

Bazı Katıların Pirolizi ve Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

Hatice Berat Akkuş

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2009

Characterization Of Some Solids Products That are Holding From Some Materials with
Pyrolysis and Co-Pyrolysis

Hatice Berat Akkuş

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2009

Bazı Katıların Pirolyzi ve Ortak Pirolyzinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

Hatice Berat Akkuş

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Hürriyet Erşahan

İkinci Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

Ocak 2009

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hatice Berat Akkuş"ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazı Katıların Pirolizi ve Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Hürriyet Erşahan

İkinci Danışman :Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım

Üye : Prof. Dr. Ayşe Eren Pütün

Üye : Doç. Dr. Mine Özdemir

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütleyi temsilen hurma çekirdeği ve atıksu arıtım çamurunun ayrı ayrı ve ortak pirolizleri incelenmiş, seçilen katı ürünler CO₂ gazı ile fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. Piroliz deneyleri 350-850°C aralığında 1-1,7 mm büyüklüğündeki örneklerle sabit ısıtma hızı ve N₂ akışı altında yapılmıştır. Örneklerin hem pirolizi hem de ortak pirolizinde artan piroliz sıcaklığı ile katı verimi azalmıştır. Örneklerin 1:1 oranındaki karışımı ile yapılan ortak pirolizin katı verimi üzerine, denenen tüm sıcaklıklarda önemli bir sinerjik etki yapmadığı gözlenmiştir.

Piroliz sonucu elde edilen katılardan adsorpsiyon özellikleri iyileştirilmiş katı ürünler (aktif karbon) elde etmek üzere, seçilen katı ürünler 900 ve 950°C'da farklı sürelerde CO₂ gazı ile aktive edilmiştir. Katıların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve iyot numaraları belirlenmiş, taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları çekilmiştir. 77 K'de azot adsorpsiyonu ile adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilip, yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir.

Katıların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri pirolizden olumsuz, aktivasyon işleminden ise olumlu yönde etkilenmiştir. Sadece piroliz işleminin yapıldığı durumda metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi en yüksek atıksu arıtım çamurunda, 350°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. CO₂ gazı ile yapılan fiziksel aktivasyonda hem sıcaklığın hem de sürenin artışı metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Buna göre 0,3 L/dk CO₂ ile 950°C'de 90 dk işlem gören olan hurma çekirdeği en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. İyot numaralarında da benzer bulgular tespit edilmiştir. Yüzey alanı sonuçları da bu bulguları desteklemekte olup, 950°C'da 90 dk süre ile aktive edilmiş katı ürün en yüksek yüzey alanına(910 m²/g) sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Hurma çekirdeği, atıksu arıtım çamuru, piroliz, ortak piroliz, adsorpsiyon.

SUMMARY

Pyrolysis and co-pyrolysis of date pits and sewage sludge represented biomass from renewable energy sources were investigated, chosen solid products were processed to physical activation with CO₂ gas. Pyrolysis experiments were made under constant heating rate and N₂ flow by samples with size of 1-1.7 mm between 350-850 °C. Solid yield reduced by increasing the pyrolysis temperature in either pyrolysis or co-pyrolysis of the samples. It has been observed that, co-pyrolysis made with the mixture at the ratio of 1:1 of samples did not make an important synergistic effect upon solid yield at all of the experienced temperatures.

To gain solid products improved adsorption properties from solids obtained from the pyrolysis, chosen solid products were activated with CO₂ gas in 900 and 950 °C at different times. Methylene blue adsorption capacities and iodine numbers of solids were determined and taken photos of scanning electron microscopy. Adsorption-desorption isotherms were obtained with nitrogen adsorption at 77 °K and surface areas and pore size distributions were determined.

Methylene blue adsorption capacities of solids were negatively affected from pyrolysis and positively affected from activation operation. In the case of pyrolysis operation only, maximum methylene blue adsorption capacity were obtained from the chars obtained from sewage sludge at 350 °C pyrolysis temperature. In physical adsorption with CO₂ gas, increasing either temperature or time increased methylene blue adsorption capacity. According to this, date pits processed 90 minute at 950 °C with 3 L/min CO₂, had maximum methylene blue adsorption capacity. Similar findings were also determined in iodine numbers. Surface area results also countenanced these finds, solid product activated with 90 minute time in 950 °C had maximum surface are (910 m²/g).

