İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CİLA RAMATLARINDAN SOY METAL GERİ KAZANIMINDA İNFRARED PİROLİZ UYGULAMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasret AĞIRCAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CİLA RAMATLARINDAN SOY METAL GERİ KAZANIMINDA İNFRARED PİROLİZ UYGULAMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasret AĞIRCAN

(506101231)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendsiliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İ. Servet TİMUR

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101231 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hasret AĞIRCAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"CİLA RAMATLARINDAN SOY METAL GERİ KAZANIMINDA İNFRARED PİROLİZ UYGULAMASI"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Servet TİMUR .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ .....

Yıldız Teknik Üniversitesi

İTHAF

Madenleri yerin yedi kat dibinden çıkarıp, laboratuvarlarımıza ulaşmasını sağlayan maden işiçilerine ve maden kazalarında hayatlarını kaybeden işçilere!..

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince evreni algılama konusunda farkındalığımı arttırarak, öğretilmiş bütün bilgilerin pratiğe dönüşmesini sağlayan, olağan düşünüşün dışına çıkarak mühendis olduğumu hissettiren, benim için sınırlandırılamayan bilgisiyle, sistemin kapalı kapılar ardına sığdırdığı eğitimi güzelleştiren Prof. Dr. İ. Servet TİMUR' a; deney çalışmalarım sırasındaki katkılarından, sorunların giderilmesini kolaylaştırmasından, hoş sohbetinden ve gülen yüzünden dolayı çok teşekkür ederim.

Yük. Met. Müh. Kübra YUMAKGİL' e yüksek lisans eğitimimin başından beri bilgi birikimini, desteğini, sohbetini, güzel dostluğunu hiç eksik etmediği için çok teşekkür ederim. Çalışma gruplarına katıldığım günden beri sorunlarımı dile getirebildiğim ve beraberce çözebildiğim Dr. Güldem KARTAL'a, Araş. Gör. Yasin KILIÇ'a ve Araş. Gör. Levent KARTAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Desteğini hissettiren Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU FERİDUN' a, Yük. Met. Müh Barış DARYAL'a çok teşekkür ederim.

Yardımlarını ve güler yüzlerini eksik etmeyen Met. Müh. Perim ÖZKALAFAT'a, Araş. Gör. Çağatay YELKARASI'na, Met. Müh. Yasemin KILIÇ'a çok teşekkür ederim. Yük. Met. Müh. Ayşe KILIÇ' a, Yük. Müh. Cevahir DURMAZ' a , Yük. Met. Müh. Bengisu YOLCU' ya ve Met. Müh. Candeniz UYSAL'a da yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Analizlerimi yapmaktan usanmayan Kimya Müh. İnci KOL ve cam malzemelerimin tedariğini kolaylaştıran Aydın YILDIZ'a çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca yardımlarını eksik etmeyen, sıkılmadan sorunlarımı dinleyen, sabırlı, keyifli ve güzel annem Sakine AĞIRCAN'a, babam Ali AĞIRCAN'a ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullandığım cila ramatları numunesini temin etmemizi sağlayan ONSA Rafineri'ye, Rafineri Müdürü Met. Ve Malz. Müh. Hüseyin HAZIR'a ve rafineri çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Yaşamı anlamlı kılan, güzelleştiren, renklendiren arkadaşlarım Huriye DENİZ'e, Fatma YILMAZ'a, Gülhan YILMAZ'a, Mehtap ADIGÜZEL'e ve Mesut GERÇEK'e çok teşekkür ederim.

Ocak 2014

Hasret AĞIRCAN

(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İTHAF ..... **v**
ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK BİLGİLER **3**
2.1 Altının Tarihçesi 3
2.2 Altının Doğada Bulunuşu 4
2.3 Altının Özellikleri 5
2.3.1 Fiziksel özellikler 5
2.3.2 Kimyasal özellikler 6
2.4 Altının Kullanım Alanları 7
2.5 Türkiye' de Altın Sektörü 8
2.6 Altın İçeren Kaynaklar 9
2.6.1 Birincil kaynaklar 9
2.6.2 İkincil kaynaklar 10
2.6.2.1. Düşük kaliteli ikincil kaynaklar ve cila ramatının içeriği 11
2.6.2.2. Cila ramatının rafinasyonu 12
2.7 Katı Atıklar İçin Uygun Termal Teknolojiler 13
2.7.1 Yakma 14
2.7.2 Gazlaştırma 15
2.7.3 Piroliz 17
2.8 Termal Teknolojilerin Kritik Parametreler Açısından Değerlendirilmesi 20
2.9 Piroliz Prosesi İçin Uygun Isıtma Sisteminin Belirlenmesi 22
2.9.1 İnfrared ısıtma 23
3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR **27**
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **31**
4.1 Numune Analizi 31
4.2 Deney Sistemi ve Malzemeler 32
4.3 Piroliz Deneyleri 33
4.3.1 Reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi 33
4.3.2 Reaksiyon süresinin belirlenmesi 33
4.4 Sürekli Tartım Sisteminde Piroliz Deneyleri 34
4.4.1 Süpürücü gaz debisinin etkilerinin incelenmesi 35
4.5 İnfrared Isıtma Sistemli Fırın Tasarımı 35
4.6 İnfrared Piroliz Deneyleri 36

4.7 Ürün Analizi 36
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA 37
5.1 Numune Analizi Sonuçları 37
5.1.1 Cila ramatı içerisindeki metal parçacıkları boyutlarının belirlenmesi 37
5.1.2 Cila malzemesi ve cila ramatının DSC-TGA analizi 38
5.2 Piroliz Deneyleri Sonuçları 40
5.2.1 Reaksiyon sıcaklığı tayini 40
5.2.2 Reaksiyon süresi tayini 41
5.3 Sürekli Tartım Sisteminde Piroliz Deneyleri Sonuçları 43
5.3.1 Kütle kaybı dağılım oranının belirlenmesi 44
5.3.2 Süpürücü gaz debisinin piroliz verimi üzerindeki etkisi 45
5.4 İnfrared Fırın Boyutlarının Belirlenmesi 47
5.5 İnfrared Piroliz Deneyleri Sonuçları 49
5.6 Ürün Analizleri Sonuçları 51
5.6.1 Sıcaklığın piroliz katı ürünleri üzerindeki etkisi 51
5.6.2 Süpürücü gazın piroliz katı ürünleri üzerindeki etkisi 52
5.6.3 Farklı sıcaklıktaki piroliz katı ürünlerinin FTIR analiz sonuçları 53
5.6.4 Reaksiyon süresinin piroliz katı ürünleri üzerindeki etkisi 54
5.6.5 IR sisteminde farklı sürelerdeki piroliz katı ürünlerinin XRD analizi 54
6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 65

KISALTMALAR

PGM : Platin Grubu Metaller
PAH : Poliaromatik hidrokarbonlar
PCDD : Poliklorürlüdibenzo-p-dioksinler
STS : Sürekli Tartım Sistemi
IR : İnfrared Radyasyon
AAS : Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
FTIR : Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
XRD :X-Ray Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Altın yatakları. 4
Çizelge 2.2 : Altının fiziksel özellikleri. 5
Çizelge 2.3 : Altın kompleksleri. 6
Çizelge 2.4 : Hurda ve atıkların altın içeriği 10
Çizelge 2.5 : Yıllara göre değişen atık içeriği…. 14
Çizelge 2.6 : Gazlaştırma reaksiyonları. 17
Çizelge 2.7 : Gazlaştırma prosesleri.. 17
Çizelge 2.8 : Termal bozunma sıcaklıkları 19
Çizelge 2.9 : Piroliz proseslerinin reaksiyon parametreleri. 19
Çizelge 2.10 : Termal yöntemlerin emisyon değerleri. 22
Çizelge 4.1 : Farklı sıcaklıklardaki piroliz koşulları. 33
Çizelge 4.2 : Farklı sürelerdeki piroliz koşulları. 34
Çizelge 4.3 : IR karbon filamentin teknik özellikleri. 35
Çizelge 5.1 : Sıcaklığın dönüşüm oranına etkisi… 40
Çizelge 5.2 : Reaksiyon süresinin dönüşüm oranına etkisi. 42
Çizelge 5.3 : Görüş katsayısına bağlı olarak belirlenen fırın boyutları 48
Çizelge 5.4 : IR sisteminde dönüşüm oranının süreyle değişimi 49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Vakumlu cila makinası. 11
Şekil 2.2 : Cila ramatlarından altın geri kazanım prosesi. 12
Şekil 2.3 : Yakma tesisi üniteleri. 15
Şekil 2.4 : Termal teknolojilerin etki değerleri. 21
Şekil 2.5 : Elektromanyetik spektrum 24
Şekil 2.6 : İnfrared ve konveksiyonel ısıtma sistemlerinin karşılaştırılması. 25
Şekil 4.1 : Piroliz deney düzeneği 32
Şekil 4.2 : Sürekli tartım sistemi deney düzeneği. 34
Şekil 5.1 : Ramat içerisindeki metal parçacıklarının optik mikroskop görüntüsü... 38
Şekil 5.2 : Cila malzemesi DSC-TGA analizi. 38
Şekil 5.3 : Cila ramatı DSC-TGA analizi. 39
Şekil 5.4 : Cila ramatı ve cila malzemesi ağırlıklarının sıcaklıkla değişimi. 40
Şekil 5.5 : Toplam dönüşüm oranının sıcaklıkla değişimi. 41
Şekil 5.6 : Toplam dönüşüm oranının süreyle değişimi. 42
Şekil 5.7 : Kütlenin sabit tartıma ulaştığı sürenin belirlenmesi. 43
Şekil 5.8 : Kütle kaybı oranının dağılım aralığı. 45
Şekil 5.9 : Toplam dönüşüm oranının süpürücü gaz debisiyle değişimi 46
Şekil 5.10 : Azot ve hava gazlarının dönüşüm oranı üzerindeki etkisi 47
Şekil 5.11 : IR piroliz deney düzeneği. 49
Şekil 5.12 : IR sisteminde dönüşüm oranının süreyle değişimi 50
Şekil 5.13 : Farklı sıcaklıklardaki piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri. 51
Şekil 5.14 : Farklı gaz ortamlarındaki piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri. 52
Şekil 5.15 : Sıvı ürün FTIR analizi. 53
Şekil 5.16 : Farklı sürelerdeki piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri 54
Şekil 5.17 : Farklı sürelerdeki piroliz katı ürünlerinin XRD analizleri. 55
Şekil 6.1 : Piroliz prosesi akım şeması. 58
Şekil 6.2 : Piroliz prosesi ekipman dizaynı 59

CİLA RAMATLARINDAN SOY METAL GERİ KAZANIMINDA İNFRARED PİROLİZ UYGULAMASI

ÖZET

Kuyumculuk ülkemizde büyük istihdam alanı yaratan sektörlerden biridir. Altın geçmişten bu yana değerini hiç kaybetmeden varlığını sürdürerek yatırım, mücevherat ve endüstriyel amaçlı kullanılmaktadır. Altın metali mücevherata dönüştürülüne kadar birçok işlemden geçmektedir. İşlemlerden biri parlatma olup, mücevherin yüzeyindeki bulanıklığın ve pürüzlülüğün giderilmesi için uygulanmaktadır. Mekaniksel olarak yapılan parlatma işlemi sırasında aşındırıcı malzemeler mücevher yüzeyinden mikrometre boyutunda altın metal parçacıkları koparmaktadırlar. Aşınmayla kopan metal parçalarını yakalamak için parlatma işleminde vakumlu cila makinaları kullanılmakta, kopan metal parçacıkları vakum etkisiyle torbalarda toplanmaktadır. Kuyumculuk işlemleri sırasında oluşan atıklardan yanabilen atıklar içerisinde yer alan cila ramatları altın içeriği en yüksek ikincil kaynaklardandır. Bu tez kapsamında cila ramatlarından altının geri kazanımı prosesi içerisinde cila ramatı çöplerinin tozlaşmasını önleyecek, atık ön iyileştirme metodlarının belirlenmesi hedeflenmektedir.

Cila ramatlarının içeriği oldukça karmaşıktır. Homojenleştirme işlemi için fiziksel ön iyileştirme metodlarının uygulanması mümkün değildir. Kuyumculuk fabrikasyonunda cila ramatları için uygulanan ön iyileştirme metodu yakma olup, bu yöntemle tozlaşma engellenememektedir. Yakma metodunda kontrol edilemeyen alevler oluştuğundan metal tozları gazlarla beraber bacaya taşınmaktadır. Yakma metodunun dezavantajlarının giderilmesi için katı atıkların termal bertaraf yöntemleri incelenerek, piroliz prosesinin cila ramatlarına uygulanabilirliği yüksek, ön iyileştirme metodu olacağı düşünülmüştür. Piroliz 350- 700°C' de, oksijensiz ortamda kütlenin termal parçalanmaya uğradığı endotermik reaksiyondur. Ortamda oksijenin olmaması parçalanma sırasında oluşan gaz hacimlerini düşürdüğünden, gazların taşıyabileceği değerli metal miktarı da azalacaktır. Piroliz; yakmaya göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte, kullanılabilir katı, sıvı ve gaz ürün oluşturmaktadır. Piroliz prosesinde gaz hacmi küçüldüğünden NO_x ve SO_2 salınımları da azalmakta, çevresel sorunlar engellenmektedir. Piroliz prosesi etkileyen parmetreler; sıcaklık, reaksiyon süresi ve süpürücü gaz debileri olarak belirlenmiştir. Geleneksel fırınlarda yapılan piroliz işlemlerinde, fırın içerisindeki havanın ısınmasıyla istenmeyen ikincil reaksiyonlar oluşmaktadır. Geleneksel elektrik fırınları istenilen sıcaklığa ulaşıncaya dek fırının bütün malzemelerini de ısıtırak enerji kaybına neden olmakta ve ısınma süresi artmaktadır. Cila ramatları için ön iyileştirme metodu olarak belirlenen pirolizin infrared radyasyonla gerçekleştirilmesinin daha avatanjlı olacağına karar verilmiştir. İnfrared radyasyonda hedef malzeme olduğundan, elektromanyetik dalgalar malzeme tarafından absorblanarak sıcaklık artmaktadır. İnfrared radyasyonda yakma değil yüksek sıcaklıklarda kurutma olayı gerçekleşmektedir. Ortamın havası ısınmadığından fırın içerisinde kontaminasyonların meydana gelmesi de engellenmektedir.

Deneysel çalışmalarda ilk olarak numunenin analizi yapılmıştır. Numunenin nem içeriği % 1.14, uçucu bileşen içeriği % 26 ve üzeri, yığın yoğunluğu 0.45 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Cila ramatının DSC-TGA analizi yapılarak sıcaklığın ağırlık kaybı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Cila tamatının DSC-TGA analizinde 500°C'den sonra ağırlık kaybında bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Cilalama işleminde kulanılan malzemenin de DSC- TGA analizi yapılarak ağırlığın 500°C'den sonra değişmediği görülmüştür. Cila ramtları içerisindeki değerli metal parçacıklarının boyutlarını belirlemek için optik mikroskopda inceleme yapılmış, metal parçacıkların boyutlarının 3-30 ve 10-20 μm arasında değiştiği görülmüştür. Belirlenen parametreler doğrultusunda ilk olarak farklı sıcaklıklarda piroliz deneyleri gerçekleştirilerek kütle kaybı oranı irdelenmiştir. Süre ve sisteme verilen azot debisi sabit tutularak 450°C sıcaklıktan başlanıp, 50°C aralıklarla 5 farklı sıcaklıkta meydana gelen kütle kaybı oranları hesaplanmıştır. 450, 500, 550, 600 ve 650°C sıcaklıklarda sırayla % 33.43, 34.77, 36.86, 32.21, 36.5 oranlarında kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin tayini için de sıcaklık ve azot debisi sabit tutularak 30, 45, 60 ve 75 dakikalık piroliz deneylerinde % 38.1, 39.2, 36.86, 34.38 oranlarından kütle kaybı görülmüştür. Sıcaklık ve süre deneyleri ile lineer bir gradient elde edilmediğinden seçilecek sıcaklık ve sürenin piroliz için yeterli olabileceği konusunda şüphe yaratmıştır. Bu deneylerle kütlenin sabit tartıma ulaştığına dair veri kaydedilemediğinden sistem revize edilmiştir. Sisteme CP 423S Sartarious marka terazi entegre edilerek sürekli tartım sistemi oluşturulmuştur. Below Balance Weighting ve Data Output özelliklerinden faydalanılarak zamanla değişen ağırlık miktarları bilgisayara aktarılmıştır. 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarda piroliz gerçekleştirilerek dönüşüm oranları ve kütlenin sabit tartıma ulaştığı süre belirlenmiştir. 500 ve 550°C sıcaklıklarda elde edilen veriler birbirine çok benzediğinden reaksiyon sıcaklığı 500°C ve her bir sıcaklıkta kütlenin sabit tartıma ulaştığı 2.5 sa. reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. 500°C ve 2.5 sa. piroliz süresinde süpürücü gaz debisinin kütle kaybına etkisi incelenmiştir. 20, 40, 60 ve 80 l/sa debilerinde sisteme azot verildiğinde; ilk üç debide dönüşümün % 25.5, 80 l/sa 'te % 28, 5 olduğu görülmüştür. Süpürücü gaz debisinin dönüşüm üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. Aynı debilerde sisteme hava verildiğinde azot deneylerine göre kütle kaybında % 3 oranında artış görülmüştür. Oksitleyici ajanın termal bozunmaya etkisinin yüksek olduğu saptandığından, sisteme kütle kaybının hızlı olduğu süre boyunca azot daha sonra da hava verilerek deney yapılmış, dönüşüm % 27 olarak belirlenmiştir. Termal bozunma sisteme önce azot daha sonra hava verilerek gerçekleştirildiğinde verimin arttığı görülmüştür.

İnfrared radyasyonla piroliz gerçekleştirmek için 2.5 μm orta dalga boylu IR karbon filamentlerin ısıtıcı eleman olarak kullanıldığı fırın tasarlanmıştır. İnfrared fırının hızla yüksek sıcaklığa ulaşması nedeniyle reaksiyon süresinin belirlenmesi için 500°C ' de piroliz deneyleri yapılmıştır. Klasik fırında sıcaklığın 500°C' ye ulaşması 75 dk. sürerken, bu süre infrared fırında 40 dk. olarak ölçülmüştür. Piroliz süreleri 1, 1.5, 2 ve 2.5 sa olarak belirlenmiştir. Bu süreler sonunda kütle kaybı oranı % 36.33, 37.20, 37.48 ve 37.85 olarak belirlenmiştir. 1.5 ve 2.5 saaatlik piroliz deneylerinde dönüşümün önemsenmeyecek miktarda değiştiği görülmüştür. Fırın baca gazı çıkışına yerleştirilen cam borular sıcak HNO_3 tekrarlı olarak yıkanmış, çözelti filtrelenmiştir. Stoklanan çözeltide 0.054 mg/L'ye kadar tayin yapabilen AAS' de Ag analizi yapılmış ve Ag'e rastlanmamıştır. Bu sonuç tozlaşmanın engellendiğini kanıtlamıştır.

Sürekli tartım sisteminde elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri yapılarak sıcaklığın katı ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir. Orijinal numunede bulunan C-H bağlarının artan sıcaklıkla parçalandığı ve numunenin daha kararlı bir hale geldiği görülmüştür. 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarının katı ürünlerinde belirgin bir fark görülmemiş, yapıda alifatik aminler olduğu tespit edilmiştir. İnfrared fırında farklı sürelerde gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edile katıların FTIR analizleri yapılarak sürenin katı ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sürenin katı ürün üzerinde bir değişikliğe yaratmadığı görülmüştür. 1.5 ve 2.5 sa deneylerinin katı ürünlerinin pikleri çok benzer olduğundan piroliz süresinin 1.5 sa olarak seçilmesinin yeterli olacağına karar verilmiştir. IR fırında yapılan farklı sürelerdeki pirolizlerin katı üsrünlerindeki faz değişimini incelemek için XRD analizi yapılmıştır. Orijinal numune, 1.5 ve 2.5 sa. pirolizleri sonucunda elde edilen katıların aynı fazları içerdiği ve bu fazların as Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 ve Ag olduğu görülmüştür. 1.5 saatlik piroliz deneyinde elde edilen katı ürün XRD analizi, Ag pikinin 2.5 saatlik piroliz deneyinin katı ürününe ve orjinal numuneye gore daha şiddetli olduğu görülmüştür.

RECOVERY PROCESS OF PRECIOUS METALS FROM POLISHING DUST BY INFRARED PYROLYSIS METHOD

SUMMARY

Jewellery is one of industry which supplies large employement area in our country. Gold is used as investment, jewellery and industry materials without lossing in value from the past to present. A lot of methods are required to use gold metal as jewellery. One of these methods is polishing that removes roughness and opacity at surface of the jewellery. The abrasive materials cut off μm-sized gold metal particles during the mechanised polishing. Small gold metal particles are catched from vacuum polishing machine and they are collected in vacuum bags. Polishing machine dust which is classified as burnable wastes in jewellery fabrication wastes is probably most consistently valuable in secondary sources. In this study; to recovery gold from polishing machine dust, defining of pre-treatment methods to prevent dusting is aimed.

Content of polishing dust is rather mixture. Using of physical methods to homogenization is impossible. In jewellery fabrication combustion is used pre-treatment method. In combustion method flames are not controlled and precious small metal particles are carried out with them and precious metal loss is increased. To prevent dusting, a new pre-treatment method must be choosen. Polishing dust is as solid waste so that recovery methods of solid waste can be used for this. There are three methods which are combustion, gasification and pyrolysis. With combustion method which is an exotermic reaction and reaction temperature is 850°C and greater than it in oxygen or air atmosphere, a large volume gas occurs and NO_x, SO_2 emissions inreaeses. The second method is gasification which is exotermic reaction, reaction temperature is between 600-1000°C. A gasification agent which can be oxygen, air or steam is necessary for method. Gasification method contents drying, pyrolysis, oxidation and reduction stages. Volume of gasification gas is less than combustion.The last method, pyrolysis is an endotermic reaction which occurs between 350- 700°C temperature absence of oxygen. To use pyrolysis method, moisture content of sample must be %5 -35. Pyrolysis method generates low volume gas and so that amount of carried dust is reduced. Pyrolysis method works at low temperatures according to combustion. With pyrolysis method valuable solid, liquid and gas products are achieved. Reducing of syngas volume with pyrolysis method decreases amount of NO_x and SO_2 emissions so that environmental problems are prevented. To remove disadvantages of combustion method, the thermal recovery methods of solid wastes are searched and pyrolysis is determined as pre-treatment method because of having advantages.

In traditional heating methods, energy is supplied another source and all parts of the furnace and in air of furnace are heated. When pyrolysis is used with traditional method, it provides advantage, but when coefficient of thermal conductivity of waste is low, it can be cause problem. With low heating rate, reaction time increase,

heterogen reactions occurs and amount of PAHs increase too. So that secondary reactions reduce yield of pyrolysis. Disadvanteges of traditional heating method is considered about new heating method, like infrared radition. Infrared radition target the object and electromagnetic waves are absorbed by the object, vibrational motions of atoms rises thereby temperature increases. Electromagnetic waves doesn't need an ambit, they spread from vacuum of space. Wavelengts, frequency and velocity are importants parameters for electromagnetic waves. Infrared radition spread all of hot objects. When vibrational motion increases, energy density rises, so that temperature increases too. In infrared radition there are a lot advantages as; heating rate is lightly ensured at low and high values, required product is achieved in short time with high heating rate, when the system is on, quickly it response, NO_x and SO_2 emissions are reduced and it works silently, surface of object dosen't damage. İnfrared radiation makes drying at high temperatures. Due to infrared radiation not heating air, contaminations are prevented in the furnace. Pyrolysis, as using pre-treatment method of polishing dust, is realized with infrared radiation because many of advantages.

