, H. (2022). Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, *261*, 115647.

Qureshi, M. S., Oasmaa, A., Pihkola, H., Deviatkin, I., Tenhunen, A., Mannila, J., ... & Laine-Ylijoki, J. (2020). Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *152*, 104804.

Radlein, D. S. A. G. (1999). The production of chemicals from fast pyrolysis bio-oils. *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*, CPL *yayınları, UK, 164-188*.

Rimez, B., Rahier, H., Van Assche, G., Artoos, T., Biesemans, M., & Van Mele, B. (2008). The thermal degradation of poly (vinyl acetate) and poly (ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. *Polymer Degradation and Stability*, *93*(4), 800-810.

Salaudeen, S. A., Arku, P., & Dutta, A. (2019). Gasification of plastic solid waste and competitive technologies. In *Plastics to Energy* (pp. 269-293). William Andrew Publishing.

Sarıhan, N. Ö., & Çakır, E. (2023). Yerel yönetimlerde katı atık yönetimi ve gelişimi: genel çerçeve ile türkiye'ye bakış. *Journal of History School*, *16*(LXVI), 2127-2152.

Sekar, M., Ponnusamy, V. K., Pugazhendhi, A., Nižetić, S., & Praveenkumar, T. R. (2022). Production and utilization of pyrolysis oil from solidplastic wastes: A review on pyrolysis process and influence of reactors design. *Journal of environmental management*, *302*, 114046.

Shanmugharaj, A. M., Kim, J. K., & Ryu, S. H. (2005). UV surface modification of waste tire powder: Characterization and its influence on the properties of polypropylene/waste powder composites. *Polymer testing*, *24*(6), 739-745.

Sharma, S., Kundu, A., Basu, S., Shetti, N. P., & Aminabhavi, T. M. (2020). Sustainable environmental management and related biofuel technologies. *Journal of Environmental Management*, *273*, 111096.

Shekhawat, N., Sharma, A., Aggarwal, S., & Nair, K. G. M. (2011). Refractive index engineering in polycarbonate implanted by 100 keV N+ ions. *Optical Engineering*, *50*(4), 044601-044601.

Shulman, V. (2004). *Tyre recycling* (Vol. 15). iSmithers Rapra Publishing.

Sienkiewicz, M, Kucinska-Lipka, J., Janik, H., & Balas, A. (2012). Progress in used tyres management in the European Union: A review. *Waste Management*, *32*, 1742-1751.

Singh, N., & Pandey, V. C. (2019). *Solid waste management. In Handbook of Environmental Materials Management (pp. 125-143)*. Springer, Cham.

Singh, R. K., Mondal, S., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., & Gupta, P. (2019). Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: Effect on product yield and quality. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *141*, 104618.

Singh, S., & Hussain, C. M. (2021). Zero waste hierarchy for sustainable development. In *Concepts of Advanced Zero Waste Tools* (pp. 123-142). Elsevier.

Singla, M. K., Gupta, J., Beryozkina, S., Safaraliev, M., & Singh, M. (2024). The colorful economics of hydrogen: Assessing the costs and viability of different hydrogen production methods-A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *61*, 664-677.

Siriwardane, R. V., & Woodruff, S. (1995). FTIR characterization of the interaction of oxygen with zinc sulfide. *Industrial & engineering chemistry research*, *34*(2), 699-702.

Smith, A. L., Jones, L. D., & Pan, W. (2018). Biogas production from anaerobic digestion of food waste: A review of applications, costs, and environmental impacts. *Bioresource Technology, 248*, 37-47.

Soylak, M., & Kılıç, M. (2019). End-of-life tire recycling: A review. *Journal of Cleaner Production, 231*, 856-866.

Spani, R. C. (2020). The new circular economy action plan. *FEEM Policy Brief*, (09-2020).

Sultan, B. Å., & Sörvik, E. (1991). Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. I. Volatile decomposition products. *Journal of applied polymer science*, *43*(9), 1737-1745.

Şeşen, M.K. (1988). Demir Oksitli Şarj Hammaddelerinin İndirgenmesi. Üretim Metalurjisi Laboratuvarı El Kitabı. İTÜ Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK). (2022). Elektrik Piyasası Gelişim Raporu 2021. https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/3-0-24/elektrikyillik-sektor-raporu, [Ziyaret Tarihi: 15.05.2023].