In experimentel studies firstly, sample analysis is done. The moisture content of sample is measured as % 1.14. Volatile compounds amounts of sample is defined % 26 and greater than. The DSC-TGA analysis of polishing dust is done to measure weight loss with increasing temperature. The result of analysis shows that just after 500°C temperature weight doesn't change. Optical microscope is used to define size of percious metal particles.Particle size range is measured 3- 30 and 10- 20 μm. Parameters of pyrolysis method are defined as temperature, time and sweeping gas flow rate. In the direction of defined pyrolysis parameters, firstly pyrolysis is achieved at different temperatures to search mass loss. Without changing time and sweeping gas rate, pyrolysis is achieved at 450°C temperature.Pyrolysis is applied at five different temperature with 50°C intervals and amounts of mass loss are calculated. For 450, 500, 550, 600 and 650°C temperatures, rates of mass loss are obtained as % 33.43, 34.77, 36.86, 32.21 and 36.5. To determine reaction time without changing temperature and sweeping gas rate, pyrolysis is achieved 30, 45, 60 and 75 minutes and rates of mass loss are obtained as % 38.1, 39.2, 36.86 and 34.38. A linear gradient is not purchased at temperature and time experiment. To choose a temperature and time for pyrolysis from these results, can create errors. For this reason experiment system is overhauled to record data about fixed mass. Sartarious mark weight is added system and continuos totalizing weighing system is formed. As using Below Balance Weighing and Data Output properties of weight, data are transferred to computer through of a program.Pyrolysis is applied at 400, 450, 500 and 550°C temperatures and the time of reaching fixed weigth of mass is determined. The same data are acquired 500 and 550°C temparatures and depending upon these results pyrolysis temperature is verified as 500°C. Per each temperature, the time of reaching fixed weight of mass is obtained 2.5 hours. To investigation effects of sweeping gas rate on mass loss, pyrolysis is applied four different gas rate. When system is swept with 20, 40, 60 l/ sa nitrogen, mass loss is reached % 25.5. When the rate of nitrogen gas is 80 l/sa , the mass loss is defined as % 28.5. The reason of increasing mass flow rate is leaving of gas phase compounds from the system quickly. As a general result can be said that sweeping gas flow rate has no effect on mass loss rate.When the system is swept by air with same gas flow rate, mass loss is increased to % 28.5 for first three flow rate. At 80 l/ sa air flow rate, the mass loss is decreased. For this experiment, the metal content of polishing dust can be higher.

When an oxidant is used, yield of mass loss rate is increasing. In this way, when the mass loss rate is rapid, system is swept with nitrogen and then wsept with air. As result of this experiment, the mass loss is searched as % 27.

To realise infrared radiaton pyrolysis, we used infrared carbon filaments which have 2.4 μm wave length. IR carbon filaments reach high temperatures in short time so that to search new reaction time, we studied at 500°C temperature at different times. In traditional furnace, the temperature reaches 500°C in 75 minutes but this time decreased in IR furnace and found 40 minutes. Pyrolysis is searched at 1, 1.5, 2 and 2.5 hours. The mass loss rate is found for each per time % 36.33, 37.20, 37.48 and 37.85. There is a minor difference between mass loss rate of 1.5 and 2.5 hours. The glass pipe which has been set the flue outlet of the furnace is cleaned with hot HNO_3 repeatedly to analyse if small silver metal particles is carried out. The result of AAS shows that silver metal particles aren't carried out.

FTIR analysis of solid products put that the when original sample is exposed to pyrolysis, C-H bonds break up with increasing temperature and sample reaches steady state. FTIR analysis result explain that solid products of 400, 450, 500 and 550°C temperatures have no difference in point of structure. Solid products of time experiments which are done in IR furnace are searched too. According to FTIR anaylsis results 1.5 and 2.5 hour experiment have same properties. So that it is decided to choose 1.5 hour as reaction time to apply pyrolysis in IR furnace. To search phase replacement of solid products which are obtained at different times in IR furnace, XRD analysis is done. Original sample, 1.5 and 2.5 hours experiments have same phases which are determined as Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 and Ag. According to result of XRD analysis for 1.5 hours pyrolysis experiment, the intensity of Ag peak is higher than the other experiment result.

1. GİRİŞ

Kuyumculuk fabrikasyonunda üretimin her aşamasında altın içeren atıklar oluşmaktadır. Kuyumculuk işlemleri sırasında değerli metallerin kaybını minimuma indirmek için bu atıklar toplanmalı ve atıklar içerisinden altın geri kazanılmalıdır.

Altını takıya dönüştürürken uygulanan delme, kesme ve aşındırma gibi işlemler düşük altın içerikli çeşitli atıkların oluşmasına neden olmaktadır. Bu atıklar yanabilen ve yanamayan olarak sınıflandırılmışlardır. Cila ramatları yanabilen atıklar içerisinde yer alan, takının parlatılması sırasında oluşan atıklardır. Ramat çeşitleri arasında altın içeriği en yüksek olan atık cila ramatlarıdır. Parlatma işlemi için kullanılan aşındırıcıların çeşitliliği cila ramatı içeriğini karmaşıklaştırmaktadır. Bu karmaşık yapı içerisindeki altın miktarını belirlemek mümkün olmadığından ön iyileştirme metodu uygulandıktan sonra homojenizasyon işlemleri uygulanarak altın miktarı belirlenmekte ve pirometalurjik işlemlerle altın geri kazanılmaktadır.

Cila ramatlarının geleneksel geri kazanım prosesinde yakma metodu ön iyileştirme metodu olarak kullanılmaktadır. Yakma sırasında oluşan alevler kontrol edilemediğinden, cila ramatı içerisindeki değerli metal parçaçıkları alevlerle beraber bacaya taşınmaktadır. Bu tez çalışmasında cila ramatları bünyesindeki organik bileşenlerin eliminasyonu için, değerli metal parçacıklarının tozlaşmasını önleyecek ön iyileştirme prosesi ve ısıtma teknolojisinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Altının Tarihçesi

Altın, insanoğlunun kendisini bulacağı o ana kadar devinimsizdir. Keşfedildiğinde topraktan alınır, rafine edilir ve kendisini bulan toplumla geleceğe dair bir bağ oluşturur. Bu nedenle hikaye altından çok medeniyetlerin hikayesidir .

Altının parlaklığı, doğal güzelliği ve kolayca şekillenebilir olması, ilk olarak M.Ö 4000'li yıllarda Mısırlılar tarafından keşfedilmiştir.Mısırlılar para yerine kullanmak için, ısıya dayanaklı kilden yapılan şalümolarla kazanları ısıtarak, altın külçeler dökmüşlerdir [1].

Altın, ihtişamı nedeniyle Tanrı'ya sunulan hediye olarak da toplum içerisinde yerini almıştır. Mısırlılar, yaklaşık 2000 tane Tanrısı olması nedeniyle daha fazla çalışmak zorunda kalmışlardır. Altın madenlerini sığ çukurlardan çıkaran Mısırlılar, gittikçe artan çalışma derinliği nedeniyle tehlikeli yeraltı sularına maruz kalıyordu. Aydınlatıcı olarak kullanılan mum havayı kokutuyor, çalışma sıcaklığı artıyor, kuvarsların çatlamasıyla meydana gelen yangınlar arsenik dumanları oluşturuyor ve tüm bunlar acılı ölümlere neden oluyordu [2].

M.Ö 2600'lerde Eski Mezopotamyalı ilk zanaatçiler altına yaprak şeklini verip, akik taşını da dizayna ekleyerek kolye yapmışlar ve böylelikle altının, mücevher olarak kullanımı başlamıştır. M.Ö 1200-1500'lü yıllarda esnaflar kayıp mum dökmünü kullanarak, mücevher yapımını geliştirmişlerdir. M.Ö 600'lerde Etruryalıların dişleri altın tel ile korumaya başlamasıyla altının, biyouyumluluğu, işleme kolaylığı ve korozyon dayanımı özellikleri sayesinde günümüzde de dişçilikteki önemini korumaya devam etmektedir.

M.Ö 560 yıllarında Lidyalıların son kralı Croeous 'un altın rafinasyon metodlarını geliştirip, madeni para basmasıyla ticarete ilk büyük adım atılmıştır. 300'lü yıllarda Romalılar altın tozlarını eritip, altın nanopartüllerinin bardak içerisine difüze olmasını sağlayarak, bardakların renklendirilmesini sağlamışlardır [1, 3].

Türkler içinde altın zenginlik kavramını ifade etmektedir.Göktürk Yazıtları ve Oğuz Destan'ında altının öneminden çokca bahsedilmektedir.Türkler altını savaş malzemelerinde, bayraklarda, süs eşyalarında yanı sıra sikke darp edilmesinde de kullanmışlardır [4].

Tarih boyunca değerini hiç yitirmemiş olan altın 21.yyda da etkinliğini korumaya devam etmekedir. Altın madeni aramaları hızla artarak ve bu artışla çevresel rahatsızlıklar yaratarak, doğanın olağan işleyen mekanizmasında hatalar oluşturmaktadır. Tüm olanlar İspanya Kralı Ferdinand'ın 'Altını alın gelin, mümkünse insani yöntemlerle ama hangi tehlikeler söz konusu olursa olsun, altını alın gelin 'sözünün güncelliğini koruduğu göstermektedir.

2.2 Altının Doğada Bulunuşu

Altın doğada saf ve elektrum alaşımı olarak bazen de tellüridler halinde bulunur. Yer kabuğunda bulunan altın miktarı ortalama olarak 0, 0035 ppm'dir.Altın birçok kayaç formasyonunda dağılmış durumda bulunsada, ekonomik olarak işlenebilir altın, kuvars damarlarda, bu damarlardan atmosferik olaylar sonucu türemiş yataklarda ve plaser yataklarda bulunur [5-7]. Okyanuslar da yüksek miktarlarda altın içermektedir. Fakat altını kazanmak için, büyük su kütlelerinin yöneltilmesi gerektiğinden pek tercih edilmez. Element ilişkileri diğer metallere olan afinitelerine göre sınıflandırıldığından, altın mineral kafesinde kendisine kimyasal benzerlik gösteren, bakır, gümüş gibi, elementlerle yer değiştirebilir ve kapanımlar halinde pirit, arsenopirit, kalkopirit, stibnit, orpiment ve realgar içerisinde bulunabilir [5, 8]. Altının diğer önemli mineralleri; kustelit, aurokuprit, aurostibit, rodit, kalaverit, silvanit, tetsit, kennerit ve petzittir [9]. Altın yatak tipleri Çizelge 2.1' de ayrıntılı olarak verilmiştir [8].

Çizelge 2.1 : Altın yatakları [8].

Elementel Bileşim	**Yatak Tipi**
Au-As-Sb (CO2–Si)	Mezotermal yataklar; altınlı-kuvarslı damarlar.
Ag-Au-As-Ag-Sb-Te-Hg-Mn (S- Si)	Epitermal yataklar; volkanik kayaçlarda bulunan altın-gümüş damarları.
Au-Fe-As-Cu-Zn (S- Si)	Pirit ve arsenopirit içeren sülfürlü-kuvarslı damarlar
Cu-U-Ag-Au-NTE (S-Fe)	Hidrotermal yataklar; hematitik kompleksler

2.3 Altının Özellikleri

Altın sarı, çok parlak ve ağır bir metaldir. Yumuşaklığı sayesinde kolayca levha haline gelebilmektedir. 1 kg altın 2, 5 km uzunluğunda bir tel haline getirilebilir. Yüksek sıcaklıkta ergir ve soğuyunca kübik sistemde kristalleşir. Yüksek sıcaklıkdayanımı, asit ve bazlarla tepkime vermemesi, yüksek ısı iletkenliği gibi özellikleri geniş kullanım alanı bulmasını sağlamıştır.Yüksek saflıktan dolayı iyi bir reflektör malzemesidir, infrared ışınlarının % 99 'unu yansıtabilir. Bakır ve gümüşle yeşil altın şeklinde kullanılır [8, 10].

2.3.1 Fiziksel özellikler

Latince ismi 'Aurum ' olan altının simgesi Au'dur. Eski zamanlarda diğer metalleri altına dönüştürme çabaları, altının simyada baskın karakter olduğunu göstermektedir. Altın periyodik cetvelde geçiş elementleri bloğunda yer alıp, grubu 1B'dir. Altının atom numarası 79, atom ağırlığı 196.96 g/mol' dür. Yoğunluğu 19.32 g/cm^3 olan ağır bir metaldir. ^{197}Au, altının doğal olarak oluşan tek izotopu olup; ^{195}Au ise tıp alanında kullanılan, yarılanma süresi 183 gün olan bir başka izotopudur.Atom konfigürasyonu [Xe]. 4f^{14}. 5d^{10}. 6s^1 şeklindedir. Atomik yarıçapı 0.1439 nm'dir. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik olup, latis parametresi 0.40781 nm'dir.Modern teknoloji için altının fiziksel özellikleri ve alaşımları her yönüyle incelenmektedir [11]. Altının diğer fiziksel özellikleri Çizelge 2.2' de yer almaktadır.

Çizelge 2.2 : Altının fiziksel özellikleri [12].

Özellik	Değer	Birim
Ergime Sıcaklığı	1063	[°C]
Kaynama Sıcaklığı	2808	[°C]
Termal İletkenlik 0 °C	0.743	[cal/cm.°C]
Ergime Gizli Isısı	14.95	[cal/g]
Ergime Isısı	3.03	[kcal/g-atom]
Buharlaşma Isısı	81.8	[kcal/g-atom]
1.iyonlaşma Enerjisi	213	[kcal/g-mol]
1.iyonlaşma Potansiyeli	9.223	[eV]
İyonik Yarıçap (Au^{+1})	1.37	[Å]

Çizelge 2.2 (devam): Altının fiziksel özellikleri

Özellik	Değer	Birim
Termal Genleşme 0- 100 °C	14.16×10^{-6}	
Elektriksel Direnç 20 °C	2.44×10^{-6}	[Ω-cm]
Akma Dayanımı	500	[psi]
Poisson Oranı	0.42	
Young Modülü	11.2×10^{6}	[psi]
Sertlik (Vickers)	25	[kgf/mm^2]
Buhar Basıncı 1064 °C	0.002	[Pa]

2.3.2 Kimyasal özellikler

Altının sulu çözeltilerinin iki önemli noktası, altının kimyası ve matris çözeltisinin belirli özellikleridir. Asitlik, pH, ve oksidasyon potansiyeli, Eh, bu özelliklere örnek verilebilir. Denizlerde kayaların dağılması, depolanmış halojenürlerin çözünmesi ve suyun buharlaşması sonucu tuzluluk oranı artabilir. Tuzluluk oranının artması da suda çözünmüş altın miktarını arttırır. Asitlik derecesi, halojenür miktarı ve oksidasyon potansiyeli altının çözünürlüğünü etkileyen önemli faktörlerdir. Tiyo , halojenür ve organik kompleksler altının belirli kompleksleridir. Bu komplekslerin hangi kimyasal koşullar altında çözünebilir olduğu Çizelge 2.3 'te yer almaktadır [8].

Çizelge 2.3 : Altın kompleksleri [8].

Sistem türleri	Çözünme Şekli	Çözünme koşulları
$Au(OH)_2^-$	Alkalin koşullar altında altının oksidatif çözünmesi	pH > 8
$AuCl_2^-$/ $AuCl_4^-$	Altının oksidatif çözünmesi	Asidik / tuzlu ortam
$Au(HS)_2^-$	Süper gen değişikliği sırasında suyun buharlaştırılarak altının çözünmesi	Eh < 0.1 V pH 6-9 toplam sülfür > 0.01 M
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	Altının doğalında alkalin çözeltiler içerisinde dağılması	Zayıf asit/alkali ortam
$Au(CN)_2^-$	Siyanür etkisi	Siyanür miktarı ile orantılı olarak
Au- organik kök	Organik kök etkisi	Değişebilir

Altın, normal koşullar altında kuru veya nemli hava, oksijen, ozon, azot, hidrojen, flor, iyot, kükürt ve hidrojen sülfür ile reaksiyon vermemektedir.

Hidrohalojenik asit, nitrik asit, hidrojen peroksit ve kromik asit, serbest halojen gibi bir oksidanla birleştirildiğinde oluşan çözelti içerisinde altın çözünebilmektedir [13].

Altın, alkali metal fosfatlara, boratlara ve cüruflaştırıcı ajan olarak kullanılan, altın içerisindeki empüriteleri gidermeye yarayan mineral asitlerin alkali metal tuzlarına karşı inerttir. Altın kuru klorin ile 250 °C' de maximum, 475°C' de minimum reaktivite gösterir. 475°C' den sonra sıcaklık, ergime noktası sıcaklığının üzerine ulaştığında reaktivite tekrar artar [11].

2.4 Altının Kullanım Alanları

Altının benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birleşimi, uzun vadeli performansı ve güvenilirliği onu günlük binlerce uygulamanın kıymetlisi haline dönüştürmektedir. Altın tıpta, endüstride ve elektiriksel uygulamalarda çok önemli bir metal olmakla beraber bütünüyle geri dönüştürülebilirdir. Altın elektrolitik kaplama, granülasyon, basma ve ince levha yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda fiyatı düşürmek ve daha sert malzemer üretmek için çokça kullanılmaktadır. Altının en popüler olduğu alanlardan bazıları elektronik uygulamalar, savunma sanayi ve uzay çalışmalarıdır.Yüksek korozyon dayanımı ve elektriksel iletkenliği nedeni ile bağlantı ve baskılı devre elemanlarında, yarı iletkenlerde, anahtarlarda birçok elektronik ürünlerde önemli bir yer tutmaktadır [8].

Transistör üretim teknolojisinde; altın- kalay (% 25 Sn), altın-silisyum (% 30 Si), altın-germanyum (% 26 Ge) alaşımları kullanılmaktadır. Bu alaşımlar düşük ergime noktası, yüksek korozyon dayanımı, iyi ısı ve elektrik iletkenliği olan sert alaşımlardır. % 50-70 altın içeren altın-platin alaşımları yapay fiber üretiminde kullanılmaktadır. Güçlü mineral asitlere dayanıklı malzeme seçiminde sadece altın yerine altın-gümüş-paladyum alaşımları tercih edilmektedir. Altının teknik ve dekoratif özelliklerinden faydalanılarak seramik, cam, plastik ve metal malzemeler altınla kaplanmaktadır. Amonyağın nitrik aside oksitlenmesi sırasında, platin buharlarını tutmak için de altın ya da altın-platin alaşımı kullanılır. Platin gurubu ya da gümüş esaslı katalistlere ek olarak altın kullanılmaktadır. Altın otomotiv sektöründe katalitik konvertörler içerisinde zehirli emisyon değerlerini azaltmak için de kullanılmaktadır [11].

Altının tıp ve dişçilik için kullanımı binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Altının ağız içerisindeki yüksek kararlılığı insanları, diğer sorunların çözümü için de arayışa sürüklemiştir. Avrupa'nın en popüler rahatsızlığı olan frengi, deri ülseri ve kızamık tedavisinde de kullanılmıştır. Günümüzün en popüler çalışmaları arasında ise; nano altın üretimi yapılarak, kanser ve HIV/AIDS tedavi yöntemleri için araştırmalar yer almaktadır. Altın için sektörel talep oranı; % 82.5 mücevherat, % 13 endüstriyel ve % 4.5'i yatırım amaçlı olmak üzere üç başlık altında belirlenmiştir [14].

2.5 Türkiye' de Altın Sektörü

Osmanlı Devleti'nin kurulmasıyla Anadolu ve Balkanlar'daki altın madenlerinde yoğun çalışmalar başlamıştır. Altın ve gümüşün objelerde kullanılması ile metal işçiliğinde büyük bir yükseliş yaşanmıştır.Altınlama denilen metodla gümüşten sonra bakır da altınla kaplanmış ve bu malzemeye tombak adı verilmiştir. Altının sikke olarak kullanımı Anadolu Selçuklu Devleti zamanına denk gelmektedir. Savaş zamanları bu güçlerin toplumun güvenini kaybetmesi ile uzun zaman altın sikke basılmamış, ihtiyaç yabancı kaynaklar sayesinde karşılanmıştır. Osmanlılar 1477-1478 yılları arasında altın sikke basmıştır. Dünyanın önemli hazinelerinden biri olan Hazine-i Humayun 'da gümüş, değerli taşlardan yapılmış objelerin yanı sıra altın sikke de yerini almıştır [4].

Osmanlı Devlet'i Kapalıçarşı'yı ticaret merkezi haline dönüştürmüştür. Zanaatkarlara ve tüccarlara ev sahipliği yapan Kapalıçarşı devletin değişen politikalarından payına düşeni almıştır. Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası 1960 yıllında döviz ve dış ticareti yasal koruma altına almıştır. 1962 yılında kaçakçılığa karşı çıkardığı 'Türkiye Parası Kıymetini Koruma' kanunu ile olmayan kaçakçılığı arttırmış ve meşrulaştırmıştır. Bu dönemde 80 ton altının yasal olmayan yollardan ithal edildiğinden bahsedilmektedir. 1970 yılının sonuna doğru yaşanan kriz nedeniyle Merkez Bankası sanayinin döviz ihtiyacını karşılayamadığından İstanbul Tahtakale'de kurulan serbest altın ve döviz piyasalarından döviz transferleri gerçekleştirmiş, yasal olmayan bu piyasa sayesinde ülke üretime devam edebilmiştir [15].

Liberalizm; serbest piyasa kurallarının tüm piyasalarda egemen olması ile ülkede rüzgarını estirmeye başlamıştır. Dünyada döviz kurlarının serbestleşmesi altın

ticaretinin de serbestleşmesini zorunlu kılmış ve nihayetinde dünyayı örnek alan ülkemizde de durum böyle ilerlemiştir.

1984 yılında Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankasına altını ithal etme ve altının piyasa fiyatlarının Türk Lirası bazında belirlenmesi yetkisi verilmiş ve böylece altın için ilk kez resmi piyasa oluşmuştur. Tüm bu koruma metodlarına rağmen ülkeye yasadışı yollarla altın girişi engellenemiştir. 1995 yılında kurulan İstanbul Altın Borsası ile altın piyasası tek tekelde toplanmış ve gayri resmi altın piyasaları da kurumsallaşmıştır [15, 16].

2001 yılından itibaren ülkede, madenlerden çıkarılan altın miktarı sürekli artmakta, 2009 yılında 15-16 ton altın üretildiği tahmin edilmektedir. Türkiye2008 yılında Dünya hurda altın arzının % 16 'sını talep ederek ilk sıraya yerleşmiştir. 2009 yılında ise bu arz 150 ton olarak rakamlaşmıştır [15].

Türkiye dünya ülkeleri arasında altının mücevherat olarak üretilmesindeüçüncü sırada, mücevherat tüketiminde ise dördüncü sırada bulunmaktadır. Sektörün belirleyicisi kapalıçarşı olup, son yıllarda başka merkezlerde oluşmaya başlamıştır.450-500 ton civarında işleme kapasitesi olmasına rağmen düşük kapasitede çalışmaktadır. Sektörün aktif bileşenleri olan işçilerin sayısı 250.000 olup, 6500 adet kuyumcu atölyesi 45.000 dolaylarında kuyumcu dükkanında istihdam etmektedirler [4].

2.6 Altın İçeren Kaynaklar

Altının ana kaynağı olan cevherler ve atıkları oluşturan kaynaklara bağlı olarak birincil ve ikincil kaynaklar olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

2.6.1 Birincil kaynaklar

Serbest öğütme, kompleks ve refrakter cevherler altının ana kaynaklarıdır. Bu cevherler, içerisinde altının yanı sıra birçok metali barındırmaktadır. Her bir metalin ayrıştırılması için zorlu proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Serbest altın içeren cevherler için zenginleştirme metodları ya da siyanür liçi uygulanarak altın, cevher içerisinden alınabilir. Komplex cevherler yüksek siyanür ve oksijen gerektiren cevherlerdir. Refrakter cevherlerde altın çok küçük taneler halinde olduğundan, bu cevherlere alkali liç işlemini kolaylaştıran kavurma, oksijenli ortamda basınç liçi ve

bakteri liçi gibi ön işlemler uygulanmaktadır [9]. Bakır rafinasyonundan elde edilen anot çamuru, kurşun rafinasyonundan elde edilen zengin köpük ve gümüş rafinasyon elektrolizinden gelen anot çamuru da birincil altın kaynakları arasındadır [7].

2.6.2 İkincil kaynaklar

Altının kullanım alanlarının oluşturduğu atık durumundaki kaynaklardır. Metalik ve metalik olmayan atıklar olarak iki kısma ayrılmaktadır. Nakit ihtiyacı sonunda satılan altın mücevherler, mekanik özellikleri arttırılmış endüstriyel alaşımlar, dişçilik alaşımları, baskılı devre ve bağlantı elemanları, transistörler, katalitik konvertörler , kuyumculukta üretim aşamalarında kullanılan koçan ve yolluklar, saat kayışları, gözlük çerçeveleri metalik ikincil kaynaklar arasında yer almaktadır [7].

Metalik olmayan kaynaklar sınıfında ise değerli metal içeren kompleks yapıdaki tozlar, cüruflar ve ramatlar yer almaktadır. Ramatlar kuyumculukta üretim aşamasının parça birleştirme, temizleme ve bitirme kademelerinde kesme, doldurma, öğütme, perdahlama, mekanik ve elektrokimyasal parlatma işlemleri sırasında meydana gelmektedir. Oluşan ramatlar değişik türde olup el yıkama suyu ramatları, cila ramatları ve yer ramatları olarak sınıflandırılmaktadır. El yıkama suyu ramatları toplam atığın % 40.7 sini oluşturup % 2.89 oranında altın içermektedir. Cila ramatı parlatma işlemi sırasında vakum etkisiyle torbalarda toplanan, toplam atığın % 26 lık kısmı olup % 5.34 oranında altın içermektedir. Elektrik süpürgeleri torbaları içerisinde biriken yer ramatları, % 1.20 altın barındıran, toplam atığın % 30 luk kısmıdır [17]. Hurda ve atıkların altın içeriği Çizelge 2.4'te yer almaktadır.

Çizelge 2.4 : Hurda ve atıkların altın içeriği [18].

Malzemeler	Altın içeriği [%]
Eski hurdalar	39-73
Tezgah hurdaları	19-52
Lavabo çamurları	6-8
Halılar ve ahşap yer döşemeleri	0.1-9
Eski potalar	0.8-5
Cila ve yer ramatları	0.5-5
Saat kayışları ve altın kaplı hurdalar	0.25-5
Zımpara kağıdı, yer çöpleri, fırçalar	0.1-4

2.6.2.1. Düşük kaliteli ikincil kaynaklar ve cila ramatının içeriği

Parlatma cihazı tozları, yerdeki atıklar, lavabo çamurları, fırçalar, atölye halıları, elbiseler, eldivenler, vakum torbaları ve filtreleri çöp olarak nitelendirilen, düşük kaliteli ikincil kaynaklardır. Parlatma cihazı tozları yani cila ramatları bu atıklar içerisinde altın içeriği en yüksek olan atıktır. Yapılan çalışmalarda cila ramatlarının altın içeriğinin % 2-5 arasında değiştiği kaydedilmiştir [19, 20].

Takıların ve mücevherlerin yüzeylerindeki pürüz, dalgalılık ve çiziklerin giderilmesi için perdah tozu, fırça ve tekerleklerinde yardımıyla parlatma işlemi yapılmaktadır. Şekil 2.1' de parlatma işleminin gerçekleştirildiği vakumlu cila makinası yer almaktadır. Makinanın tekerleklerine kimyasal içeriği aluminyum, potasyum ve sodyum silikat kompleksi olan ponza taşı sürülmektedir. Aşınma sırasında meydana gelen malzeme kaybını azaltmak için vakum motoru, parlatma işlemi sırasında çalışmakta ve mikrometretrik kıymetli metal zerrecikleri, fırçaların arasındaki deliklerden emilmektedir. Cila motorunun içindeki torbalarda biriken bu atık cila ramatı olarak adlandırılmakta ve bu tezin de çalışma konusunu oluşturmaktadır [21].

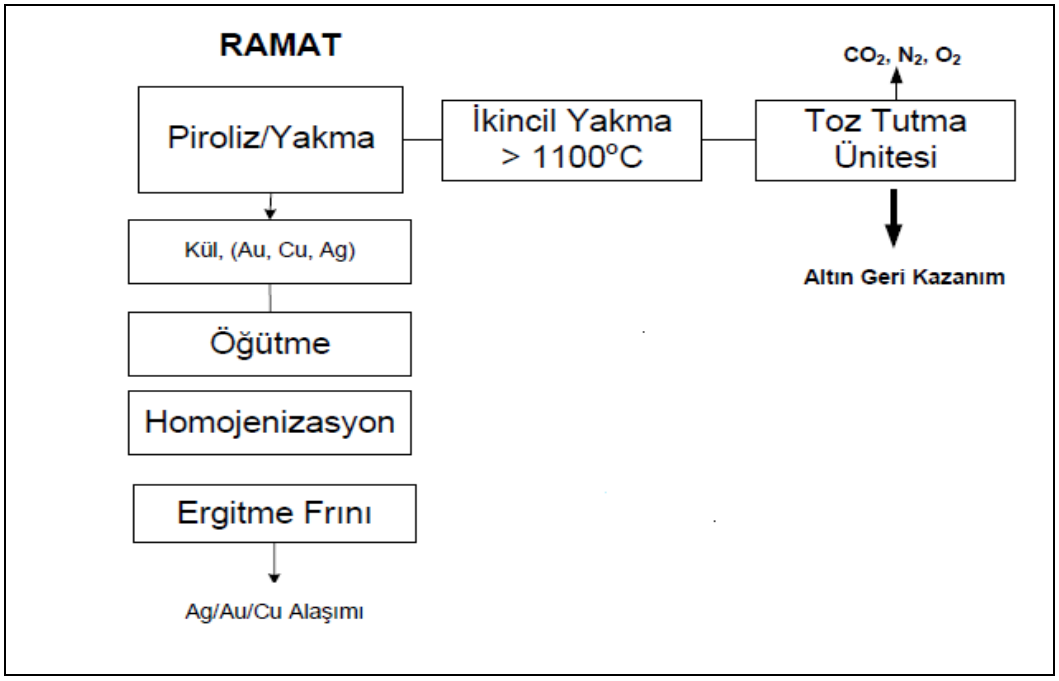


Şekil 2.1 : Vakumlu cila makinası.

Cila ramatları içerisinde tırnak, şişe, yemek atıkları, kağıt, fırça kılları, sigara izmariti gibi envai çeşit atık bulunmaktadır. Vakum motorunun emme gücü ile etrafta bulunan birçok atık torbalara giderek ramat içeriğini karmaşıklaştırmaktadır. Bu kompleks yapı içerisindeki altın miktarını tayin etmek mümkün olmamaktadır. Kabarık ve pis görünen bu numune yanabilirdir.

2.6.2.2. Cila ramatının rafinasyonu

Cila ramatları homojenleştirilemediğinden içerisindeki altın miktarının belirlenmesinin mümkün olmadığı yazılsa da rafineri kullandığı altın miktarını bildiğinden kütle denkliğinden fireyi saptayabilmektedir. Buna bağlı olarak da bu çöpleri başka rafinerilere satabilmektedir. Cila ramatları için geleneksel rafinasyon işlemi; çöplerin yakılması, öğütme ve eleme, küllerin flaks katılarak ergitilip curuftan ayırılması şeklindedir [22]. Prosesin akım şeması Şekil 2.2 de yer almaktadır.



Şekil 2.2 : Cila ramatlarından altın geri kazanım prosesi.

Cila ramatlarının içerisindeki altının minimum % 97 oranında geri kazanılması gerekmektedir. İlk adım cila ramatlarının kontrollü bir şekilde yakılmasıdır. Numune hacmi başlangıç hacminin % 10' u, kütle ise % 40 'ı kadar azalmaktadır. Yakma sırasında metal tozlarının alevlerle beraber bacaya taşınmaması için yakmanın oldukça yavaş yapılması gerekmektedir. Yavaş ya da hızlı yakma, sisteme verilen

havaya bağlı olarak değişmektedir. Isının numune içerisinde homojen olarak dağılması için numunenin karıştırılması gerekmektedir. Karıştırma sırasında oluşacak duman bulutlarının içerisinde altın taşıyabilme ihtimali olduğundan bu işlem hızlıca yapılmalı ya da bu risklerden kaçınmak için fırına otomatik karıştırıcılar entegre edilmelidir. Yakmanın yapılacağı fırınlar dizayn edilirken tozlaşmanın engellenebileceği sistemler seçilebilir ve sisteme toz tutucu filtreler dahil edilebilir. Yakma işleminden sonra oluşan küller yine tozlaşma ihtimali olduğundan dikkatlice bir kaba alınır ve magnetik ayırıcılarla içerisindeki demir parçaları uzaklaştırılır. Süreç homojenleştrime işlemleriyle devam eder ve kül içerisindeki altın miktarı belirlenir son olarak da pirometalurjik yöntemlerle altın geri kazanılır [22, 23].

Toz formundaki cila ramatlarına ön işlem uygulamadan altını geri kazanmak mümkün değildir. Ramat içerisindeki organik bileşenleri elimine etmek için yapılan yakma işlemi ön işlemlerin en kritik olanıdır. Yakma metodunda oluşan gazın hacmi çok büyük olduğundan taşınan metal parçaçıkların miktarı artmakta ve altın geri kazanım oranı düşmektedir.

Tez kapsamı içerisinde; geri kazanım oranını azaltan bu tozlaşmayı engellemek için yakmaya alternatif metodların geliştirilmesi ya da mevcut metodların bu sisteme uygulanabilmesi hedeflenmektedir.

2.7 Katı Atıklar İçin Uygun Termal Teknolojiler

İkincil altın kaynaklarından olan cila ramatının toz formunda olması ve çöp olarak nitelendirilmesi günümüz teknolojisinde kullanılan katı atık bertaraf yöntemlerinin incelenmesi gerektiğini düşündürmüştür. Bu hipotez kapsamında ileri termal teknojiler çevresel ve mali sonuçları değerlendirilerek incelenmiştir. Katı atık geri kazanımında kullanılan termokimyasal yöntemler:

1. Yakma
2. Gazlaştırma
3. Piroliz

şeklinde sınıflandırılmıştır. Bu yöntemler incelenirken enerji geri kazanım verimi, çevresel etkileri ve gelişen teknolojiye adaptasyon kabiliyetleri göz önünde bulundurulmuştur.

2.7.1 Yakma

Toplumların gelişmesi ve nüfusun artmasıyla tüketim hızı da artmış bu da beraberinde atık miktarını çoğaltmış ve insanlığın atık sorunu için çözüm arayışları içerisine girmesine neden olmuştur. 19.yyda Sanayi Devrimi' nin de gerçekleşmesiyle atık hacmi, değişen içeriği ile beraber giderek artmıştır. Çizelge 2.5'de Birleşik Krallık'ın zamanla değişen atık içeriğinin değerleri yer almaktadır [24].

Atık sorunu için kullanılan ilk yöntem yakmadır. Yakma 850° C ve üzeri sıcaklıklarda hava veya oksijen varlığında atıkların CO_2 ve H_2O' ya parçalanmasıdır. NO, CO ve bazı hidrokarbonlar da yakma sonucundaoluşan ve istenmeyen ürünlerdir. Yakma işlemi sonunda atığın % 30'luk kısmı olan taban külü metal, taş gibi yanmayan ürünleri barındırmaktadır [25, 26].

Çizelge 2.5 : Yıllara göre değişen atık içeriği [%] [24].

Atık Kategorisi	**1935**	**1963**	**1968**	**1974**	**1978**	**1980**	**1986**	**1988**
Plastik			1	2.9	5.7	7	6	7.5
Kağıt	14	23	37	26.8	25.2	29	33	25
Çürüyebilen	14	14	18	21.3	28.3	25	20	22.8
Cam	4	8	9	8.5	7.2	8	8	13.4
Metal	3	9	8	9.5	11.8	10	9	3.5
Toz/cüruf	57	39	22	19.8	13.9	14	10	13.4
Tekstil	2	3	2	3.5	2	3	4	7.6
Diğer	5	4	3	6.9	5.9	4	10	5.8

Stokiometrik olarak atığın yanması genellikle;

$$C_aH_b + (a+b/4)\ O_2 \rightarrow aCO_2 + 1/2b\ H_2O + \text{ısı} \qquad \textbf{(2.1)}$$

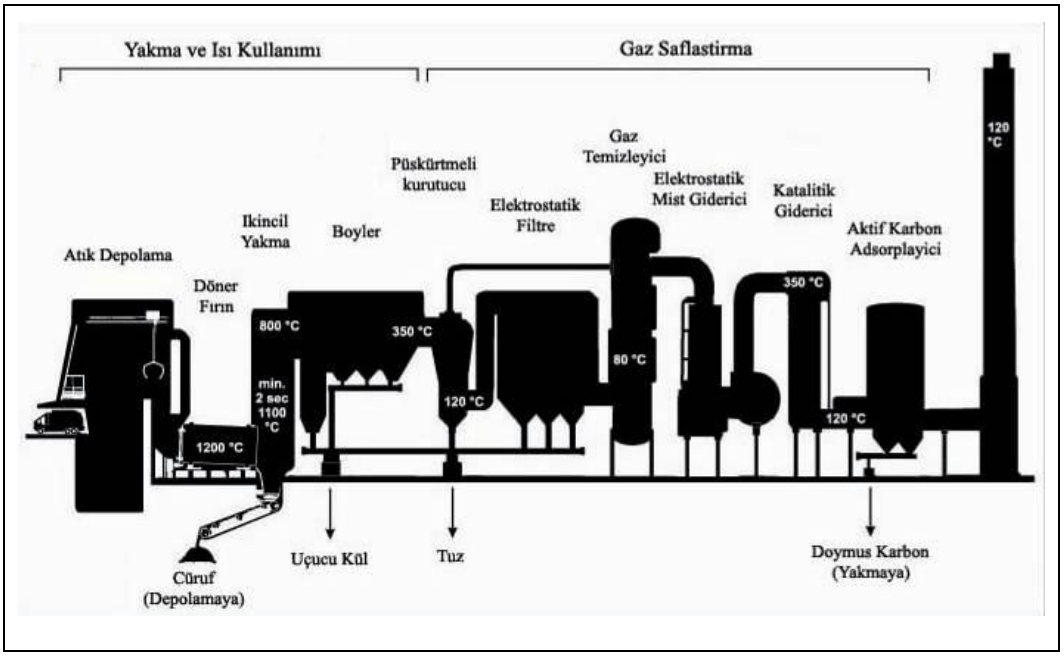
reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Organik komponent içerisinde N, Cl, F gibi oksijenin afinetisinin yüksek olduğu elementler olduğunda ise;

$$C_aH_bO_cCl_d + (a+ (b-d)/4 – c/2)\ O_2 \rightarrow aCO_2 + dHCl + (b/2-d)\ H_2O + ısı \quad \textbf{(2.2)}$$

reaksiyonu meydana gelmektedir.

Bu reaksiyonlar gerçekleşirken sistemde meydana gelen kütlenin kuruması, ısınması ve parçalanması sonucu; kondense edilebilen ve edilemeyen uçucu bileşenler ve katran oluşmaktadır. Kondense edilen bileşenler; naftalin, florin, benzopirin ve diğer poliaromatik hidrokarbonlardır (PAH). Yakma sistemlerinde büyük gaz hacimleri oluştuğundan SO_2, NO_x, HCl, UOB, ağır metal, dioksin, furan ve uçucu partikül emisyonlarının minimize edilmesi gerekmektedir [27]. Klasik bir yakma tesisinin üniteleri Şekil 2.3' de yer almaktadır.

Yakma sistemlerinin verimli ve maliyetinin düşük olması için büyük kütlelerle çalışılması gerekmektedir. Döner ve tambur fırın kullanıldığında kütlenin ön işlemlere tabi tutulması gerekir ki bu da maliyeti arttırır.Kontrollü yanma gerçekleşmediğinden artan gaz hacmi ile baca gazı arıtma sistemi özelliklerinin iyileştirilmesi gerektiğinden sistemin maliyeti de artmaktadır. Bu dezavantajlar sistemin sürdürülebilir olmadığını kanıtladığından yöntem terkedilmektedir [25, 26].



Şekil 2.3 : Yakma tesisi üniteleri [28].

2.7.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma 2. Dünya Savaşı'dan önce ve savaş sırasında kullanılan oldukça eski bir teknolojidir. 2. Dünya Savaşı sonrası sıvı yakıtın kolaylıkla bulunabilmesinden

dolayı cazibesi azalmış olsa da günümüzün artan yakıt fiyatları ile yeniden önemli termal teknojilerden biri olmuştur.

Gazlaştırma gazlaştırıcı ajan yardımıyla atıkları gaz ürünlere dönüştüren termokimyasal yöntemdir. Oluşan gaz CO, CH_4, H_2 ve diğer inert gazları içermektedir. Sisteme verilen oksijen oranı stokiometrik oksijenin altında bir değerdir. Gazlaştırma metodunun uygulanacağı malzemenin nem içeriğinin % 5-35 arasında olması gerekmektedir. Numunenin karbon miktarı, nem içeriği, şekli, boyutu ve yüzey özellikleri gazlaştırma verimine etki etmektedir.

Gazlaştırma prosesi ; kurutma, piroliz, oksidasyon ve redüksiyon aşamalarından meydana gelmektedir.

- Kurutma; % 5-35 nem içerikli numunede suyun buhara dönüştürüldüğü, herhangi bir parçalanmanın meydana gelmediği aşamadır.
- Piroliz; oksijensiz ortamda düşük ısıl değerli gaz ürünlerinin oluştuğu aşamadır. Kondense edilebilir hidrokarbonların oluştuğu düşük sıcaklıklı bu zonda gazlaştırıcı tipinin bir etkisi yoktur.
- Oksidasyon; 700-1000°C sıcaklıklarında oksijenin yanı sıra su buharı ve inert gazların da katkısıyla heterojen reaksiyonların meydana geldiği aşamadır. Oksijen miktarı stokiometrik oranın altındadır.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad + 406 \text{ MJ/kmol} \qquad \textbf{(2.3)}$$

- Redüksiyon; oksijensiz ortamda, yüksek sıcaklıkta kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği aşamadır [29].

Çizelge 2.6'da gazlaştırma prosesinde meydana gelen reaksiyonlar yer almaktadır. Direkt oksidasyonda meydana gelen oksidasyon reaksiyonları, sistemin sıcaklığını yükseltmek için enerji sağlarlar. İndirekt gazlaştırmada ise harici enerji kaynağı kullanılmakta ve genellikle gaz ürünün içeriğinin hidrojen yönünden zengin olması istenildiğinde uygulanmaktadır. Gazlaştırma sistemi genel olarak ; yanabilir gaz oluşturan bir gazlaştırıcı, gaz ürün içerisindeki zararlı bileşikleri uzaklaştırmak için kullanılan gaz temizleme ünitesi ve enerji geri dönüşüm sistemlerinden meydana gelmektedir [30].

Çizelge 2.6 : Gazlaştırma reaksiyonları [29].

Reaksiyon	**Bileşenleri**	**Isıl Değeri**
Boudouard	$CO_2 + C \rightarrow 2CO$	-172.6 [MJ/kmol]
Su gazı	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	-134.4 [MJ/kmol]
Su oluşumu	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	+ 41.2 [MJ/kmol]
Metan üretimi	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	+ 75 [MJ/kmol]
Hidrojen üretimi	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	-

Çizelge 2.7' de gazlaştırma prosesleri yer almaktadır.

Çizelge 2.7 : Gazlaştırma prosesleri [30].

Proses	**Gazlaştırıcı Ajan**	**Isıtma Değeri**
Direkt gazlaştırma	Hava	4-7 [MJ/kmol]
Kısıtlı oksijenle gazlaştırma	Oksijen	10-12 [MJ/kmol]
İndirekt gazlaştırma	Buhar	15-20 [MJ/kmol]

Gazlaştırma işlemi için sabit ve akışkan yataklı fırınlar kullanılmaktadır. Akışkan yataklı fırında süpürücü sıcak gaz, fırın yatağı içerisinden geçirilerek, iyi bir karıştırma ve efektiv ısı aktarımı gerçekleştirilir. Sabit yataklı fırınlar başlığı altında birçok fırın düşünülebilir. Genel olarak süpürücü sıcak gaz, ızagara üzerindeki numuneden geçirilir ve numune ısınarak parçalanır. Gazlaştırma metodunda kısıtlı oksijen kullanılması oluşan baca gazının yakmaya göre daha düşük hacimli olmasını sağlamakta ve NO_x, SO_2 gibi kirleticilerin salınım miktarını azaltmaktadır [25, 26].

2.7.3 Piroliz

Piroliz kütlenin, oksijensiz ortamda ısı yardımıyla termal bozunmaya uğramasıdır. Biyokütleye uygulandığında kullanılabilir katı, sıvı ve gaz ürün oluşturmaktadır. 1950'lerden önce odunun pirolizi gerçekleştirildiğinde 200 tane kimyasal bileşen tanımlanmıştır. 20.yy başlarında petrokimyasal devri açılmadan önce piroliz, biyokütleden çözücü, kimyasal ve yakıt üretimi için kullanılmıştır. Biyokütle tanımının içerisine fosil kaynaklarında yerleştirilmesiyle, fosil kaynakların tüketimi hızlanmış ve küresel ısınma, doğal kaynakların yok olması, enerji ve madde ihtiyacının karşılanamaması gibi sorunlara neden olmuştur .

Piroliz kütlenin karbonca zengin katı, sıvı ve gaz ürüne dönüştüğü termo-kimyasal bozunma olayıdır. Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen piroliz yanı sıra nitrojen ve

hidrojen atmosferinde de yapılmaktadır. Kütlenin pirolizi 350-550° sıcaklıklarından başlayarak700°C' ye kadar uzanmaktadır. Reaksiyon koşullarının değiştirilmesiyle farklı nitelikte ürünler elde edilmektedir. Gazlaştırmanın kontrollü oksijen kullanılarak gerçekleştirilmesi piroliz ile aralarında bir fark yaratmıştır. Yakma ve gazlaştırma prosesleri ekzotermik, piroliz ise endotermik bir prosestir. Termal bozunmanın oksitleyici bi ajan olmadan gerçekleşemiyeceğini düşünenler pirolizin bağımsız bir yöntem olmadığını; yakma ve gazlaştırma proseslerinin ilk aşaması olduğunu ifade etmektedirler [31].

Karbonlaştırma olarak da adlandırılan piroliz günümüzde yağ ürünleri söz konusu olduğunda başvurulan yöntemdir. Piroliz prosesinde;

- Ortam sıcaklığını yükseltmek için ısı kaynağından ısı aktarımı,
- Yüksek sıcaklıkta birincil piroliz reaksiyonlarının uçucu bileşenler ve kül oluşturması,
- Pirolize uğramamış katı ile uçucu bileşenler arasında ısı transferinin gerçekleşmesi,
- Soğuk kısımlarda uçucu bileşenlerin bir kısmının kondense olarak ikincil reaksiyonları oluşturması
- Otokatalitik ikincil reaksiyonların birincil reaksiyonlara müdahale etmesi
- Termal parçalanma sonucu su gazı reaksiyonlarının ve radikal parçalanmaların gerçekleşmesi

olayları meydana gelmektedir [32].

Kütle bozunmasının ilk aşaması 100-200 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşen; suyun buharlaştığı, bağların kırıldığı, serbest radikallerin oluştuğu, karbonil, karboksil ve hidroperoksitlerin yer aldığı aşamadır. İkinci aşama pirolizin tam anlamıyla gerçekleştği, ana ürünlerin oluştuğu aşama olup, üçüncü aşama ise katı ürünün karbonca zenginleştiği aşamadır. Kütlenin termal bozunma sıcaklıkları Çizelge 2.8'de yer almaktadır [33].

Piroliz reaksiyon koşulları düşünüldüğünde; klasik, hızlı ve flash piroliz olarak sınıflandırlmaktadır. Çizelge 2.9' da piroliz uygulamalarının parametreleri yer almaktadır. Klasik piroliz, hızlı ve flash pirolizin yüksek sıcaklık, kısa kalma süresi

gibi avantajlarından dolayı pek tercih edilmemektedir.Klasik piroliz düşük ısıtma hızıyla yapıldığından katı, sıvı ve gaz ürünün nitelikleri değişir. Bu proses katı ürün odaklı çalışıldığında tercih edilir. Hızlı piroliz sıvı ve gaz ürün odaklı çalışıldığında önerilmektedir [34].

Çizelge 2.8 : Termal bozunma sıcaklıkları [33].

Sıcaklık	Termik Olay
100-120°C	Mutlak kuruma
120-200°C	Bünye sularının ayrışması, oksitlerin ve sülfürlerin parçalanması
250°C	Polimerlerin bozunması
340°C	Alifatik bileşiklerin bağlarının kopması, metan ve hidrokarbonların oluşması
380°C	Karbonlaşma ve zenginleşme aşaması
400°C	C-O ve C-N bağlarının parçalanması
400-420°C	Bütün maddelerin piroliz yağına ve katrana dönüşmesi
600°C	Bütün maddelerin ısıya dayanımlı maddelere kranklaşması
>600°C	Aromatların ve etilenlerin oluşması

Çizelge 2.9 : Piroliz proseslerinin reaksiyon parametreleri [34].