T. C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK). (2024). Elektrik Piyasası Gelişim Raporu 2023. https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/3-0-24/elektrikyillik-sektor-raporu, [Ziyaret Tarihi: 18.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Biyokütle*. https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-biyokutle, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Doğalgaz*. https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-dogalgaz, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Elektrik*. https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-elektrik, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Güneş*. https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-gunes, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Hidrolik*. https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-hidrolik, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Jeotermal*. https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-jeotermal, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Kömür*. https://enerji.gov.tr/bilgimerkezi-tabiikaynaklar-komur, [Ziyaret Tarihi: 14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Nükleer Enerji.* https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-nukleer-enerji, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Petrol.* https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-petrol, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2024). *Rüzgar*. https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-ruzgar, [Ziyaret Tarihi:14.05.2024].

Tahari, M. N. A., Salleh, F., Saharuddin, T. S. T., Dzakaria, N., Samsuri, A., Hisham, M. W. M., & Yarmo, M. A. (2019). Influence of hydrogen and various carbon monoxide concentrations on reduction behavior of iron oxide at low temperature. *international journal of hydrogen energy*, *44*(37), 20751-20759.

Tezer, Ö., Karabağ, N., Öngen, A., Çolpan, C. Ö., Ayol, A. (2022). Biomass gasification for sustainable energy production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 15419-15433.

Thomas, K. V., McHugh, M. A., & Jones, K. C. (2020). Sustaining the future of environmental monitoring: Recommendations from the environmental monitoring working group of the *United Nations Environment Programme. Science of the Total Environment, 708*, 134493.

TÜBİTAK *219M377 No 'lu Polimer Esaslı Katı Atıkların Metal Oksitlerin İndirgenmesinde ve Karbürizasyonunda Değerlendirilmesi Projesi*, (2022). Proje Sonuç Raporu, TÜBİTAK, İstanbul.

Türkiye Bilimler Akademisi, (2022). *TÜBA biyokütle enerjisi raporu,* Türkiye Bilimler Akademisi Yayınları, TÜBA Raporları No: 46, Ankara, ISBN: 978-625-8352-01-6.

Uçar, S., Ozkan, A. R., Yanik, J., & Karagöz, S. (2008). The influence of the waste ethylene vinyl acetate copolymer on the thermal degradation of the waste polypropylene. *Fuel processing technology*, *89*(11), 1201-1206.

Ünal, H. İ., Turgut, E., Atapek, Ş. H., & Alkan, A. Hadde tufalinden sünger demir üretimi ve sünger demirin pik demire aşılanması sonrası mikro yapısal karakterizasyonu. In *6 th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ* (pp. 16-18).

Villamizar, D. R., Sierra, E. E., & Torres, J. P. (2019). Waste management model in Colombia. *Journal of Environmental Management, 245*, 37-45.

Wagner, D., Devisme, O., Patisson, F., & Ablitzer, D. (2008). A laboratory study of the reduction of iron oxides by hydrogen. *Sohn Int. Symp. 2,* 111–120.

Wang, G., Dai, Y., Yang, H., Xiong, Q., Wang, K., Zhou, J., ... & Wang, S. (2020). A review of recent advances in biomass pyrolysis. *Energy & fuels*, *34*(12), 15557-15578.

Wang, J., Jiang, J., Meng, X., Li, M., Wang, X., Pang, S., ... & Ragauskas, A. J. (2020). Promoting aromatic hydrocarbon formation via catalytic pyrolysis of polycarbonate wastes over Fe-and Ce-loaded aluminum oxide catalysts. *Environmental Science & Technology*, *54*(13), 8390-8400.

Wang, Y., Akbarzadeh, A., Chong, L., Du, J., Tahir, N., & Awasthi, M. K. (2022). Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. *Chemosphere*, *297*, 134181.

Wei, X. Q., Zhang, Z. G., Liu, M., Chen, C. S., Sun, G., Xue, C. S., ... & Man, B. Y. (2007). Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films. *Materials Chemistry and Physics*, *101*(2-3), 285-290.

White, L. P., & Plaskett, L. G. (1981). Biomass as fuel. *Academic Press*, UK.

Williams, P. T., Besler, S., & Taylor, D. T. (1990). The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition. *Fuel*, *69*(12), 1474-1482.

Wilson, D. C. (2023). Learning from the past to plan for the future: An historical review of the evolution of waste and resource management 1970–2020 and reflections on priorities 2020–2030–The perspective of an involved witness. *Waste Management & Research*, *41*(12), 1754-1813.

World Steel Association. (2023). *Steel Statistical Yearbook 2023*. https://worldsteel.org/publications/bookshop/ssy_subscription-2023/, [Ziyaret tarihi: 07.04.2024]

Worrell, W. A., Vesilind, P. A., & Ludwig, C. (2017). *Solid Waste Engineering-A Global Perspective*, SI Edition (3e).