	Klasik Piroliz	Hızlı Piroliz	Flash Piroliz
Sıcaklık [K]	550-950	850-1250	1050-1300
Isıtma hızı [K/s]	0.1-1	10-200	> 1000
Partikül boyutu [mm]	5-50	< 1	< 0.2
Katının kalma süresi [sn]	450-550	0.5-10	< 0.5

Hızlı piroliz yapmanın koşulları:

- yüksek ısıtma ve ısı transfer hızının sağlanması;
- sıcaklığın 500°C civarında sabit tutulması;
- piroliz gazının biyo-yağ oluşturabilmesi için hızlıca soğutulmasıdır.

Hızlı piroliz sistemi tasarımındaki kritik parametreler:

- ön işlem parametreleri; kütlenin kurutulması, partikül boyutu, yıkama;
- reaktör parametreleri; şekli, ısı kaynağı, ısı transferi, ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı

- ürün iyileştirme parametreleri; gazın kalma süresi, ikincil parçalanmalar, külün ve karbonun ayrılması, sıvı bileşimidir [35].

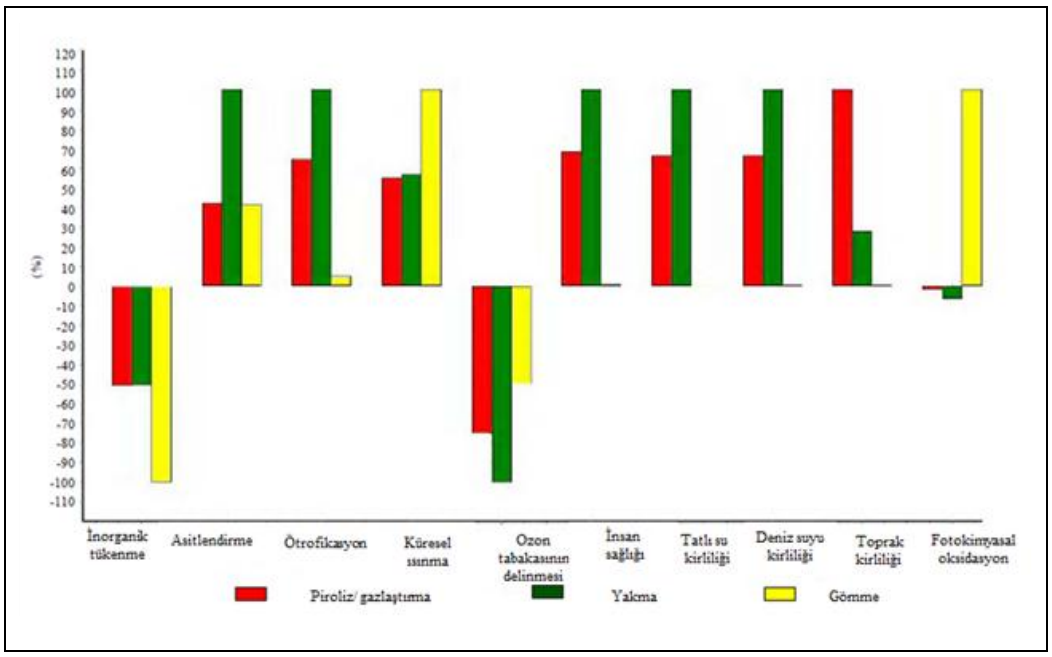
Piroliz prosesesi diğer termal yöntemlere göre % 85 verimle yüksek kalorifik değerde gaz üretmektedir. Yakma ve gazlaştırma ile kıyaslandığında daha düşük hacimli gaz ürettiğinden arıtma sistemi bu iki yönteme göre daha küçük ve ucuzdur. Singaz enerji sistemlerine gönderilmeden önce temizlendiğinden havaya salımlardaki kirlilik oranı oldukça düşüktür. Sistem modüler olup yan ürünleri stabilizasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır [26].

2.8 Termal Teknolojilerin Kritik Parametreler Açısından Değerlendirilmesi

Yakma, gazlaştırma ve piroliz sistemlerinin çalışma prosesi olarak belirlenmesinde performans, çevresel etkinlik ve maliyet gibi parametrelerin incelenmesi gerekmektedir. Örneğin; yakma her türlü katı atığa uygulanabilmekteyken, gazlaştırma ve piroliz, nem oranı % 35' den fazla olan kütlelerde kullanılamamaktadır.

Yakma fırınları buhar türbinleri ile kombine edildiğinde % 14-27 verimle elektrik üretilmekteyken, gazlaştırma ve piroliz sonucu oluşan singazın gaz motorları veya türbinlerinde yakılması ile % 30 verimle elektrik üretilebilmektedir. Pirolizde katı ürün, enerjinin bir kısmını içinde hapsettiğinden pek çok kömüre göre yüksek kalorifik değerdedir. Piroliz prosesinde gaz ürün içerisinde buhar formunda yağ bulundurmakta ve bu yağ kondense edildiğinde petrole eş değer olan biyo yakıt elde edilmektedir [26].

Şekil 2.4'te termal ileri teknolojilerin çevre ve insan üzerindeki etkilerinin değerleri yer almaktadır. Yakmanın, asitlendirme, ötrafikasyon, küresel ısınma, insan sağlığı gibi faktörler açısından piroliz ve gazlaştırmaya göre daha zararlı olduğu belirlenmiştir. Kütlenin bozunması sırasında oluşan birincil kirlilikler; vanadyum, selenyum, nikel ve bakır iyonları, ikincil kirlilikler ise; sızıntı suyu, hidrojen florür, karbondioksit, karbonmonoksit gibi atmosfere salınan gazlardır. Civa, nikel, kadmiyum ve hidrojen toprak kirliliğine neden olan bileşenlerdir. Karbon gazları ise küresel ısınmaya neden olan ana kaynaklardır [36].



Şekil 2.4 : Termal teknolojilerin etki değerleri [36].

Yakma metodunda ön iyileştirme işlemleri uygulanmadığından büyük hacimli ve tehlikeli gaz çıkışları olmaktadır. Örneğin; formaldehit ve melamin formaldehit reçinelerini içeren kütle yakıldığında NO_x, PVC kaplamaları yakıldığında ise HCl gibi uçucu bileşenin poliklorürlenmeye uğramasıyla poliklorürlüdibenzo-p-dioksin (PCDD) ve furanların (PCDF) ve polisiklik aromatik bileşiklerin (PAH) oluşmasına engel olunamamaktadır. PAH'lar büyük ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlar olup tam yanmanın gerçekleşmediği durumlarda oluşmaktadırlar. 700°C' den yüksek sıcaklıklarda ikincil reaksiyonlar sonucu oluşan PAH'ların miktarı hızlı piroliz sistemleriyle azaltılmaktadır. Yakma metodu kullandığında, yüksek sıcaklıktan dolayı oluşan PAH'ların miktarının fazla olmasının yanı sıra mutojenik aktivitesinin de yüksek olduğu gözlenmiştir [37]. Çizelge 2.10' da termal yöntemlerin emisyon değerleri yer almaktadır.

Yakmanın neden olduğu kontrolsüz alevler piroliz sisteminde mevcut olmadığından numune içerisindeki değerli metallerin uçma oranın azalacağı düşünülmektedir ; çünkü piroliz sisteminde daha düşük hacimli gaz oluşmakta ve bu hacmin metal taşıma kapasitesi azalmaktadır. Ayrıca, NO_x ve SO_2 emisyon değerlerinin piroliz sisteminde daha az olması, pirolizi çevre dostu yapmaktadır. Sistemin bu avantajları numune için kullanılabilir uygun termal metod olduğunu düşündürmüştür.

Çizelge 2.10 : Termal yöntemlerin emisyon değerleri [36].

Madde	**Piroliz/ Gazlaştırma [mg/t]**	**Yakma [mg/t]**
NO_x	780	1600
Partikül	12	38
SO_2	52	42
HCl	32	58
HF	0.34	1
UOB	11	8
Dioksin/furan	$4, 8x10^{-8}$	$4x10^{-7}$
Civa	0.069	0.05

2.9 Piroliz Prosesi İçin Uygun Isıtma Sisteminin Belirlenmesi

Piroliz katı atıkların iyileştirilmesi ve enerji taşıyan ürünlere dönüştürülmesi için geliştirilmiş bir yöntemdir. Piroliz prosesinde kullanılan akışkan yataklı, döner, ergitme, kavurma, tübüler ve sabit yataklı reaktörler geleneksel ısıtma sistemleri olan elektirik ya da gaz ısıtıcılarla ısıtılmaktadır. Bu tip reaktörlerde termal enerji başka bir kaynaktan sağlanarak, reaktörün bütün parçalarını ve içerdeki havayı da ısıtmaktadır. Enerjinin hedeflendiği nokta numune olmadığından enerji verimli kullanılamamakta ve büyük enerji kayıpları yaşanmaktadır. Bu klasik ısıtma sistemleri piroliz için kullanıldığında yakmaya göre birçok avantaj sağlasa da termal iletkenlik katsayısı düşük olan atıklar için sorun teşkil etmektedir. Düşük ısıtma hızlarında tepkime süresi uzamakta, fırın içindeki heterojen ısı dağılımı ikincil reaksiyonları tetiklemekte ve bu reaksiyonlar PAH miktarını arttırmaktadır [39].

Piroliz; partikül ve ortam arasında sıcaklık farkı olmadan kimyasal kontrollü ya da ısı transfer kontrollü olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Kimyasal kontrollü pirolizin gerçekleştirilmesi için numunenin sıcaklığının bilinmesi gerekmektedir. Fakat bu ölçüm mevcut sistemlerde yapılamadığından, termokupl ile ortam sıcaklığı ölçülerek piroliz yapılmakta ve reaksiyon kinetiğini değiştiren parametreler tam anlamıyla belirlenememektedir. Katının bozunmasını etkileyen faktör olan ısı transferi ise; ısı aktarım hızı arttığında katının dönüşüm hızını arttırma, piroliz gazlarının içerde kalma süresini azaltma ve yeniden polimerleşme reaksiyonlarını engelleme gibi avantajlar sağlamaktadır. Isı transfer kontrollü pirolizin bu artıları, geleneksel yöntemlerin tutarsız performansından, belirsizliklerinden ve sınırlı çalışma koşullarından kurtulmak için alternatif metodların geliştirilmesi farkındalığını yaratmış ve çalışmaları ısıtma sistemleri üzerinde

yoğunlaştırmıştır [40]. Bu çalışmalarda kullanılan yeni yöntemler; elektrik ark hücreleri, mikrodalga ve infrared ile piroliz olarak sıralanabilir. Bu tez kapsamı içerisinde pirolizin infrared teknolojisi kullanılarak uygalanmasına karar verildiğinden infrared ısıtıcıların performansı irdelenmiştir.

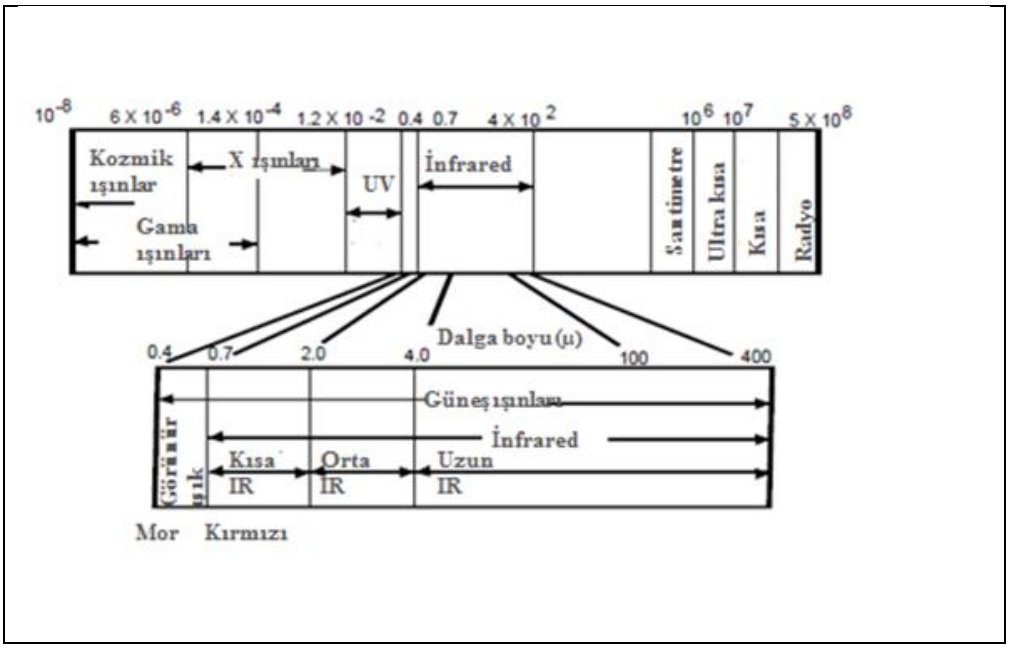
2.9.1 İnfrared ısıtma

İnfrared teknolojisinin kullanımı ilk olarak 1930 yılında başlamış, İkinci Dünya Savaşı sırasında oldukça popüler hale gelmiştir. Militarizmde metal üretimi, vulkanizasyon, boya ve verniğin kurutulması işlemlerinde kullanılmıştır. Savaş sonrası endüstrinin eski haline getirilme çabası ve iş sahalarının geniştilmesi, infrared teknolojisine olan ilgiyi daha da artmıştır [41].

Bütün malzemeler hareket halindeki atomlardan oluşmakta ve bu atomlar pozitif ve negatif yüklü parçaçıklardan oluşmaktadır. Yüklü parçaçıklar kendi etraflarında elektrik alan, hareket ettiklerinde de magnetik alan yaratırlar. Yüklü parçacıkların yarattığı elektrik ve manyetik alanın, diğer yüklü parçaçıklara uyguladıkları kuvvet sonucu da elektromanyetik alan meydana gelmektedir. Elektromanyetik dalgaların nesne tarafından absorbe edilmesiyle, atomların titreşim ve rotasyon hareketleri artar, nesnenin sıcaklığı yükselir ve radyant enerji ısı olarak ortaya çıkar. Elektromanyetik dalgalar hız, dalga boyu ve frekans özellikleriyle tanımlanmaktadırlar. Elektromanyaetik dalgalar su ve ses dalgaları gibi bir ortama ihtiyaç duymazlar, uzay boşluğu içerisinden yayılırlar. Elektromanyetik dalga yayan görünür ışık, mikrodalga, radyo dalgaları ve infrared radyasyon enerjiyi benzer biçimde transfer eder ve sadece dalga boyu ve frekans değerleri açısından farklılık gösterirler. Şekil 2.5’ te frekans ve dalga boylarını gösteren elektromanyetik spektrum yer almaktadır [42].

Geleneksel ısıtma sistemlerinden kondüksiyonla ısıtmada; ısıtıcı ve numunenin termal özellikleri, havanın veya gazın ortamla teması, katı ya da sıvı ürünün yüzey özelliği gibi faktörler verimi etkilemektedir. Konveksiyonla ısıtmada ise; taşıyıcı gazın sıcaklığı, hızı, ısı aktarım katsayısı ve yoğunluğu verimi etkileyen parametrelerdir. Klasik sistemlerdeki bu parametrelerin idealize edilememesi uniform bir ısıtmayı engellemekte ve verimi düşürmektedir. İnfrared ile ısıtmada elektromanyetik dalgaların hedefi numune olup, dalgaların numune tarafından

absorbe edilmesiyle sıcaklık yükselmekte,fırın ekipmanları ve havanın ısıtılmasına gerek olmadığından enerjinin büyük bir kısmı korunmakta ve homojen ısıtma sağlanmaktadır.Şekil 2.6 ‘ da infrared ve konveksiyonel ısıtma sistemlerinin enerji verimliliğin sıcaklıkla olan ilişkisi yer almaktadır [41].



Şekil 2.5 : Elektromanyetik spektrum [42].

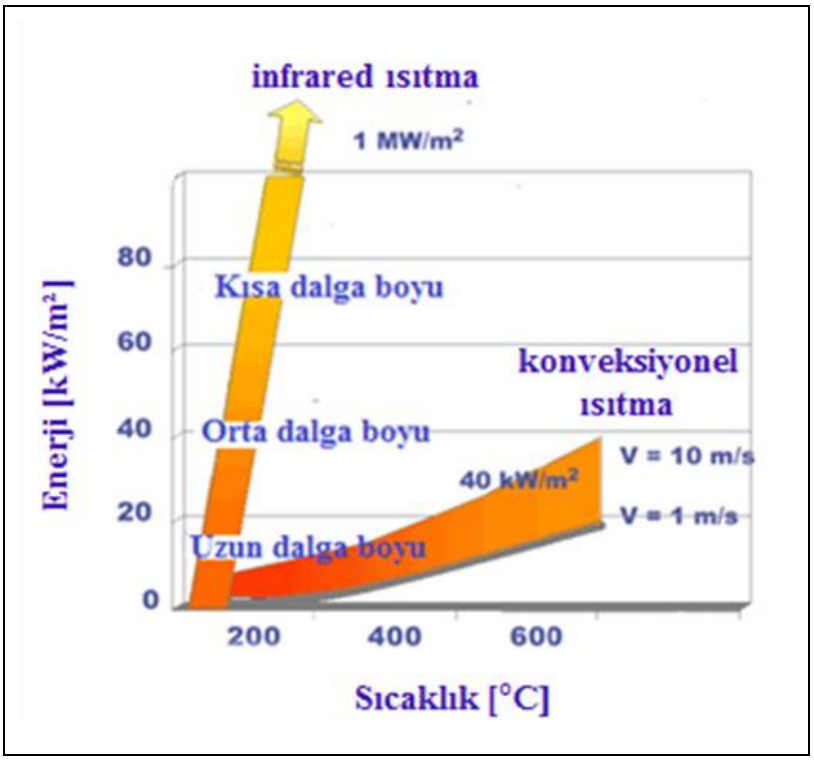
İnfrared ile ısıtma avantajları:

- Isıtma hızının düşük ve yüksek değerlerde kolaylıkla sağlanması
- Yüksek ısıtma hızıyla kısa sürede istenilen ürünün elde edilmesi
- Fırın bileşenlerini ve havayı ısıtmadan numuneye odaklığından enerjinin korunması
- Sistem çalıştırılmaya başladığında kısa sürede cevap vermesi
- NO_x, SO_2 emisyonlarını azaltması ve sessiz çalışması
- Malzeme ile fiziksel temas kurmadığından numune yüzeyinde hasarlara neden olmamasıdır.

İnfrared radyasyon sıcaklığı 0°C’ nin üzerinde olan tüm nesneler tarafından yayılmaktadır. Sıcak bir nesnenin yüzeyinden elektromanyetik dalgaların yayılması termal radyasyon olarak adlandırılmaktadır. Elektromanyetik dalgaların nesne tarafından absorbe edilmesiyle enerji yoğunluğu arttığından,

atomların titreşim hareketi nesnenin sıcaklığını arttırır. Absorbe edilen enerji miktarı dağılımını; kaynağın yüzey sıcaklığı, çalıştığı dalga boyu da da frekansı, numunenin rengi, enerji kaynağı ile numune arasındaki uzaklık, numunenin reflektif özelliği gibi parametreler belirlemektedir.

Radyant edilen enerjinin tümü numune tarafından absorbe edilememektedir; çünkü enerjinin bir kısmı numune yüzeyi tarafından yansıtılmakta bir kısmı da doğrudan iletilmektedir [41].



Şekil 2.6 : İnfrared ve konveksiyonel ısıtma sistemlerinin karşılaştırılması [41].

İnfrared ısıtma, numune için uygun dalga boyu ve çalışma sıcaklığı seçildiğinde;

- Filmlere uygulanan astarlama ve kabartma ön işlemlerinde,
- Kağıt üretiminde nemin giderilmesi aşamasında,
- Polietilenin kurutulmasında ve iyileştirilmesinde
- Silikon kaplama işleminde,
- Polivinil klorürün vulkanize edilmesinde,
- Besinlerin kurutulmasında

kullanılabilmektedir [43].

İnfrared ile ısıtmanın NO_x ve SO_2 salınımlarını düşürmesi, içerdeki havayı ısıtmaması, yüksek ısıtma hızından dolayı ikincil reaksiyonları engellemesi, çıkış gaz hacmini düşürmesi ve ısının numune içerisinde oluşturulmasından dolayı tozlaşmayı engellemesi avantajlarından dolayı bu tez için ısıtma prensibi olarak seçilmesini sağlamıştır; çünkü cila ramatlarına uygulanan ön işlemlerin öncelikle tozlaşmayı engelleyerek, değerli metallerin gazlarla bacaya taşınmasının önlenmesi hedeflenmektedir. Bu ısıtma sistemi ve termal iyileştirme metodu olarak seçilmiş piroliz ile numune içerisindeki organik bileşenler yakma yapmadan elimine edilecektir.

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür araştırması sonucunda kuyumculukta parlatma işlemi sırasında oluşan, ikincil bir kaynak olan cila ramatlarının pirolizine dair herhangi bir çalışma bulunamamıştır. Fakat nabit altının arsenopirit cevherlerinden kazanılması için pirolizin, ön iyileştirme metodu olarak kullanıldığı görülmektedir. Cevherin sülfür içeriğinin yüksek olması siyanürazyon işlemini zorlaştırdığından ilk olarak kimyasal iyileştrime için oksidasyon ve piroliz işlemleri kullanılmıştır. Bu tez çalışması için de piroliz yöntemi , altın geri kazanım prosesinde uygulanacak ön işlem olarak belirlenmiştir; ancak cila ramatlarının bileşiminin, cevher bileşiminden daha karmaşık olması nedeniyle katı atıkların, plastik malzemelerin, araba yağlarının pirolizi çalışmaları da kaynak araştırması kapsamında dikkate alınmıştır.

Dunn, Ibrado ve Graham ‘ın (1994) arsenopirit cevhelerinden altını serbest hale getirmek için kavurma işlemleri uygulamışlardır. Siyanür liçi uygulandığında cevherin bileşimi nedeniyle ortaya çıkan yüksek miktarda SO_2 gazları sorun yarattığından N_2 ve CO_2 atmosferi altında piroliz yapılması yoluna gitmişlerdir. Piroliz için belirledikleri zaman ve sıcaklık parametreleri doğrultusunda deneyler yapmışlardır. Yapılan süre taramalarında 30 dk. ‘dan sonra büyük kütle değişiklerinin olmadığını gözlemlediklerinde sürenin piroliz üzerinde belirleyici olmadığına karar vermişlerdir. Sıcaklık parametresinin etkileri incelediklerinde ise; 600 ve 650°C ‘de yapı içerisinde bozunmamış arsenopirit yapısı olduğunu gözlemlemişler ve reaksiyon sıcaklığını arttırmışlardır [44].

Dunn ve Cherblain (1997) pirolizin tek başına kütlenin bozunması için yeterli olmadığını düşündüklerinden, 700°C’de 30 dk. piroliz yaptıktan sonra, 550°C’ de oksidatif iyileştirme yaparak altın geri kazanım oranını arttırmışlardır [45].

Demirbaş (2004) tarım atıklarının pirolizinde, sıcaklık ve partikül boyutunun biyo kömür üzerindeki etkilerini incelemiştir. Katı ürün verimi için düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızlarının seçilmesi gerektiğine değinmiştir. Uçucu bileşen içeriğinin yüksek olduğu tarım atıklarının boyutları 1.5-2.2 mm olarak belirlenip 450-1250 K

sıcaklıkları arasında piroliz uygulandığında artan sıcaklıkla beraber biyokömür ürün veriminin düştüğünü; ürün içerisindeki karbon içeriğinin ise arttığını gözlemlemiştir. 950 K sıcaklığında 0.2-2.3 mm arasında artan partikül boyutunun katı ürün verimini arttırdığını saptamıştır [46].

Pütün ve arkadaşları (2005) sabit yataklı reaktörde pamuk tohumu küspesi pirolizinde; sıcaklık, doğal zeolit ve süpürücü gaz etkilerini incelemişlerdir. 400-700°C sıcaklıkları arasında artan sıcaklıkla dönüşüm oranı % 70.55' ten % 75.04' e yükselmiş, katı ürün verimi ise % 29.45'ten % 24.96'ya azalmıştır. Biyoyağ oranı ise 400°C' de % 24.01 iken, 550°C de % 26.34' e yükselmiş ve 700°C' de verim tekrar % 24 oranına düşmüştür. Sıvı ürün veriminin yüksek olması istenildiğinde reaksiyon sıcaklığının 500-600°C sıcaklıkları arasında seçilmesi gerektiğinden bahsetmişlerdir. Süpürücü gazın; istenmeyen yeniden polimerleşme ve parçalanma gibi ikincil reaksiyonları minimize etme etkisine değinmişlerdir. Piroliz buharlarının yüksek debili süpürücü gaz ile ortamdan uzaklaştırılarak enerji değeri yüksek biyoyağ elde edileceğinden söz etmiştirlerdir. Süpürücü gaz debisinin dönüşüm üzerinde önemli bir etkisini olmadığını ancak gaz debisi piroliz buharlarının içeride kalma süresini etkilediğinden, yüksek debili gazın kondense olamamış bileşenleri ortamdan hızlıca uzaklaştırarak, katı ürün verimini azaltacağını belirtmişlerdir [47].

Sezer, Bilgesu ve Karaduman (2008) vakum altında serbest düşme reaktöründe Silopi asfaltının pirolizini çalışmışlardır. 600-925° C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen pirolizde kütle kaybının artan sıcaklıkla yükseldiğini gözlemlemişler ve artan sıcaklıkla ikincil reaksiyon fraksiyonlarının da parçalanmasının kütle kaybı artışına neden olduğundan bahsetmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla katı ürün veriminn azaldığını, sıvı ürün veriminin ise 700°C'ye kadar artıp, sonra azaldığını gözlemlemişlerdir. Partikül boyutunun katı ürün üzerindeki etkisini incelediklerinde; 0.075-0.250 mm boyutunda; uçucu bileşen oranının % 20, kül ve sabit karbon miktarının % 40, 0.5-0.75 boyutlarında ise; % 40 uçucu bileşen, % 40 kül ve % 20 oranında da sabit karbon olduğunu saptamışlardır. Piroliz işleminde partikül boyutu arttıkça homojen ısınma sağlanamadığından numune içerisinde uçucu bileşenlerin elimine edilmesinin zorlaştığını görmüşlerdir [48].

Lam, Russel ve Chase (2010) atık makina yağlarının mikrodalga ile pirolizini çalışmışlardır. Yüksek miktarda PAH, dioksin ve furan içeren yağların çevreye olan

zararlarından dolayı içerisindeki halkalı bileşenlerin parçalanması için farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirmişlerdir. 350°C ve altında kütlenin bozunmayacağını düşündüklerinden taramaya 400°C ile başlamışlardır. 1 saatlik reaksiyon süresinden sonra kondense edilen sıvı ürün miktarında bir değişiklik olmadığını gözlemlemişler ve sıvı ürün verimin en yüksek olduğu sıcaklığı 550°C olarak saptamışlardır. Artan sıcaklıkla beraber kondense edilen sıvı ürün içeriğinde hafif hidrokarbonların varlığını analizler neticesinde farketmişlerdir [49].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarla cila ramatlarının ön iyileştirme prosesi sırasında tozlaşması engellenerek altının bu atıktan geri kazanımı hedeflenmektedir. Değerli metal parçaçıklarının, kütlenin bozunması sırasında baca çıkışına taşınımını en aza indirmenin, daha küçük hacimli singaz oluşturan, ileri termal teknolojilerden biri olan piroliz ile sağlanabileceğine kanaat getirilmiştir. Çalışmanın ilk kısmı piroliz sıcaklığının, süresinin ve ortama verilen süpürücü gaz debisinin tayin edilmesi olarak belirlenmiştir. İkinci kısmı ise; ısıtmanın endüstriyel filamentlerle infrared radyasyonun yapılacağı fırının tasarımı ve bu fırındaki piroliz deneylerini kapsamaktadır.

4.1 Numune Analizi

Geleneksel olarak termal işlemlerden önce uygulanan fiziksel ön iyileştirme metodları cila ramatları için kullanılamamaktadır. İçeriğin karmaşık yapısının sınıflandırılıp uygun bir metodun seçilmesi mümkün olmadığından piroliz ön iyileştirme metodu olarak belirlenmiştir. Piroliz metodun atık için kullanılabilir olmasını sağlayan en önemli özelliklerden biri numunenin nem içeriğidir.

Cila ramatı atığının nem içeriğinin tayini için numune 105± 5°C sıcaklıktaki Test marka etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

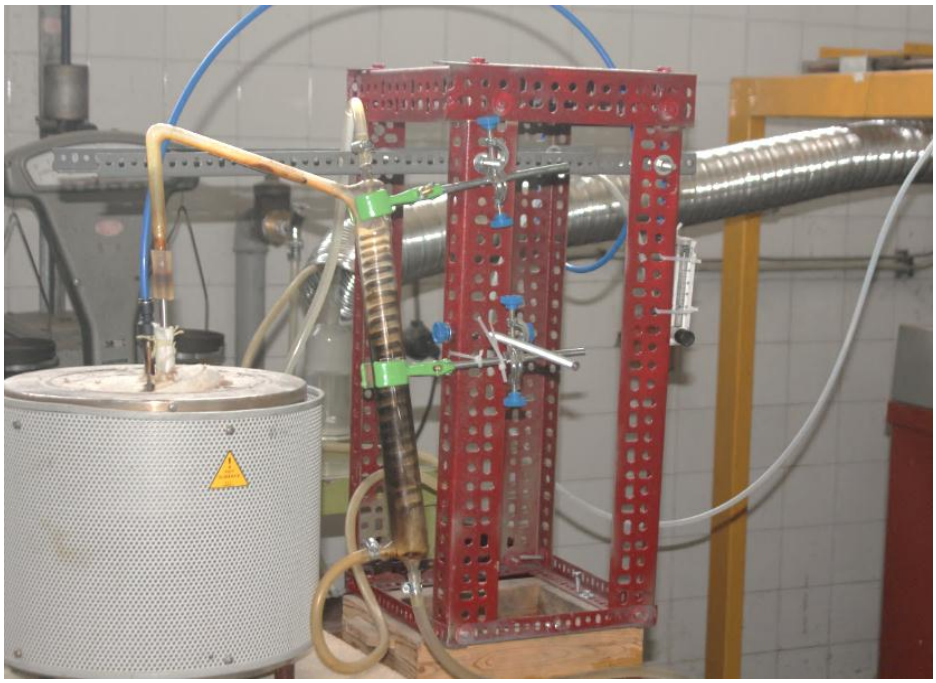
Numune içerisindeki yanabilir kısmın saptanabilmesi için 5.00± 0.07 g numune seramik kroze içerisine yerleştirilerek 500± 15°C ‘de Protherm marka kül fırınında yakılmış, belirli aralıklarla tartım yapılarak kütlenin sabit tartıma ulaştığı miktar kaydedilerek numunenin uçuçu bileşen yüzdesi hakkında fikir edinilmiştir.

Numunenin yığın yoğunluğunu belirlemek 100 ml’ lik behere cila ramatı yerleştirilerek tartım alınmıştır.

Cila ramatları içerisindeki metal parçacıklarının boyutlarının belirlenmek için optik mikroskop görüntüleri alınmıştır.

4.2 Deney Sistemi ve Malzemeler

Piroliz deneyleri Protherm marka elektrik dirençli fırında gerçekleştirilmiştir. Fırın içerisinde 1000°C dayanıklı direnç telleri bulunmaktadır. Fırın için 316 paslanmaz çelikten, 502.4 cm^3 hacminde numune kabı yaptırılmıştır. Numune kabı, fırın içerisinde yerleştirildiğinde ısı kaybını önlemek için numune kabının etrafı cam yünü ile sarılmıştır. Numune kabının gaz çıkışı borusuna uygun bağlantılar yapılarak geri soğutucu ile bağlanmıştır. Geri soğutucu içerisinden 90°C sıcaklıkta su geçirilerek, gaz içerisinde buhar fazında bulunan yağların kondense edilmesi sağlanmıştır. Sıvı toplama kabı ile gaz yıkama şişesi arasında hortum yardımıyla bağlantı kurularak, emisyonlar atmosfere salınmadan önce yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.1 'de deney düzeneği şeması yer almaktadır.



Şekil 4.1 : Piroliz deney düzeneği

Piroliz deneylerinden sonra cam malzemelerdeki safsızlıklar, organik çözeltilerle muamele edilerek giderilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan cila ramatları, Altınbaş kuyumculuk fabrikasından sağlanmıştır. Deney numuneleri karakterizasyonu deneysel çalışmalar içerisinde yer almıştır.

4.3 Piroliz Deneyleri

Ön iyileştirme prosesi olarak seçilen piroliz prosesinde sistemi etkileyen parametreler; literatür doğrultusunda sıcaklık, süpürücü gaz etkisi ve piroliz süresi olarak belirlenmiştir. Piroliz yöntemi, bu çalışmada katı ürün verimi için uygulandığından sıvı ve gaz analizleri yapılmamıştır. Toplam dönüşüm oranı üzerinden sıvı ve gaz ürün toplamı belirlenmiştir.

4.3.1 Reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi

Piroliz sıcaklığının belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış, sıcaklığın dönüşüm oranına etkisi incelenmiştir. Fırın 10°C/dk. ısıtma hızıylaçalışmasıcaklığına ısıtılarak, 11±0.5 g numune içeren sabitli hacimli reaktör fırın içerisine yerleştirilmiş ve şok karbonlaştırma metodu kullanılarak piroliz gerçekleştirilmiştir.Süre ve gaz debisi parametreleri sabit tutularak, farklı sıcaklıkların uygulandığı piroliz deneyleri Çizelge 4.1 yer almaktadır.

Çizelge 4.1 : Farklı sıcaklıklardaki piroliz koşulları.

Sıcaklık [°C]	**Süre [sa]**	**Azot Debisi [l/sa]**
450	1	20
500	1	20
550	1	20
600	1	20
650	1	20

4.3.2 Reaksiyon süresinin belirlenmesi

Piroliz süresinin belirlenebilmesi için, fırın 10°C/dk. ısıtma hızıyla 550±10 °C' ye ısıtılmış, içerisine 11±0.5 g numune konan sabit hacimli reaktör, fırın içerisine yerleştirilerek 15 dakikalık aralıklarla 4 farklı sürede piroliz gerçekleştirilmiştir. Süre tayini deneylerinde sıcaklık 550±10°C'de, sisteme verilen azot debisi ise 20 l/sa' te sabit tutulmuştur. Çizelge 4.2' de reaksiyon süresi tayini için belirlenen deney koşulları yer almaktadır.

Çizelge 4.2 : Farklı sürelerdeki piroliz koşulları.

Reaksiyon Süresi [dk.]	Sıcaklık [°C]	Gaz Debisi [L/ sa]
30	550	20
45	550	20
60	550	20
75	550	20

4.4 Sürekli Tartım Sisteminde Piroliz Deneyleri

Kütlenin sabit tartıma ulaştığı sıcaklığı ve süreyi belirlemek için oluşturulması gereken matris bileşenleri oldukça fazla olduğundan dolayı taranan bu parametrelerle daha net sonuçlar elde etmek için sistem revize edilmiştir. Sartorious marka CP 423S terazi sisteme dahil edilerek sürekli tartım sistemi oluşturulmuştur. Şekil 4.2' de sürekli tartım sistemi deney düzeneği yer almaktadır.



Şekil 4.2 : Sürekli tartım sistemi deney düzeneği.

Terazinin "Below Balance Weighing" ve "Data Output" özelliklerinin kodları sisteme girilerek "Rs Multi Weight" programı aracılığı ile farklı sıcaklıklardaki kütle değişim oranı verileri bilgisayara aktarılmıştır. Manuel bir işlem gerektirmeyen bu sistemde farklı sıcaklıklardaki reaksiyon süreleri de doğrudan elde edilmiştir. Kütle, sabit tartıma gelene kadar işleme devam edilmiştir. Sıcaklık tayini için 400, 450, 500

ve 550°C sıcaklıkları incelenmiş ve farklı sayılarda veriler elde edilmiştir. Sistem 25°C'den başlayarak, incelenecek sıcaklıklara 10°C /dk. ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında sistem kapatılmadan kütle kaybının sonlandığı sıcaklığa kadar ısıtmaya aynı sıcaklıkta devam edilmiştir.

4.4.1 Süpürücü gaz debisinin etkilerinin incelenmesi

Sürekli tartım sisteminden elde edilen sıcaklık ve süre verileriyle sisteme süpürücü gaz gönderilerek dönüşüm oranın değişimi incelenmiştir. İlk olarak sisteme 20, 40, 60 ve 80 l/sa debilerinde azot daha sonra aynı miktarlarda hava gönderilerek her iki gazın da etkisi incelenmiştir. Tam bozunmanın oksitleyici bir ajanla mümkün olması nedeniyle de azot ve hava gazlarının birlikte kullanılması sonucu dönüşüm oranın değişimi ayrıca incelenmiştir.

4.5 İnfrared Isıtma Sistemli Fırın Tasarımı

Geleneksel ısıtma sistemlerine göre birçok avantajından bahsedilen infrared ısıtma sisteminin kullanılacağı fırının dizaynı için boyut hesaplamaları yapılmıştır. Isıtma ekipmanı olarak UFO Endüstriyel' den IR Karbon Filament temin edilmiştir. Filamentin teknik özellikleri Çizelge 4.3'te yer almaktadır.

Fırın kavitesi boyutları belirlenirken filament boyu referans alınmıştır. Fırın iç ölçüleri filamentin aktif boyuna bağlı olarak belirlenmiştir. İnfrared ısıtma sistemli fırının tasarımında Planck's eğrilerinden faydalanılmıştır. Radyant ısı transfer formulasyonu için Stefan-Boltzman eşitliği, görüş katsayısı ve yayıcılık grafikleri kullanılmıştır. Görüş katsayısının yüzdesel ifadesi olan bu enerji miktarı numune ile ısıtıcı arasındaki uzaklığın belirlenmesini sağlamış ve fırın kavitesinin boyutları belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 : IR karbon filamentin teknik özellikleri.

Voltaj	220-240 [V]
Aktif Filament Boyu	360-500 [mm]
Toplam Filament Boyu	480-640 [mm]
Güç	1.2-2.6 [kW]
Dalga Boyu	2.4 [μm]

Yayıcılık oranı absorlanan, geçirilen ve yansıtılan enerji miktarını etkilediğinden fırın boyutları belirlenirken bu oran dikkate alınmıştır. 0-1 arasında değişen bu oran atomlarının titreşim hareketlerini etkileyen fiziksel bir özellik olup, cila ramatlarının siyah renginden dolayı absorblanan enerji miktarının yüksek olacağını düşündürmüştür.

4.6 İnfrared Piroliz Deneyleri

Tasarlanan fırında 500°C ‘de 3500 ml’lik numune kabı kullanılarak 100± 0.8 g cila ramatının pirolizi gerçekleştirilmiştir. İnfrared ısıtma prensibinin reaksiyon süresi üzerindeki etkisi üç farklı süre için denenmiş, fırının baca gazı çıkış bölgesine yerleştirilen cam boruda Ag analizi yapılarak numunenin tozlaşma durumu incelenmiştir. Ortama süpürücü gaz olarak 300 l/sa debisinde azot verilmiş, sıcaklık 500°C’ye ulaştıktan sonra da azot gazı kesilerek hava ilave edilmiştir.

4.7 Ürün Analizi

Orijinal numunenin sıcaklık artışına bağlı olarak değişen kütle kaybının belirlenmesi için Rikagu marka cihazda DSC-TGA analizleri yapılmıştır. Sürekli tartım sistemi piroliz işlemi sonucunda oluşan katı ürünün yapısında meydana gelen değişimleri incelemek için Perkin Elmer marka FTIR cihazi ile katı analizi yapılmıştır. Piroliz sonrasında katı üründe meydana gelen faz değişimlerini görmek için Philips PANalytical marka XRD cihazı ile faz analizi yapılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Numune Analizi Sonuçları

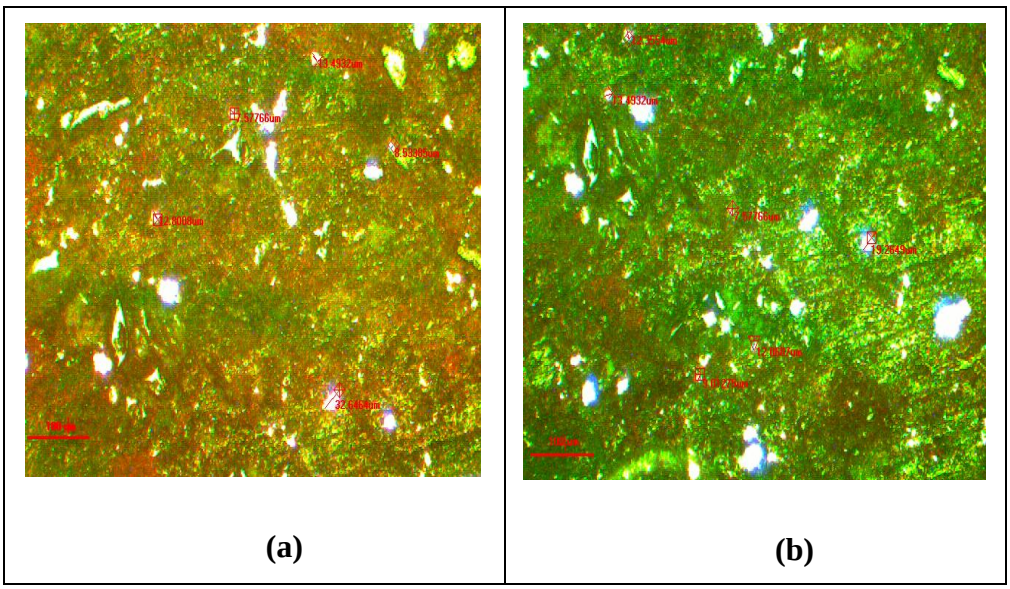
Nem tayini için alınan 5± 0.07 g cila ramatı numunesi etüvde kurutulduktan sonra tartılan kütlenin 5.012 g olduğu görülmüştür. Kütleler arasındaki farkla numunenin nem oranının % 1.14 olduğu saptanmıştır.

Cila ramatı numunesinin kül miktarını belirlemek için alınan numuneler yakılarak, numunelerin sabit tartıma ulaştığı miktarlar belirlenmiştir. Kütleler arasındaki farklar numune içerisindeki uçucu bileşen yüzdesinin % 26 ve üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Numunenin yığın yoğunluğu 0.45 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Temin edilen ramatlar doğası gereği homojen olmadığından dolayı, deneysel çalışmalar öncesinde özellikle iri parça içermeyen kısımlardan alınan malzeme mümkün olduğunca homojenleştirilerek kullanılmıştır.

5.1.1 Cila ramatı içerisindeki metal parçacıkları boyutlarının belirlenmesi

Takı yüzeylerindeki pürüzlülüğün giderilmesi için yapılan parlatma işleminde aşınma etkisiyle yüzeyden kopan metal parçacıklarının optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.1' de yer almaktadır. Görüntü (a)'da parçacık boyutlarının 3-30, (b)' de 10-20 µm arasında değiştiği görülmüştür.

Metal boyutları arasındaki farklılık mekaniksel olarak yapılan parlatma işleminin yanı sıra parlatma işlemi yapan bireyin performansından kaynaklanmaktadır. Elek altı boyutta olduğu tespit edilen metal parçacıklarının kaynak içerisinde iyileştirilmelidir, aksi takdirde toz tutma ünitelerinin tasarlanması gerekmektedir. Fakat metal parçacıklarının boyutları birbirinden çok farklı olduğu için toz tutma ünitesi tasarımı için ortalama bir hız belirlenmesi oldukça zorlaşacaktır. 5 µm altındaki metal parçacıkları için elektrofiltre, bu değerin üzerindeki metal parçacıkları için de siklon ekipmanları gerekmektedir. Ortalama bir hız belirlenmesi zorlaştığından siklon uzunluğu için belirliyici faktör olan doğal girdap boyunun hesaplanması da doğalında zorlaşacaktır.

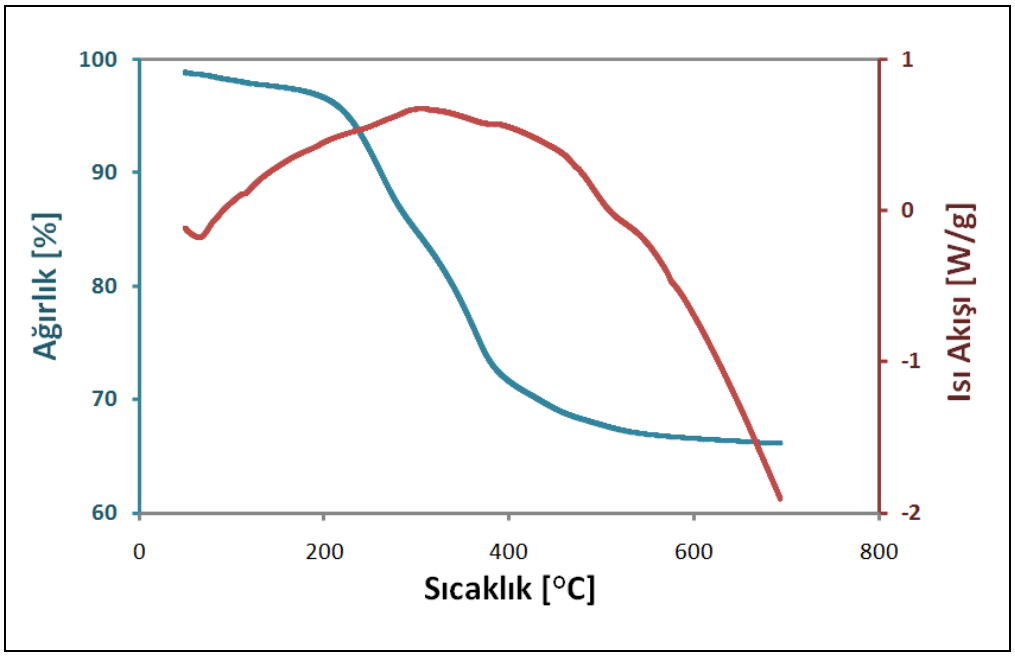


(a) **(b)**

Şekil 5.1 : Ramat içerisindeki metal parçacıklarının optik mikroskop görüntüsü: **(a)** 3-30 µm, **(b)** 10-20 µm.

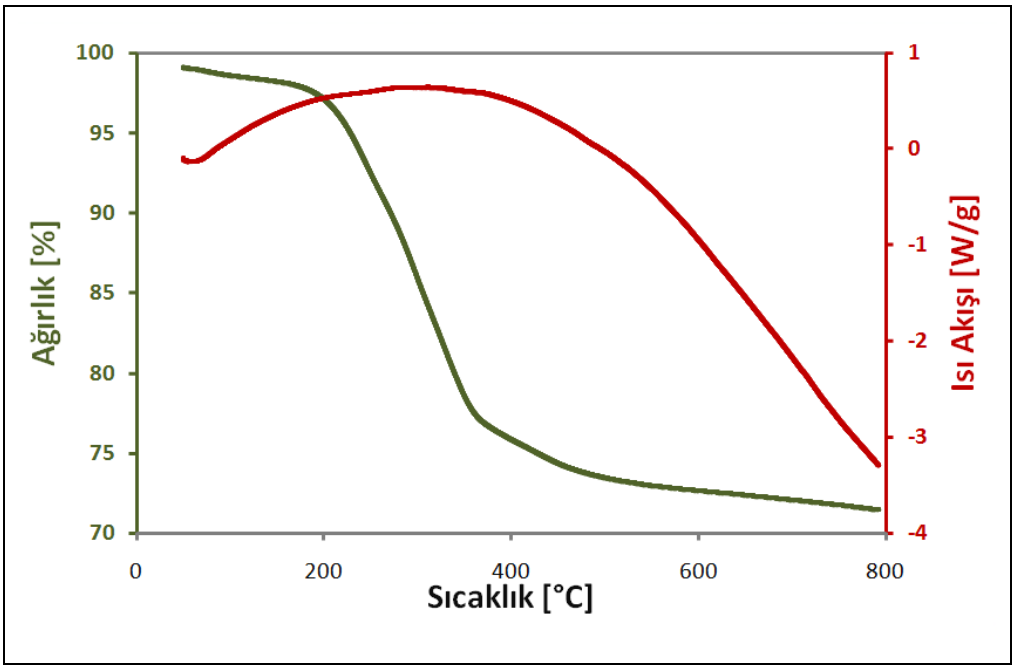
5.1.2 Cila malzemesi ve cila ramatının DSC-TGA analizi

Numunenin parlatılması sırasında aşınma etkisiyle kopan metal parçacıklarını bağlamak için kullanılan cila malzemesinin DSC-TGA eğrisi Şekil 5.2'de yer almaktadır. Ağırlık kaybının 0- 200°C arasında önemli bir değişim göstermediği, 200- 400°C arasında dik bir gradientle arttığı tespit edilmiştir. 400- 500°C arasında ağırlığın az miktarda değiştiği, 500°C' den sonra ise ağırlığın sabitlendiği görülmüştür.