Xu, D., Xiong, Y., Zhang, S., & Su, Y. (2021). The synergistic mechanism between coke depositions and gas for H2 production from co-pyrolysis of biomass and plastic wastes via char supported catalyst. *Waste Management*, *121*, 23-32.

Xu, X., Zhou, Q., & Yu, D. (2022). The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(79), 33677-33698.

Xue, Y., Hao, X., Liu, X., & Zhang, N. (2022). Recovery of zinc and iron from steel mill dust—An overview of available technologies. *Materials*, *15*(12), 4127.

Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, *45*(5), 651-671.

Yeşilova, N. (2024). *Farklı biyokütle kaynaklarının döngüsel ekonomi kapsamında gazlaştırma prosesi ile sürdürülebilir yönetimi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

Yeşilova, N., Çobanoğlu Kayıkcı, C. B., Ateş, A. E., Nur, H. M., Öngen, A., Özbaş, E. E., ... & Aydın, S. (2022). Biomass Value—Production of $H_2$ as an Energy Carrier. In *Renewable Energy Based Solutions* (pp. 723-754). Cham: Springer International Publishing.

Yıldız, N. (2014). Sünger Demir Üretimi, *Madencilik Dergisi,* 90-96.

Yörük, S., & Ort, N. (2007). Direkt İndirgeme Prosesleri (Sünger Demir Üretim Prosesleri). *IV. Demir-Çelik Kongresi, Karabük*, 155-164.

Zakeri, A., Coley, K. S., & Tafaghodi, L. (2023). Hydrogen-Based Direct Reduction of Iron Oxides: A Review on the Influence of Impurities. *Sustainability*, *15*(17), 13047.

Zaman, A. U., Iftikhar, A., Siddiqui, S. A., Siddique, S., & Ullah, A. (2020). Sustainable solid waste management through public-private partnership. *Journal of Cleaner Production, 258*, 120683.

Zang, G., Jia, J., Shi, Y., Sharma, T., & Ratner, A. (2019). Modeling and economic analysis of waste tire gasification in fluidized and fixed bed gasifiers. *Waste Management*, *89*, 201-211.

Zero Waste (2022). *Zero waste hierarchy*. https://zwia.org/zwh/, [Ziyaret Tarihi:09.08.2024].

Zhang, B., Zhang, S. X., Yao, R., Wu, Y. H., & Qiu, J. S. (2021). Progress and prospects of hydrogen production: Opportunities and challenges. *Journal of Electronic Science and Technology*, *19*(2), 100080.

Zhang, L., Xu, C. C., & Champagne, P. (2010). Overview Of Recent Advances In Thermo-Chemical Conversion Of Biomass. *Energy Conversion And Management, 51(5)*, 969-982.

Zhou, N., Dai, L., Lv, Y., Li, H., Deng, W., Guo, F., ... & Ruan, R. (2021). Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. *Chemical Engineering Journal*, *418*, 129412.

Zhou, S., Wei, Y., Li, B., & Wang, H. (2019). Cleaner recycling of iron from waste copper slag by using walnut shell char as green reductant. *Journal of Cleaner Production*, *217*, 423-431.

Zhu, Q., Wu, R., & Li, H. (2013). Direct reduction of hematite powders in a fluidized bed reactor. *Particuology*, *11*(3), 294-300.

## İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

2602170226-Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI

ORİJİNALLİK RAPORU

| %14 | %12 | %5 | %5 |
|---|---|---|---|
| BENZERLİK ENDEKSİ | İNTERNET KAYNAKLARI | YAYINLAR | ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ |

BİRİNCİL KAYNAKLAR

| | | |
|---|---|---|
| 1 | acikbilim.yok.gov.tr<br>İnternet Kaynağı | %2 |
| 2 | Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK)<br>Öğrenci Ödevi | %2 |
| 3 | dergipark.org.tr<br>İnternet Kaynağı | %2 |
| 4 | docplayer.biz.tr<br>İnternet Kaynağı | %1 |
| 5 | polen.itu.edu.tr<br>İnternet Kaynağı | %1 |
| 6 | www.pearsonjournal.com<br>İnternet Kaynağı | %1 |
| 7 | ucbad.com<br>İnternet Kaynağı | <%1 |
| 8 | iksadyayinevi.com<br>İnternet Kaynağı | <%1 |
| 9 | www.researchgate.net<br>İnternet Kaynağı | <%1 |

# ETİK KURUL İZİN YAZISI

**Uyarı:** Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI
(İmza)

# KURUM İZNİ YAZILARI

**Uyarı:** Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Cemre Belit ÇOBANOĞLU KAYIKCI
(İmza)