Şekil 5.2 : Cila malzemesi DSC-TGA analizi.

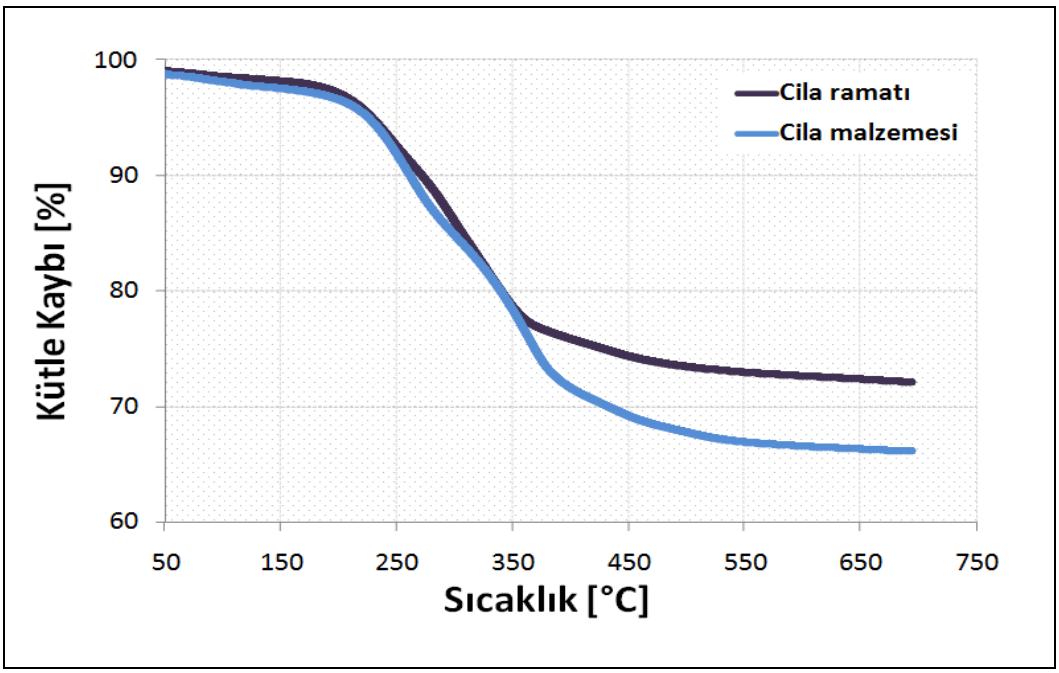
Cila ramatının DSC-TGA analizi Şekil 5.3' te yer almaktadır. Analiz sonuçları; ağırlığın, cila malzemesinin analizinde olduğu gibi 0- 200°C arasında önemsenecek bir değişim göstermediği, 200- 400°C arasında hızla azaldığını göstermektedir. 400-600°C arasında ağırlığın az miktarda değiştiği görülmüştür.



Şekil 5.3 : Cila ramatı DSC-TGA analizi.

Cila ramatı ve cila malzemesinin DSC- TGA analizinden elde edilen verilerle sıcaklığın numuneler üzerindeki etkisi Şekil 5.4' te birlikte incelenmiştir. Cila ramatı içersinde bulunan cila malzemesinin özellikleri piroliz prametrelerini etkileyen birincil faktör olduğu eğrilerin eğimlerinden anlaşılmaktadır. 200- 400°C arasında kütle kaybı dik bir gradientle artmakta, 400-500°C sıcaklıkları arasında azalan hızla devam etmektedir. 500°C' den sonra ağırlık miktarında değişiklik olmamaktadır.

Cila ramatında toplam dönüşüm 500°C sonunda % 27, cila malzemesinde ise % 33 olarak belirlenmiş, artan sıcaklıkla her iki numune içinde dönüşüm % 1 oranında yükselmiştir. Cila ramatı dönüşüm oranın daha düşük olmasının sebebi cila malzemesinin yanı sıra metal parçacıkları da içermesindendir.



Şekil 5.4 : Cila ramatı ve cila malzemesi ağırlıklarının sıcaklıkla değişimi.

5.2 Piroliz Deneyleri Sonuçları

Farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan piroliz prosesi sonunda kütle kaybı yüzdesi belirlenmiştir. Sıcaklık ve süre artışlarının toplam dönüşüm oranı üzerindeki etkisi irdelenmiştir.

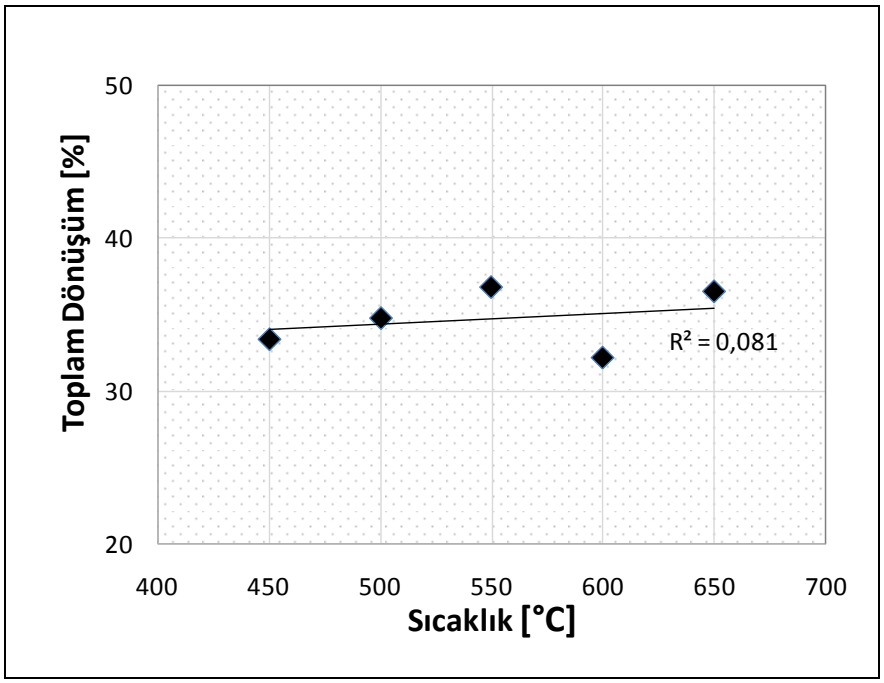
5.2.1 Reaksiyon sıcaklığı tayini

Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemi sonucu elde edilen katı ürün miktarı ve dönüşüm oranına etkisi Çizelge 5.1'de yer almaktadır.

Çizelge 5.1 : Sıcaklığın dönüşüm oranına etkisi
[1 sa, 20 l/sa N_2].

Sıcaklık [°C]	Katı [%]	Toplam Dönüşüm [%]
450	66.57	33.43
500	65.23	34.77
550	63.14	36.86
600	67.79	32.21
650	63.5	36.5

Toplam dönüşüm oranının artan sıcaklıkla beraber yükseldiği fakat bu yükselişin önemli bir miktar olmadığı saptanmıştır. Dönüşüm oranı yüzdesinin 550°C 'ye kadar % 2'lik artışla ilerlediği, 600°C 'de ise azalma gösterdiği belirlenmiştir. Bu azalma sistemde ikincil reaksiyonların meydana geldiğini gösterebileceği gibi, fiziksel ön işlem uygulanmayan yani homojenleştirilemeyen numunenin uçucu bileşen miktarının diğer numunelere göre daha az olabileceğini düşündürmektedir. 650°C 'de elde edilen toplam dönüşüm oranının 550°C ile aynı miktarda, 600°C'dekinden ise % 4 daha fazla olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.5'te toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi yer almaktadır. Temel prensip olarak artan sıcaklıkla dönüşüm oranının yükseldiği görülmektedir.



Şekil 5.5 : Toplam dönüşüm oranının sıcaklıkla değişimi.

5.2.2 Reaksiyon süresi tayini

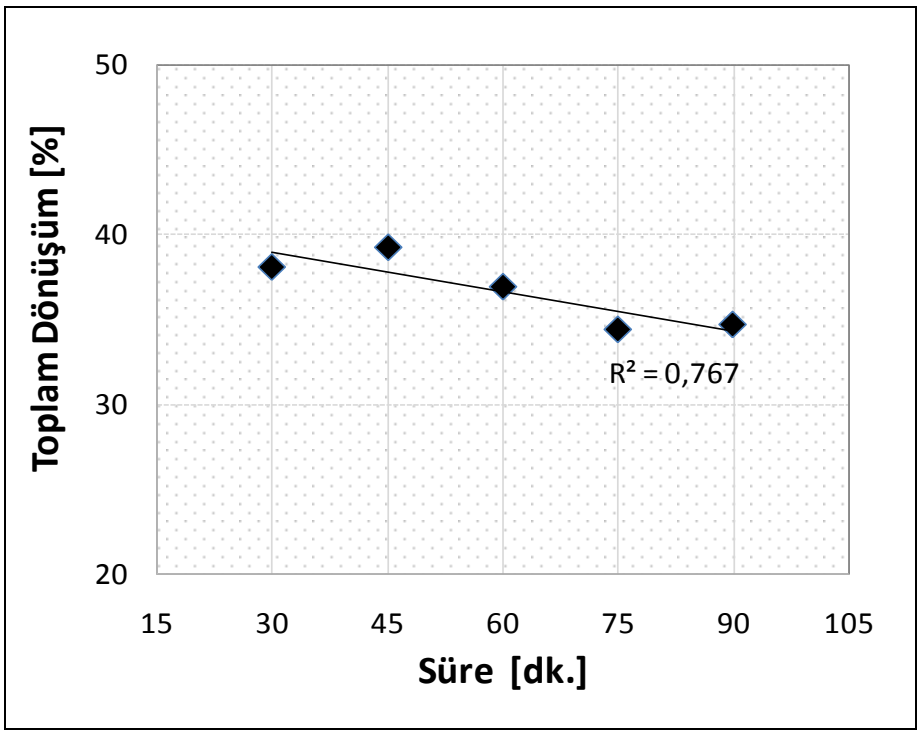
Sabit sıcaklık ve gaz debisinde dört farklı sürede piroliz gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sürenin dönüşüm oranına etkisi Çizelge 5.2' de yer almaktadır.

Dönüşüm oranı; piroliz süresi 30 dk. olarak belirlendiğinde % 38.1, 45 dk.' da ise % 39.2 olarak belirlenmiştir. 60 ve 75 dk.'lık piroliz deneylerinde elde edilen toplam dönüşüm olaranları da % 36.86 ve 34.38 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.6' da toplam dönüşüm oranının süreyle değişimi yer almaktadır.

Çizelge 5.2 : Reaksiyon süresinin dönüşüm oranına etkisi [500 °C, 20 l/sa N_2].

Reaksiyon süresi [dk.]	Katı [%]	Toplam Dönüşüm [%]
30	61.9	38.1
45	60.8	39.2
60	63.14	36.86
75	65.2	34.38

Genel olarak artan süreyle toplam dönüşüm oranın azaldığı, katı ürün veriminin arttığı görülmüştür. 45 dakikalık piroliz deneyinde toplam dönüşüm oranın artması, numune içerisindeki uçucu bileşen yüzdesinin diğer numunelere göre daha fazla olabileceği düşünülmüştür.



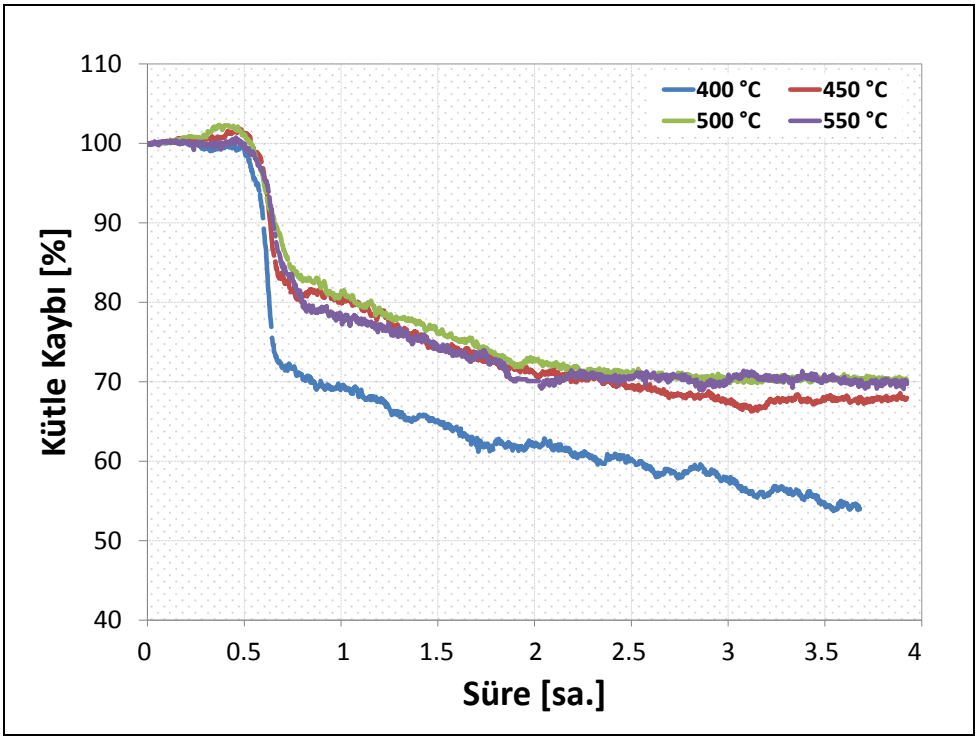
Şekil 5.6 : Toplam dönüşüm oranının süreyle değişimi.

Sıcaklık ve reaksiyon süresi incelenirken lineer gradientler elde edilememiştir. Dönüşüm oranının yüksek olduğu reaksiyon süresinin ya da sıcaklığın seçilerek işleme devam edilmesinin, uygulanabilir değerler olabileceği konusunda şüphe yaratmıştır. Sıcaklık ve deney süreleri sonunda sabit tartıma ulaşıldığına dair bir veri bulunamadığından sisteme terazi entegre edilerek farklı sıcaklıkların etkisi incelenmiştir.

5.3 Sürekli Tartım Sisteminde Piroliz Deneyleri Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deneylerinde kütlenin sabit tartıma ulaştığı sürenin ölçülmesi için sisteme bağlanan terazi ile 7 saniye aralıklarla veri alınmıştır. Piroliz işlemi veri tablosunda okunan tartım sonuçlarının sabitlendiği ana kadar sürdürülmüştür. Piroliz sıcaklığının belirlenmesi için incelemeye 400°C ile başlanmıştır. Başlama sıcaklığının 400°C olarak seçilmesinin ise sebebi 350°C ve altında kütlenin bozunmamasıdır [49].

Şekil 5.7' de değişen sıcaklık ile ilerleyen zaman içerisinde kütle kaybı değişimleri yer almaktadır. Piroliz için seçilen 400°C 'de kütlenin sabit tartıma ulaşamadığı görülmektedir. Reaksiyonlar sonlanmadığından kütle termal bozunmaya uğramaya devam etmektedir.



Şekil 5.7 : Farklı sıcaklıklarda kütlenin sabit tartıma ulaştığı sürenin belirlenmesi.

Sıcaklık artış aralığı 50°C olarak belirlenmiştir. İkinci piroliz sıcaklığı olan 450°C incelendiğinde; 0- 0.5 saatlik zaman dilimi aralığında kütlenin % 0.9 oranında arttığı görülmektedir. Sürekli tartım sisteminde sıcaklık parametresi incelenirken deneyler normal koşullarda yapıldığından, kütledeki artışa 0- 0.5 süresince numune kabına giren havanın ısındıkça taşıdığı nem miktarının artmasının neden olabileceği düşünülmüştür. 0.5-1 saat aralığında kütle kaybının dik bir gradientle arttığı

gözlenmiştir. 1-1.5 saatleri arasında kütle kaybı azalan hızla devam etmektedir. 1.5-2 saatleri arasında geçen yarım saatlik sürede kütle % 3 oranında değişim göstermiştir. 2.5 saatten sonra kütle kaybı gerçekleşmemiştir.

500°C sıcaklıkta yapılan işlem sonucunda elde edilen veri eğrisinin 0- 1.5 saatleri süresince 450°C eğrisi ile benzer özellikler gösterdiği gözlenmiştir. 1.5-2 saatleri arasında kütle kaybı % 3 artış göstermiş, 2- 2.5 saatleri arasında ise önemsenecek değerde bir değişim görülmemiştir. 2.5 saatten sonra kütle kaybı gerçekleşmemiş, numune sabit tartıma ulaşmıştır.

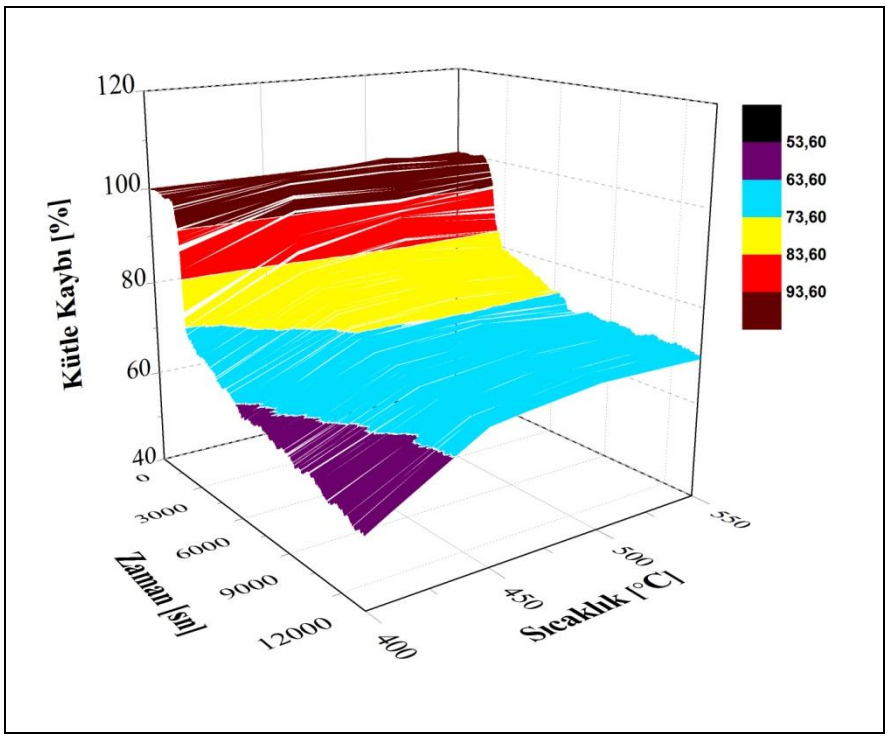
550°C sıcaklıkta yapılan piroliz işleminin 450 ve 500°C sıcaklıklarında yapılan piroliz işlemleri ile benzer sonuçlar vermiştir. Özellikle 500 ve 550°C sıcaklıklarının 0- 1.5 saat süresince kütle kaybı eğrilerinin davranışları çok benzerdir. 550°C'de 1.5- 2 saatleri arasında kütle kaybında önemsenmeyecek miktarda bir değişim hareketi farkedilmemiş, 2.5 saatten sonra kütlenin sabit tartıma ulaştığı gözlenmiştir.

500 ve 550 °C sıcaklıklarında piroliz verimi % 29 oranındadır. Her iki sıcaklıkta reaksiyon sıcaklığı olarak kullanılabilir. Cila ramatının DSC-TGA eğrisine göre 500 °C' den sonra ağırlık kaybına uğramadığı belirlenmiş olup, sürekli tartım sisteminden elde edilen sonuçlarla uyuşmaktadır. Elde edilen verilere göre reksiyon sıcaklığı 500 °C, kütlenin sabit tartıma ulaştığı süre ise 2.5 saat olarak belirlenmiştir.

5.3.1 Kütle kaybı dağılım oranının belirlenmesi

Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon süresi sonunda kütle kaybı yüzdesinin, her bir sıcaklık için zamanla değişen dağılım aralığı Şekil 5.8'de görülmektedir. Kütle kaybı 0-2000 saniyeleri arasında % 7, 2000-4000 saniyeleri arasında % 20, 4000 saniyeden sonra ise % 5 ve altında artış göstermektedir. En geniş kütle kaybı dağılım aralığı % 27-37 aralığında gözlenmektedir.

Piroliz işlemi için numunenin benzer noktalarıdan alındığı durumda, içerisindeki uçucu bileşen yüzdesinin maximum % 37-38 olabileceği anlaşılmaktadır.



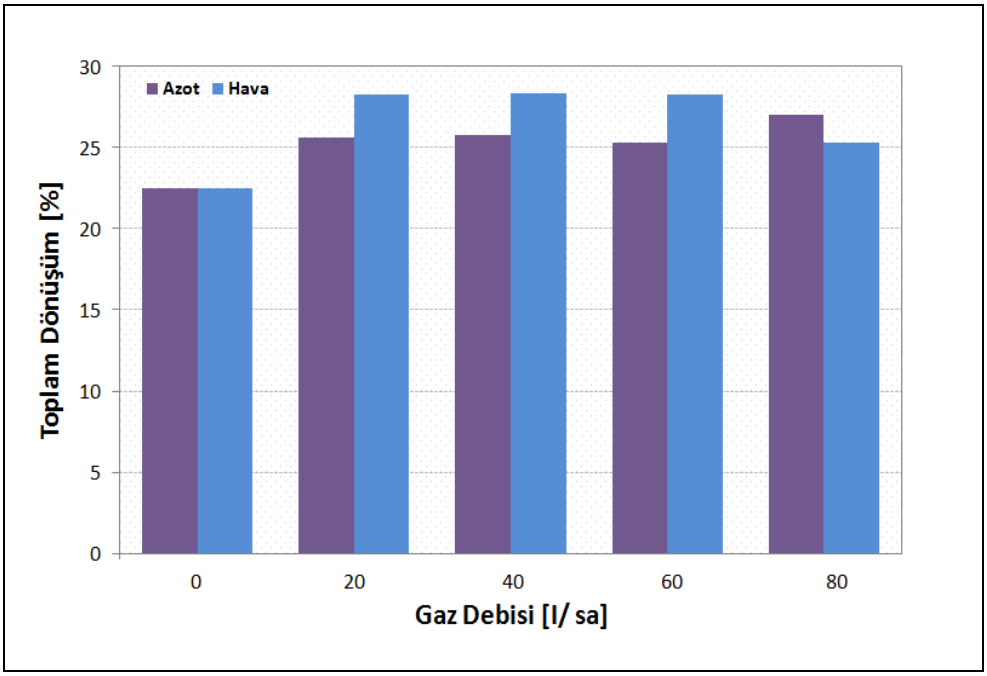
Şekil 5.8 : Kütle kaybı oranının dağılım aralığı.

5.3.2 Süpürücü gaz debisinin piroliz verimi üzerindeki etkisi

Sisteme herhangi bir gaz verilmeden piroliz yapılabileceği gibi azot, argon ve hidrojen eklenerek de piroliz gerçekleştirilebilmektedir. Piroliz sıcaklığı 500°C ve piroliz süresi 2.5 saat olarak belirlendikten sonra 20, 40, 60 ve 80 l/sa debilerinde azot verilerek dönüşüm üzerindeki etkileri irdelenmiştir. Farklı süpürücü gaz debilerindeki kütle kaybı değişimi Şekil 5.9'da yer almaktadır. Sisteme ilk olarak gaz verilmeden piroliz gerçekleştirilmiş ve kütle kaybı % 22,5 olarak kaydedilmiştir. Sisteme 20, 40 ve 60 l/sa azot verildiğinde kütle kaybı % 3 artış göstererek, % 25,5 olarak belirlenmiştir. Sisteme süpürücü gaz verildiğinde, sıcak zonda bulunan gaz ürünler ortamdan uzaklaştırıldığı için (termal kraking), yeniden polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlar engellendiğinden, bu reaksiyonların, dönüşüm üzerindeki olumsuz etkileri ortadan kaldırılması tezi, meydana gelen % 3'lük artışı desteklemektedir. Ortama 80 l/sa azot verildiğinde kütle kaybının % 27 olduğu gözlenmiştir. Dönüşüm oranın artarak katının ürün veriminin azaldığı bu sonuç; süpürücü gaz debisi arttığında, piroliz gazlarının kondense olamadan ortamdan uzaklaştırılmasıyla ilgilidir .

Sisteme azotta olduğu gibi farklı debilerde hava verilerek dönüşüm üzerine etkisi incelenmiştir. 20, 40 ve 60 l/sa debilerinde hava kullanıldığında kütle kaybının % 3

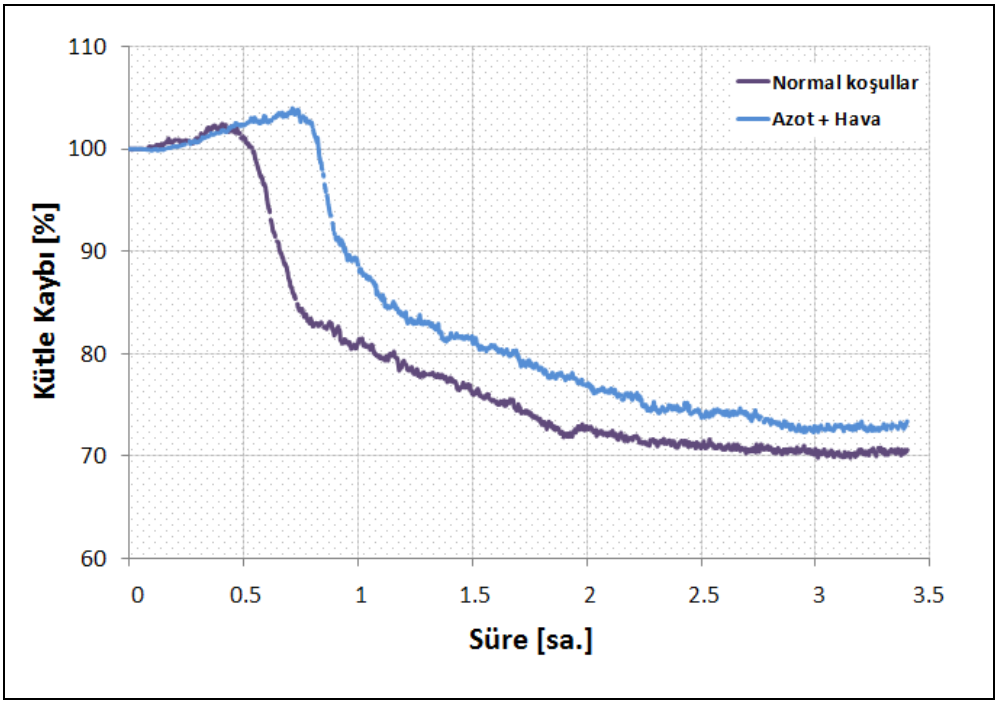
oranında arttığı görülmektedir. Hava içerisindeki oksijenin, kütlenin bozunma yüzdesini arttırdığını göstermektedir. Kütlenin uçucu bileşen içeriğinin % 37-38 dolaylarında olarak belirlendiği sonuç, sisteme hava verilen deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, % 28, 5 'luk kütle kaybına neden olan oksijenin stokiometrik oranın altında olduğunu göstermektedir. Sisteme 80 l/sa debisinde hava verildiğinde ise dönüşüm % 25, 3 olarak belirlenmiştir. Dönüşüm oranındaki bu azalmaya; istenmeyen ikincil reaksiyonların meydana gelmesi, nitel işlemlemlerle numune alınması gibi durumların neden olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 5.9 : Toplam dönüşüm oranının süpürücü gaz debisiyle değişimi [500 °C, 2.5 sa.].

Termal bozunmanın tam olarak gerçekleşmesi için oksitleyici bir ajanın ortamda bulunması gerektiğinden azot ve havanın dönüşüm üzerindeki etkileri birlikte incelenmiştir . Şekil 5.10' da azot ve havanın kütle kaybına etkisinin zamanla değişimi yer almaktadır. Sisteme süpürücü gaz verilmeden piroliz yapıldığında (normal koşullar) kütle kaybı 0.5 saatten sonra hızla artarken, azotla süpürüldüğünde kütle kaybının başladığı süre 0.5 saatten daha fazladır. 1 saat sonunda normal koşullar eğrisine göre elde edilen kütle kaybı oranı % 20 civarındayken, azot+hava eğrisinde bu oran % 11 civarındadır. Kütle kaybı oranı arasındaki bu fark kontrolsüz bir bozunmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Kütle kaybı hızının azaldığı sürede yani 1.5 saatten sonra azot kesilip hava ilave edilerek reaksiyon sürdürülmüştür.

Eğriler arasında, 1 saat sonunda % 9 olan kütle kaybı farkı; 2.5 saat sonunda % 3 oranına düşmüştür. Normal koşullar eğrisinde elde edilen kütle kaybı oranı %30, azot+hava eğrisinde ise %27'dir. Farklı ortamlardaki piroliz işlemleri sonunda kütlenin azalma miktarı yaklaşık değerlerde olup, reaksiyon hızı farklıdır.



Şekil 5.10 : Azot ve hava gazlarının dönüşüm oranı üzerindeki etkisi [500 °C, 20 l/sa azot, 20 l/sa hava].

Genel olarak; süpürücü gaz debisinin değiştirilmesinin dönüşüm oranı üzerinde bir etkisinin olmadığı saptanmıştır . Fakat süpürücü gazın ortamdaki piroliz buharlarının uzaklaşma hızını arttırması, PCDD ve PCDF gibi ikincil reaksiyonları engellendiğinden pirolizin daha verimli gerçekleştiğini göstermektedir.

5.4 İnfrared Fırın Boyutlarının Belirlenmesi

Dalga boyu 2.4 µm olan karbon filamentin yüzey sıcaklığı;

$$\Lambda = 5269\ (\mu m\ ^\circ R)/(T + 460) \qquad \textbf{(5.1)}$$

Planck eşitliğine göre 946 °C olarak belirlenmiştir. Isıtıcı yüzey sıcaklığı belirlenen filamentin yaydığı enerji miktarı;

$$E = \sigma \mathrm{T}^4 \qquad \textbf{(5.2)}$$

Stefan Boltzman eşitliğine göre 0.125 W/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Piroliz prosesinin çalışma sıcaklığı 500 °C olarak belirlendiğinden, istenilen ürün sıcaklığı da 500 °C olarak kabul edişmiştir. Ürün ile ısıtıcı arasındaki sıcaklık farkına bağlı olarak radyant edilen net enerji;

$$E = \sigma(T_h^4 - T_p^4) \quad \textbf{(5.2a)}$$

eşitliğine göre 0.110 W/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Absorbe edilen net enerji miktarını belirlemek için F (görüş katsayısı) faktörünün hesaplanması gerekmektedir. Paralel düzlemler için görüş katsayısı grafiği kullanılanarak 50 cm boyutundaki ısıtıcı için belirlenmiş görüş katsayısı (F), genişlik (L), uzaklık (D) değerleri Çizelge 5.4 'te yer almaktadır.

Çizelge 5.3: Görüş katsayısına bağlı olarak belirlenen fırın boyutları.

F	L_1/D	L_2/D	L_2 (cm)	D (cm)	L_1 (cm)
0.85	10	10	50	5	50
0.80	10	6	50	8.33	83.3
0.75	10	4	50	12.5	125
0.75	5	7	50	7.14	35.7
0.75	4	15	50	3.33	13.33
0.70	10	3	50	16.66	166.6
0.70	5	4	50	12.5	62.5
0.65	10	2.25	50	22.22	220
0.65	5	3.25	50	15.38	76.9
0.65	4	4	50	12.5	50
0.60	10	2	50	25	250
0.60	5	2.5	50	20	100
0.60	4	3.35	50	15.38	61.52
0.55	10	1.75	50	28.5	285
0.55	5	2	50	25	125
0.55	4	2.25	50	22.22	88.8

F faktörünün 0.65 seçilmesiyle fırın kavitesinin genişliği 76.9 cm ve ısıtıcı ile numune arasındaki uzaklık da 15.38 cm olarak belirlenmiştir. Numunenin ısıyı absorblama verimi 0.85, filamentin ısıyı yayma verimi 1 olarak belirlenmiştir.

Numunenin absorlayabildiği enerji miktarı;

$$E = \sigma(T_h^4 - T_p^4)\ x\ \varepsilon\ x\ F \qquad \textbf{(5.2b)}$$

eşitliğinden 0.065 W/cm^2 olarak hesaplanmıştır. İçerisine 100 g cila ramatı yerleştirilen fırının 40 dakikada 500°C' ye ulaştığı belirlenmiştir.

5.5 İnfrared Piroliz Deneyleri Sonuçları

Isıtma prensibinin değiştirilmesiyle infrared radyasyonun kütle kaybı ve reaksiyon süresi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 5.11' de infrared radyasyonla gerçekleştirilen piroliz deney düzeneği yer almaktadır.



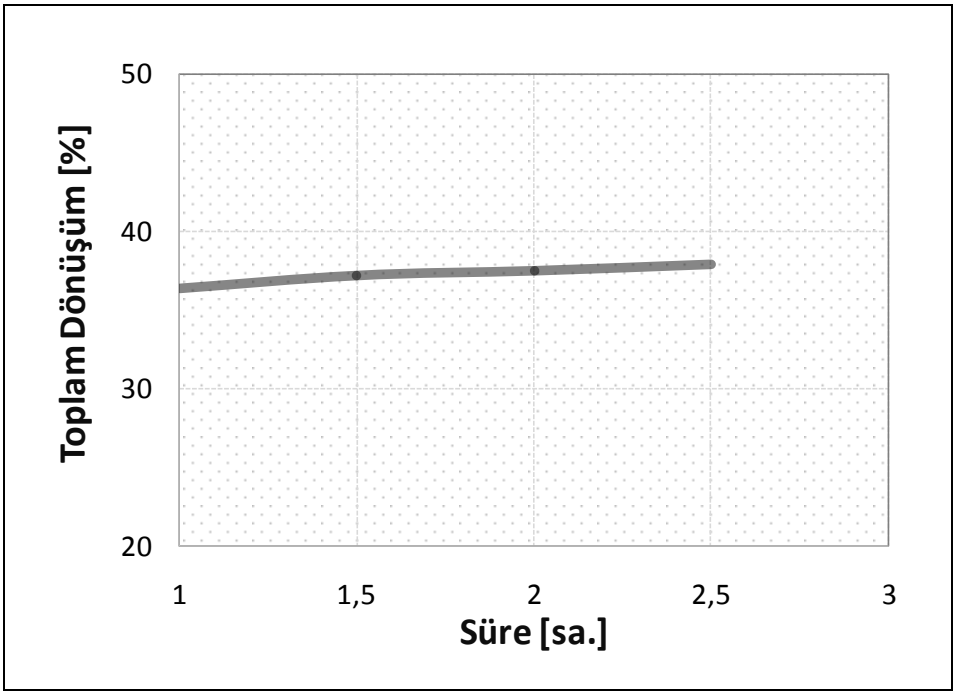
Şekil 5.11 : IR piroliz deney düzeneği.

Çizelge 5.4' te farklı sürelerde meydana gelen kütle kaybı oranları verileri yer almaktadır.

Çizelge 5.4 : IR sisteminde dönüşüm oranının süreyle değişimi.

Sıcaklık [°C]	**Azot Debisi [L/ sa]**	**Süre [sa]**	**Kütle Kaybı [%]**
500	300	1	36.33
500	300	1.5	37.20
500	300	2	37.48
500	300	2.5	37.85

Geleneksel fırında 500°C sıcaklığa ulaşmak 75 dk. sürerken, infrared karbon filamentli fırında bu süre 40 dk. olarak belirlenmiştir. Klasik elektrik direnç fırınında numunenin bozunmaya başlaması için 30 dakikalık bir süre gerekirken, infrared fırında sistem açıldıktan 10 dk. sonra numune parçalanmaya başlamıştır. İnfared fırının PID sistemi 350°C' yi gösterirken numunenin parçalanma hızının yüksek olması numune yüzeyindeki sıcaklığın daha fazla olduğunu göstermiştir. Yayıcılık oranı fazla olan numunenin absorbladığı enerji miktarının da oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 5.12' de kütle kaybı oranının süreyle değişimi yer almaktadır. 1 saat boyunca gerçekleştirilen piroliz işleminde sisteme ilk 45 dk. azot gazı verilmiş, bozunmayı tamamlamak için de son 15 dk. azot kesilerek hava gazı ile süpürme yapıldığında kütle kaybının % 36.67 oranında olduğu görülmüştür. Reaksiyon süresi 1.5 saat olarak belirlendiğinde kütle kaybı oranının % 37.20 saptanmıştır. Artan süreyle beraber dönüşüm oranı % 0.5'lik bir yükselme göstermiştir. 2.5 saat süreyle piroliz gerçekleştirildiğinde ise dönüşüm oranının önemsenmeyecek miktarda değiştiği görülmüştür.



Şekil 5.12 : IR sisteminde dönüşüm oranının süreyle değişimi [500 °C, 300 l/sa N_2].

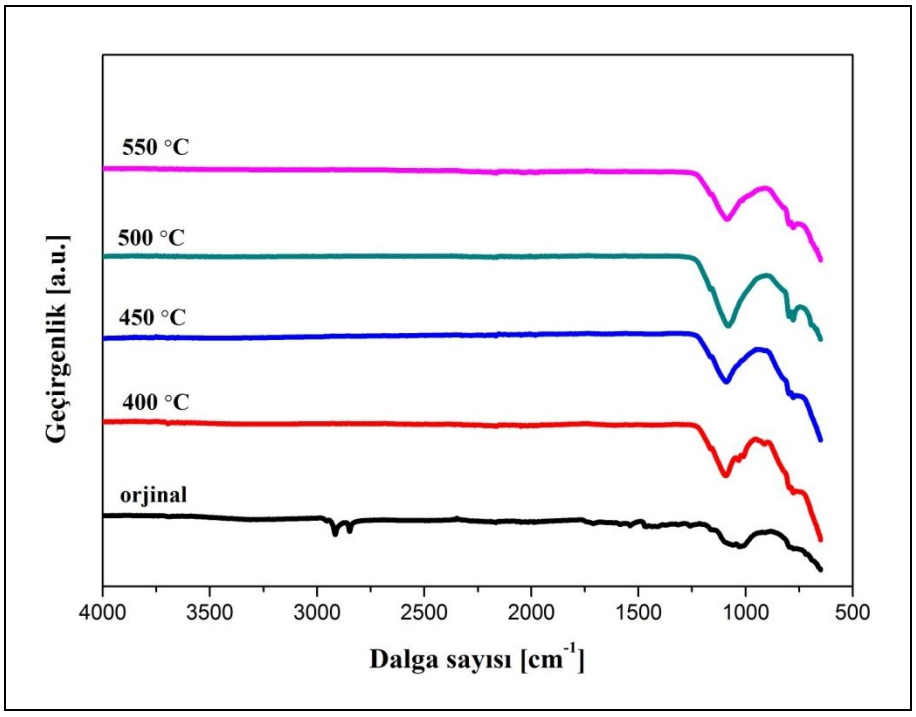
Kütle kaybı oranlarının değişimine göre reaksiyon süresinin 1.5 saat seçilmesi kütlenin termal bozunmaya uğraması için yeterli süre olduğunu göstermektedir.

Piroliz işlemleri sonucunda piroliz gazlarının baca gazı çıkışına metal parçalarını taşıma durumuna karşın cam borular sıcak HNO_3 çözeltisi ile defalarca yıkanmıştır. 250 ml jojede stoklanan çözelti AAS'inde incelenerek Ag analizi yapılmıştır. 0.054 mg/ L oranına kadar tayin yapabilen cihazda, verilen çözeltiler içerisinde Ag tespit edilememiş, bu sonuçla tozlaşmanın engellendiği belirlenmiştir.

5.6 Ürün Analizleri Sonuçları

5.6.1 Sıcaklığın piroliz katı ürünleri üzerindeki etkisi

Sürekli tartım sisteminde sıcaklığın piroliz katı ürünleri üzerindeki etkisini incelemek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.13' te farklı sıcaklıkların katı ürün üzerinde yarattığı değişiklikler yer almaktadır.



Şekil 5.13 : Farklı sıcaklıklardaki piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri.

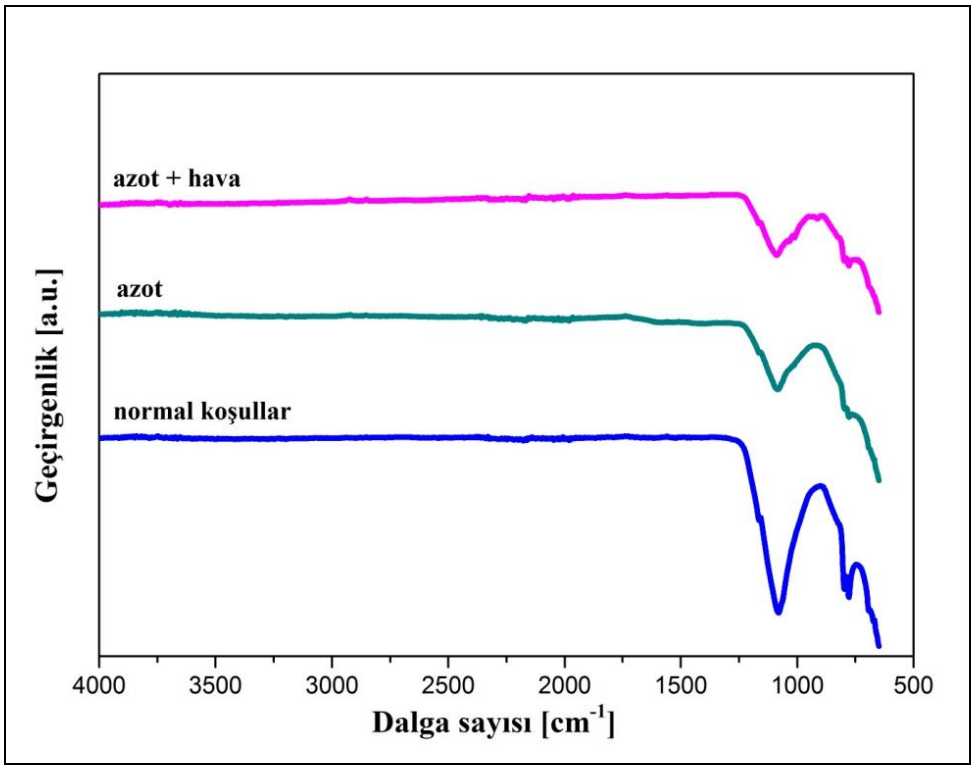
Orjinal numune spektrumunda 2915.61 ve 2848.58 cm^{-1} pik frekanslarında C- H esnemesinden, fonsiyonel grup olarak da alkanların varlığından bahsedilebilir [50]. 1550- 1475 cm^{-1} aralığında asitmetrik N- O esnemesi, nitro bileşenlerin, 1335-1250 cm^{-1}' de C- N esnemesi aromatik aminlerin bulunduğu görülmektedir. Diğer belirgin pik ise 1029.78 cm^{-1}' de görülmüştür. 1250- 1020 cm^{-1}' de C-N esnemesi, alifatik amin fonksiyonel grupları görülmektedir. Artan sıcaklıkla beraber C-H bağlarının parçalandığı görülmektedir. 400°C' de 1092.08, 450°C' de 1090.67, 500°C' de

1080.43, 550°C'de 1086.67 cm^{-1} pikleri amin gruplarının varlığını sürdürdüğünü göstermektedir. 500°C 'de görülen 778.49 cm^{-1} pikinde ise aromatik bileşiklerden söz edilebilir.

Sıcaklık artışıyla ojinal numunenin daha kararlı hale geldiği görülmüştür. 400°C 'den sonra artan sıcaklık katı ürün üzerinde belirgin bir değişiklik yaratmamıştır.

5.6.2 Süpürücü gazın piroliz katı ürünleri üzerindeki etkisi

Piroliz prosesinde ortama verilen gazın katı ürün üzerindeki etkisini incelemek için, FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.14' te farklı gaz ortamlarındaki piroliz katı ürünlerinin FTIR analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 5.14 : Farklı gaz ortamlarındaki piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri.

Ortama gaz verilmeden, normal koşullarda piroliz gerçekleştirildiğinde; 1080.43 cm^{-1} pikinde C-N esnemesi görülmektedir. Piroliz işlemi azot atmosferinde gerçekleştirildiğinde 1088.9 cm^{-1}' de görülen C-N pik şidetinin, normal koşullarda gerçekleştirilen piroliz işlemindeki C-N pikine göre azaldığı görülmektedir. Piroliz işlemi kütle kaybının hızlı olduğu zaman diliminde azot ile daha sonra da tam olarak bozunmanın gerçekleşmesi için hava ile süpürüldüğünde; 1083.4 cm^{-1} pik şiddetinin

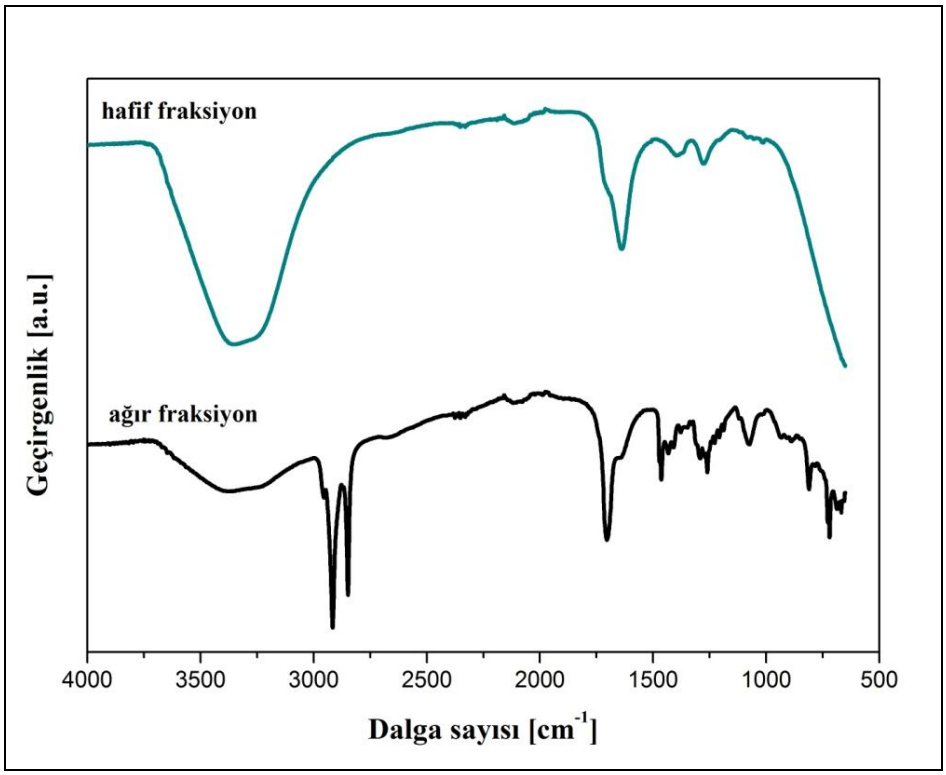
sadece azot ile süpürüldüğünde oluşan C-N pik şiddetiyle benzer olduğu görülmektedir. Süpürücü gaz olarak hava ya da azot kullanıldığınında katı ürün yapısında belirgin bir değişiklik oluşmadığı belirlenmiştir.

Elde edilen verilere göre ortama süpürücü gaz verildiğinde, C-N bağlarını içeri aromatik hidrokarbonların ortamdan uzaklaştırıldığını düşündürmektedir.

5.6.3 Farklı sıcaklıktaki piroliz katı ürünlerinin FTIR analiz sonuçları

Piroliz işleminde elde edilen sıvı ürün bileşimi hakkında yorum yapabilmek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.15' te sıvı içerisindeki hafif ve ağır fraksiyonların FTIR analizleri yer almaktadır.

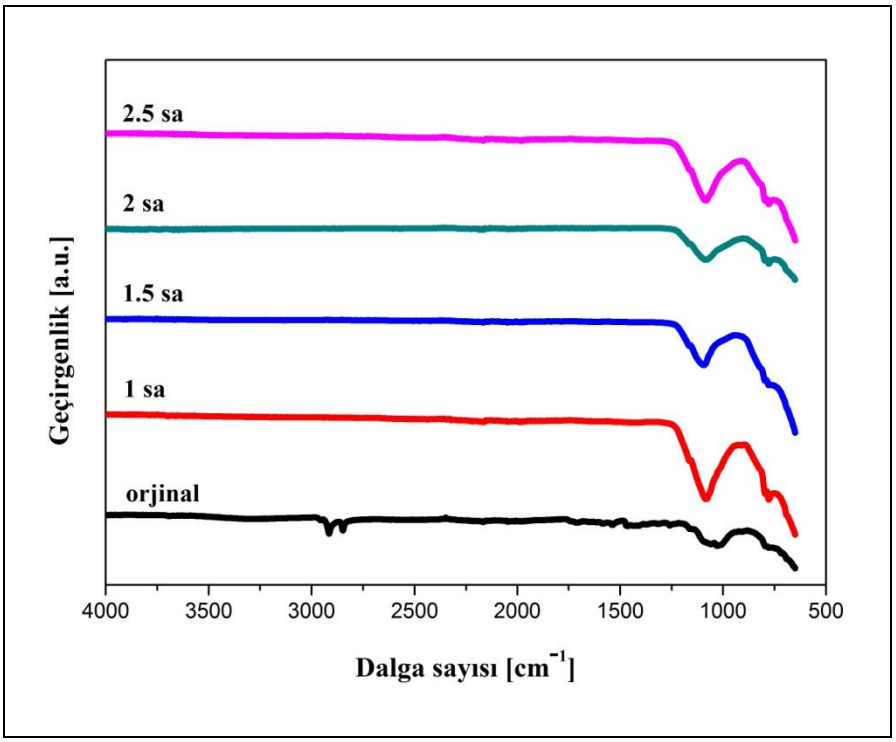
Hafif ve ağır fraksiyonlardaki 3350.28 ve 3383.40 cm^{-1} piklerinde O-H, N-H, C-H esnemelerine bağlı olarak aromatik hidrokarbonların, alkollerin ve aminlerin varlığından söz edilebilir. Hafif fraksiyondaki 1638.64; ağır fraksiyondaki 1704.23 cm^{-1} pikleri C=O esnemesi olduğunu göstermektedir. Parmak izi bölgesinde görülen pikler ise C-C, C-O, C-N bağlarını göstermektedir.



Şekil 5.15 : Sıvı ürün FTIR analizi.

5.6.4 Reaksiyon süresinin piroliz katı ürünleri üzerindeki etkisi

İnfrared fırında farklı sürelerde gerçekleştirilen pirolizin katı ürün üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için yapılan FTIR analiz sonuçları Şekil 5.16'da yer almaktadır.



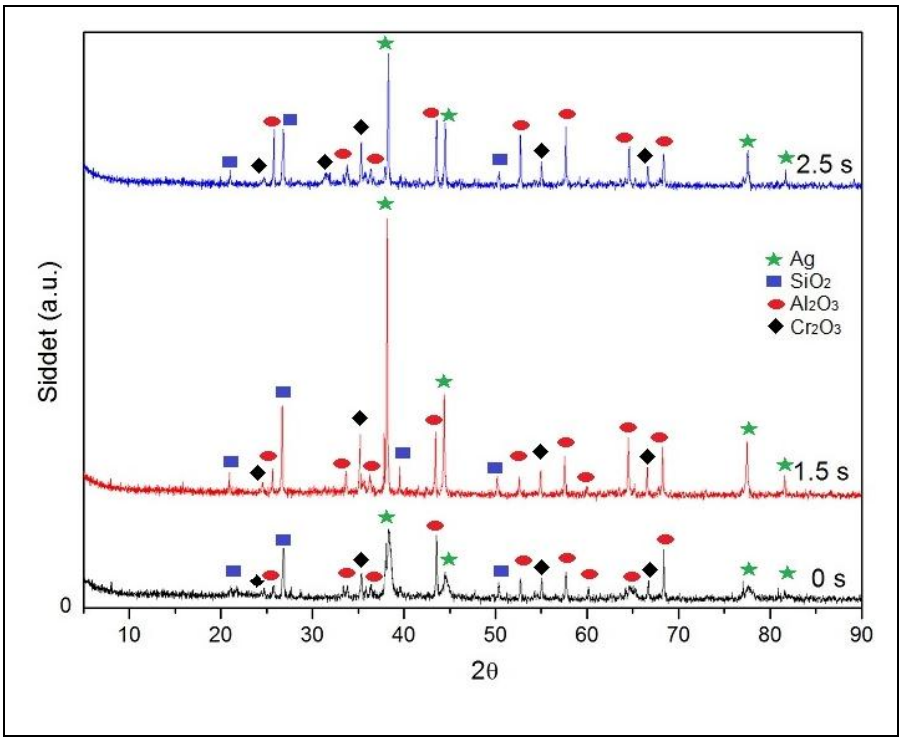
Şekil 5.16 : IR sisteminde farklı sürelerdeki piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri.

30 dk. aralıklarla yapılan piroliz işlemlerinde, sürenin katı ürün üzerinde değişiklik yaratmadığı görülmüştür. 1 sa' de 1080.45, 1.5 sa'de 1095.1 ve 2.5 sa 'de 1085.7 cm^{-1} pikleri görülmektedir. Bu pikler katı ürün içerisindeki alifatik amin gruplarının varlığını göstermektedir. 1.5 ve 2.5 sa deneylerinden elde edilen katı ürünlerin yapısı birbirine daha çok benzemektedir.

5.6.5 IR sisteminde farklı sürelerdeki piroliz katı ürünlerinin XRD analizi

IR sisteminde farklı sürelerde yapılan deneyler sonucunda elde edilen katı ürünlerin XRD analizleri yapılarak yapı içerisindeki fazlar belirlenmiştir. Şekil 5.17' de farklı sürelerde yapılan piroliz deneylerinin katı ürünlerindeki faz değişimleri yer almaktadır. Orjinal numune, 1.5 ve 2.5 saatlik piroliz deneylerinin katı ürünleri ile karşılaştırıldığında faz değişiminin olmadığı görülmüştür. Katı ürünlerin tümünde Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 ve Ag fazlarına rastlanmıştır. 500°C 'de 1.5 ve 2.5 saatte

gerçekleştirilen pirolizin cila ramatlarının yapısında değişime neden olmadığı görülmüştür. 1.5 saatlik piroliz katı ürünündeki Ag pikinin, orjinal numune ve 2.5 saatlik piroliz deneyinin katı ürünündeki Ag pikine göre şiddetinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 5.17 : IR sisteminde farklı sürelerdeki piroliz katı ürünlerinin XRD analizleri.

6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Cila ramatları için yapılan nem tayininde malzemenin %1.14 oranında nem içerdiği görülmüştür.

Kül tayini sonuçlarına göre malzemenin en az % 25-27 arasında uçuçu bileşen içerdiği tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deneylerinde genel olarak artan sıcaklıkla beraber piroliz veriminin de arttığı görülmüştür.

Farklı sürelerde yapılan piroliz deneylerinde sürenin dönüşüm üzerindeki etksi incelendiğinde ise; sürenin artmasıyla katı ürün veriminin arttığı, toplam dönüşümün % 2 oranında azaldığı görülmüştür.

Sisteme terazi entegre edilerek, farklı sıcaklıklarda, kütlenin sabit tartıma ulaştığı süreyi belirlemek için yapılan piroliz deneylerinde, en verimli sonuçlar 500 ve 550°C sıcaklıklarında elde edilmiş, zamanla artan ağırlık kaybının 2.5 saatten sonra değişime uğramadığı tespit edilmiştir.

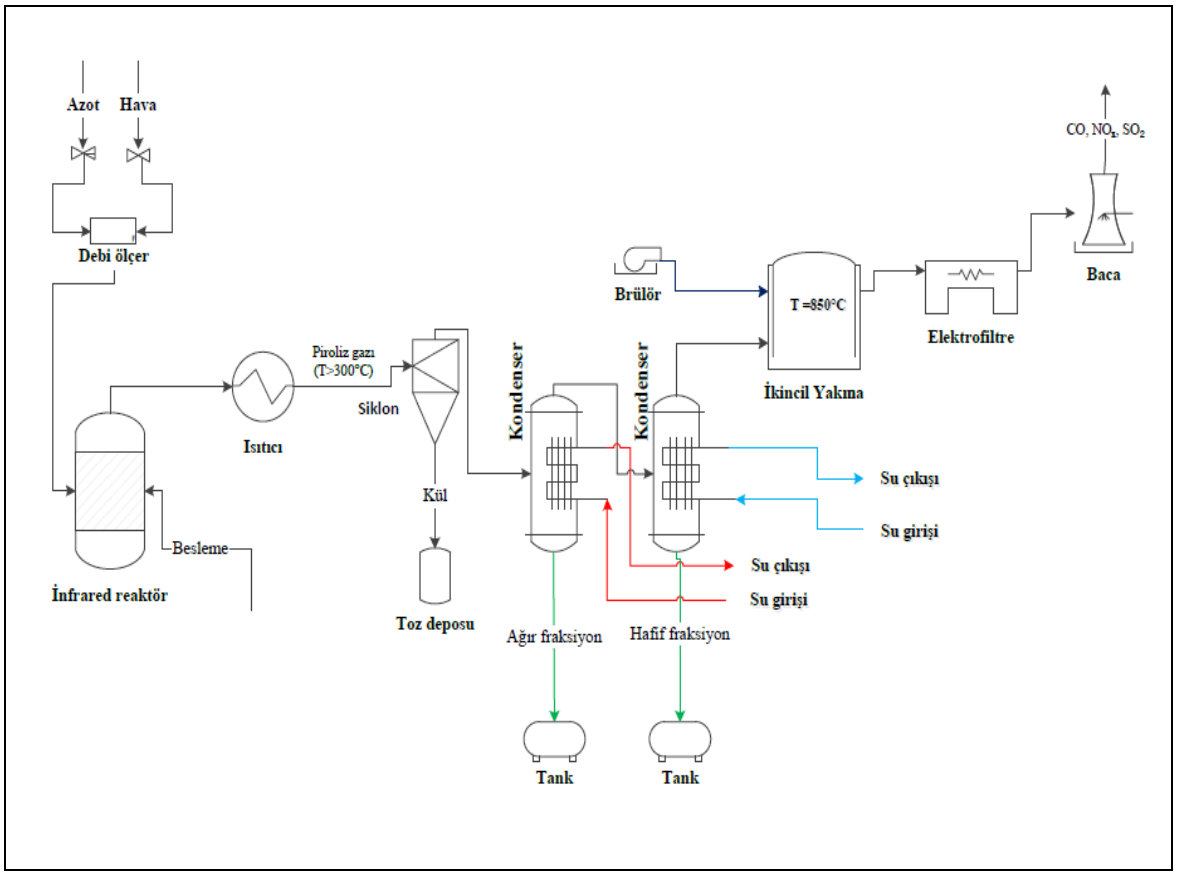
Sürekli tartım sisteminde belirlenen 500°C piroliz sıcaklığı ve 2.5 sa. piroliz süresi parametreleri sabit tutularak süpürücü gaz debisinin piroliz verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, artan gaz debisiyle toplam dönüşüm oranın değişmediği görülmüştür.

Termal bozunmanın tam olarak gerçekleştirilmesi için kütle kaybı hızının azaldığı sürede azot yerine sisteme hava verilerek, dönüşüm oranının arttığı görülmüştür.

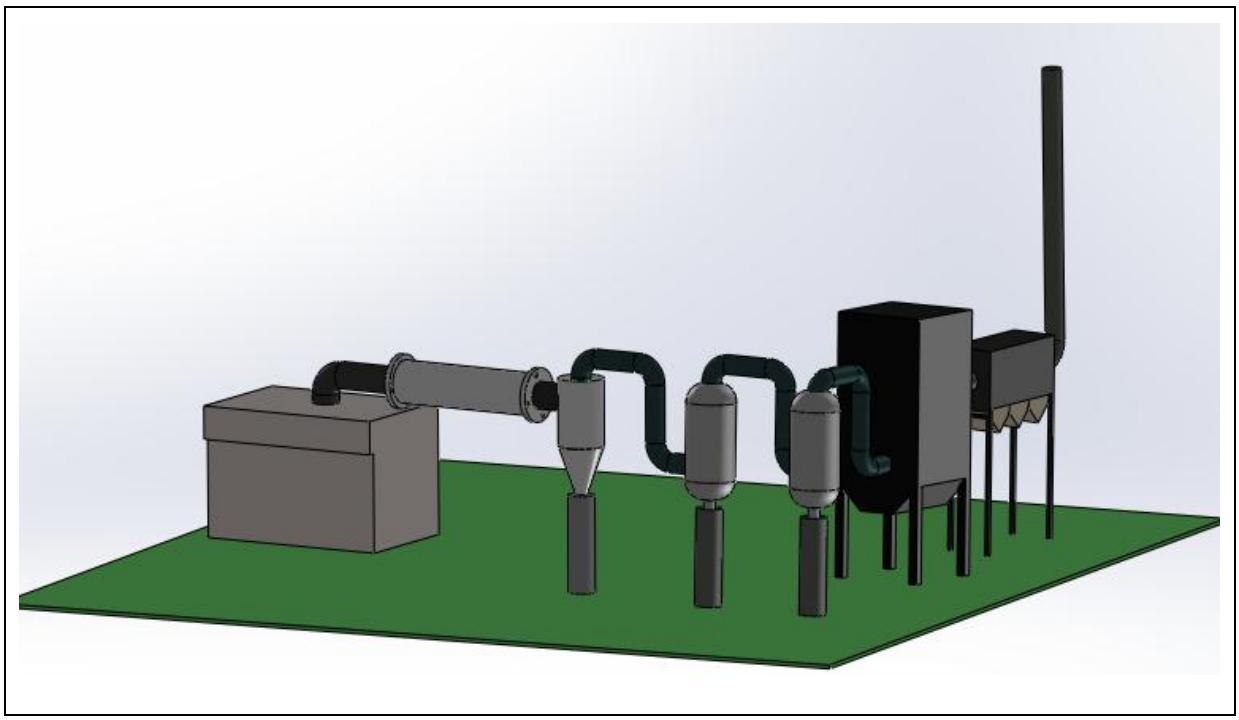
Isıtma sisteminin piroliz üzerindeki etkileri incelendiğinde; 500°C'de yapılan infrared piroliz deneylerininde, geleneksel ısıtma sistemine göre piroliz süresinin 1 saat kısaldığı ve termal parçalanmanın daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Fırın baca gazı çıkışında tozlaşma için yapılan analizde Ag metal parçacıklarına rastlanmamış, tozlaşmanın önlendiği tespit edilmiştir.

Piroliz katı ürünleri için yapılan analizlerde artan sıcaklığın ve sürenin katı yapısında ve faz bileşiminde değişime neden olmadığı görülmüştür.

Piroliz koşulları için elde edilen sonuçlar doğrultusunda oluşturulan proses akım şeması Şekil 6.1' de yer almaktadır. Piroliz gaz ürünlerinin kondense olup boru yüzeylerinde tahribata neden olmaması için, piroliz gaz sıcaklığını taşınma sırasında sabit tutmak için bir ısıtıcı ekipman, ramatlar içerisindeki değerli metal parçacıkların tozlaşma ihtimali dahilinde siklon, emisyon değerlerinin azaltılması için ikincil yakma ünitesi ve 5 µm altındaki değerli metal taneciklerinin yakalanması için de elektrofiltre kullanılması fayda sağlayacaktır. Şekil 6.2' de piroliz prosesi ekipman dizaynı yer almaktadır.



Şekil 6.1: Piroliz prosesi akım şeması.



Şekil 6.2 : Piroliz prosesi ekipman dizaynı.

KAYNAKLAR

[1] **National Mining Association.** The History of Gold, *the American Resource,* Alındığı tarih: 15.09.2013, Adres : http://www.nma.org/pdf/gold/gold_history.pdf.

[2] **Berstein, P., L.**(2008). *Altının Gücü*, Skala Yayıncılık, İstanbul, Türkiye.

[3] **Ancient Enclcyopedia History: Gold,** Alındığı tarih: 16.09.2013 Adres: http://www.ancient.eu.com/gold/

[4] **Çıtak, S.** (2004). *Altın,* Destek Yayınları, Ankara, Türkiye.

[5] **Bayraktar, İ., Yarar, B.**Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Altının Ekstraksiyonu, Ankara, Türkiye, Alındığı tarih: 10.09.2013, Adres: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/f88c7c5d7d94ae0_ek.pdf.

[6] **Dennis, W., Çeviren, Tulgar, E.** (1971). *Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi,* İTÜ Matbaası, İstanbul, Türkiye.

[7] **Erdem, B.** (2006). *İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanımı ve Rafinasyon Prosesinin Optimizasyonu*, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, (yüksek lisans tezi), İstanbul, Türkiye, Adres: http://tez.yok.gov.tr (223576).

[8] **Macdonald, E., H.** (2007). *Handbook of gold exploration and evulation,* Woodhead Publishing, Cambridge, England, ISBN-13: 978-1-84569-254-4 (e-book).

[9] **Sayın, Z., E.** (2010). *Altın Konsantresinden Doğrudan Liç İle Altın Eldesi*, DEÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, (doktora tezi), İzmir, Türkiye, Adres: http://tez.yok.gov.tr (283691).

[10] **Hisar, R.** (1964). *Metal Kimyası Dersleri*, İTÜ Matbaası, İstanbul Türkiye.

[11] **Habashi, F.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy,* **3**, Wiley-VCH, Germany.

[12] **Walker, P., Tarn, W., H**. (1991). *Handbook of Metal Etchants,* CRC Press, Los Angeles, California, ISBN 0-8493-3623-6.

[13] **Durmaz, C**. (2012). *Kuyumculuk Kökenli Cüruflardan Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri İle Altın Geri Kazanımı*, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, (yüksek lisans tezi), İstanbul, Türkiye, Adres: http://tez.yok.gov.tr (315347).

[14] **World Gold Council** *Gold for good Gold and nanotechnology in the age of innovation,* Alındığı tarih: 20.09.2013, Adres:http://www.gold.org/download/rs_archive/gold_and_nanotechnology_in_the_age_of_innovation.pdf.

[15] Arymbaev, J. (2010). *Türkiye'de Altın Piyasasının Yeniden Yapılandırılmasında İstanbul Altın Borsası'nın Yeri ve Finans Sektörüne Katkıları*, YTÜ, Sosyan Bilimler Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, Adres: http://tez.yok.gov.tr (263678).

[16] Altaş, G. (2010). Altın Piyasaları*, Sermaye Piyasasında Günde*m *Dergisi*, **91**, ISSN 1304-8155.

[17] Delfini, M., Manni, A., Massacci, P. (2000). Techninal Note Gold Recovery from Jewellery Waste, *Minerals Engineering*, **13**, sf. 663-666.

[18] Corti C. (2002). Recovery and Refining of Gold Jewellery Srcaps and Wastes, Alındığı tarih: 15.05.2012, London, England, Adres: http://www.gold.org/utilisegold/.

[19] Kaspin, S., Sahaari, Z., M., Mohamad, N. (2009). An Investigation on the Effectiveness of Traditional Gold Recovery Process for Jewellery Scrap, Alındığı tarih: 17.09.2013, Adres: http://eprints.uitm.edu.my/7223/1/LP_SAADIAH%20KASPIN%2009_24.PDF.

[20] Kaspin, S. (2013, Temmuz*). Small Scale Gold Refining: Strengths and Weakness,* International Conference on Technology, Informatics, Management, Engineering &Environment, Bandung, Indonesia, doi: 10.1019/TIME-E.2013.6611959.

[21] Timur, S., İ. (2012). Atık Hurda Ders Notları.

[22] Loewen, R. (1995). *Small Scale Refining of Jewellery Wastes*, Jean Wilson Word Processing, Texas.

[23] Hoke, C. (1940). *Refining Precious Metal Wastes*, Met-Chem Research, U.S.A.

[24] Chandler, A., J., Eighmy, T., Hartlen, J., Hjelmar, O., Kosson, D., S., Sawell, S., E., Vehlow, J.*Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Netherlands, ISBN 0-444-82563-0.

[25] DEFRA. (2007) Advanced Thermal Treatment of Municipal Solid Waste, Alındığı tarih: 10.09.2013, Adres:http://archive.defra.gov.uk/environment/waste/residual/newtech/documents/att.pdf.

[26] Tezçakar, M., Can, Oğuz. (Recydia) Atıktan Enerji Eldesinde Termal Bertaraf Teknolojileri, Alındığı tarih: 21.05.2012, Adres: http://www.recydia.com/.

[27] Tillman, D., A. (1999). *The Combustion of Solid Fuels and Wastes*, Academic Press Limited, San Diego, California.

[28] Lİfe Hawaman Projesi. Tehlikeli Atıkların Yakılması, Alındığı tarih: 21.05.2012, Adres: http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/life/taskb/TR_Vol_1.pdf.

[29] Demirbaş, A. (2010). Hydrogen Production from Biomass by the Gasification Process, *Energy Sources*, **24:1**, sf.59-68.

[30] Belgiorno, V., De Feo, G., Della Rocca, C., Napoli, R.M.A. (2002) Energy from gasification of solid wastes, *Waste Management*, **23**, sf.1-15.

[31] Kabir, M.J., Rasul, M.G., Aswath, N., Chowdhury, A., A. A review on green wastes pyrolysis for energy recovery, Queesland 4702, Australia, ISBN 978-1-61804-110-4.

[32] Mohan, D., Pittman, C., U. , Steele, P., H. (2006). Pyrolysis of wood/ biomass for bio-oil: a critical review, *Energy & Fuels*, **20**, sf. 848-889.

[33] Erdin, E., Katık Atık Ders Notları**,** Alındığı tarih: 21.05.2012, Adres: http://web.deu.edu.tr/erdin/tr/ders/kati_atik/ders_not/yakma-piroliztesisivemaddeakisihesabi.pdf

[34] Demirbaş, A., Arin, G. (2010). An overview of biomass pyrolysis, *Energy Sources*, **24:5**, 417-482, doi : 10.1080/00908310252889979

[35] Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C (1999) Fast pyrolysis processes of biomass, *Renewable & Sustainable Energy Rewievs*, **4**, sf.1-73.

[36] Zaman, A., U. (2010). Comparative study of municipal solid waste treatment Technologies usinf life cycle assesment method, *Int. J. Environ. Sci. Tech.,* **7 (2)**,sf. 225-234.

[37] Girods, P., Dufour, A., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. (2008). Comprasion of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste, *JAAP*, **85**, sf. 171-183.

[38] Freinds of Earth (2002). Briefing pyrolysis and gasification, London, England, Alındığı tarih: 25.05.2012, Adres: http://www.foe.co.uk.

[39] Lam, S., S., Chase, H., A. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis, *Energies*, **5**, sf. 4209-4232; doi: 10.3390/ en51104209, ISSN 1996- 1073.

[40] Lanzetta, M., Di Blasi, C., Buananno, F. (1997). An experimental investigation of heat-transfer limitations in the flash pyrolysis of cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res*., **36**, sf. 542-552.

[41] Heraeus. Understanding Infrared Heating, Alındığı tarih: 5.10.2013, Adres: http://noblelight.net/resources/pdf_downloads/booklet/booklet.pdf

[42] Watlow Electric Company, (1997). Radiant Heating With Infrared, Alındığı tarih: 3.08.2013, Adres: http://www.watlow.com/downloads/en/training/STL-RADM-89.pdf .

[43] Narang, B. (2005, Kasım). *Infrared and Its Application For Drying Coatings On Webs*, Aimcall Fall Technical Conference, Alındığı tarih: 5.10.2013, Adres:http://www.radiantenergy.com/TechnicalData/IR_for_Drying_Coatings_on_Webs.pdf.

[44] Dunn, J., G., Ibrado, A., S., Graham, J. (1994). Pyrolysis of arsenopyrite for gold recovery by cyanidation, *Minerals Engineering*, **8**, sf. 459-471.

[45] Dunn, J., Chamberlain, A., C. (1997) The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis oxidation, *Minerals Engineering*, **10**, sf. 919-928.

[46] Demirbaş, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis agricultural residues, *JAAP*, **72**, sf. 243-248.

[47] Pütün, E., Uzun, B., B., Pütün, Eren, A. (2006). Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolit content and sweeping gas flow rate, *Biosource Technology*, **97**, sf. 701-710.

[48] Sezer, M., Bilgesu, A., Y., Karaduman, A. (2008). Flash pyrolysis of Silopi asphaltite in a free-fall reactor under vacuum, *JAAP*, **82**, sf. 89-95, doi: 10.1016/j.jaap.2008.01.003.

[49] Lam, S., S., Russell, A., D., Chase, H., A.(2010) Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil, *Energy*, ***35***, sf. 2985-2991.

[50] Garai, J., Haggertty, S., E., Rakhi, S., Chance, M. Infrared absorption investigations confirm the extra terrestrial origin of carbonado daimonds, *The Astrophysical Journal*, **653**, sf. 153-156.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Hasret AĞIRCAN
Doğum Yeri ve Tarihi:	Tunceli 12.01.1988
E-Posta:	hasretagircan@gmail.com
Lisans:	Hitit Üniversitesi
	Kimya Mühendisliği