Key words: Date pits, sewage sludge, pyrolysis, co-pyrolysis, adsorption.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı dikkatle yöneten, beni yönlendiren, sürekli anlayış ve yardımlarını gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Hürriyet Erşahan ve Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerde kullanılan atıksu arıtım çamurunu temin ettiğim Bursa Doğu Atıksu Arıtım Tesisi yöneticilerine, deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Hakan Demiral'a, Araş. Gör. Murat Doğru'ya ve bölümümüzün tüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Bana güvenen, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme, hep yanımda olan eşime sonsuz minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ATIKSU ARITIM ÇAMURU.....	5
2.1. Atıksular.....	5
2.2. Atıksu Arıtım Çamuru.....	5
2.3. Atıksu Arıtım Çamuru Tasfiye Metodları	8
2.3.1. Çamur çürütme (stabilizasyon).....	8
2.3.2. Çamur susuzlaştırma.....	9
2.4. Atıksu Arıtım Çamuru Kullanım Alanları.....	10

2.5. Çalışmada Kullanılan Atıksu Arıtım Çamuru.....	13
3. HURMA ÇEKİRDEĞİ.....	16
3.1. Hurma Ağacı.....	16
3.2. Hurma Çekirdeği ve Kullanım Alanları.....	18

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4. PİROLİZ VE ORTAK PİROLİZ.....	22
4.1. Piroliz.....	22
4.1.1. Pirolizden elde edilen ürünler.....	23
4.1.2. Pirolizi etkileyen faktörler.....	24
4.2. Ortak Piroliz.....	25
4.3. Piroliz ve Ortak Piroliz Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar.....	26
5. ADSORPSİYON VE ADSORBANLAR.....	32
5.1. Temel Kavramlar.....	32
5.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	34
5.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	34
5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	34
5.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	35
5.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	35
5.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	36
5.4. Adsorbanlar.....	37
5.4.1. Aktif karbon.....	37
5.4.1.1. Aktif karbonun genel özellikleri.....	38

5.4.1.2. Aktif karbon türleri.....	39
5.4.1.3. Aktivasyon teknikleri.....	39
5.4.1.4. Aktif karbonun uygulama alanları.....	40
5.5. Diğer Adsorbanlar.....	41
5.6. Aktif Karbon ve Adsorpsiyon Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar.....	43
5.7. Metilen Mavisi ve Boyar Madde Adsorpsiyonu.....	44

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
6.1. Hammaddeler ve Hazırlanması.....	45
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	45
6.1.2. Hammaddelerin kaba ve elementel analizi.....	46
6.2. Piroliz Deneyleri.....	47
6.3. Aktivasyon Deneyleri.....	48
6.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	50
6.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu.....	50
6.4.2. İyot numarası tayini.....	51
6.4.3. Azot adsorpsiyonu.....	52
6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri.....	52
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
7.1. Hammaddelerin Özellikleri.....	53
7.2. Piroliz Sonuçları.....	55
7.3. Aktivasyon Sonuçları.....	59
7.4. Katıların Karakterizasyonu.....	62

	XI
7.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçları.....	62
7.4.2. İyot numarası sonuçları.....	73
7.4.3. Azot adsorpsiyon sonuçları.....	74
7.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	82
7.5. Sonuç ve Öneriler.....	86
9. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	89

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
EKLER	
EK 1 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu İçin Çalışma Doğrusu.....	101
EK 2 İyot Numarası Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	102
2.1. Nişastalı İndikatör Çözeltisi	
2.2. Potasyum İyodat (KIO ₃) / İyodür Standart Referans Çözeltisi (0.03941 N)	
2.3. Sodyum Tiyosülfat (Na ₂ S ₂ O ₃ . 5H ₂ O) Çözeltisi (0,038637 N)	
2.4. İyot Çözeltisi (Standart Çözelti) (0,047291 N)	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Atıksuyun arıtım aşamaları.....	14
3.1 Hurma Ağacı	16
3.2 Hurma Çekirdekleri	18
3.1 Hurma çekirdeğinin ve meyvesinin morfolojisi ve anatomisi	20
6.2.1 Piroliz düzeneğinin şematik görünümü	47
6.2.2 Aktivasyon düzeneğinin şematik görünümü	49
7.1 AÇ, HÇ ve K'nın çar verimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi	56
7.2 Karışımın deneysel/teorik (d/t) çar verimi oranının sıcaklık ile değişimi	58
7.3 Karışımların deneysel/teorik (d/t) aktif karbon verimi oranları	61
7.4 AÇ ve HÇ'nin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	63
7.5 350°C'de elde edilen çarların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi.....	63
7.6 550°C'de elde edilen çarların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	64
7.7 800°C'de elde edilen çarların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	64
7.8 HÇ çarlarının Metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi	65
7.9 AÇ çarlarının Metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerinin piroliz sıcaklığı	

ile değişimi	65
7.10 K arlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermelerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi	65
7.11 H aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri	67
7.12 A aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri	68
7.13 Karışımdan elde edilen aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri	68
7.14 Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri (T_{akt} : 900 °C, t_{akt} : 30 dk)	69

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.15 Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri (T_{akt} : 900 °C, t_{akt} : 60 dk)	69
7.16 Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri (T_{akt} : 950 °C, t_{akt} : 30 dk)	70
7.17 Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri (T_{akt} : 950 °C, t_{akt} : 60 dk)	70
7.18 Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri (T_{akt} : 950 °C, t_{akt} : 90 dk)	71
7.19 Ham H ve arların 77 K'de N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	74
7.20 H aktif karbonlarının 77 K'de N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	75
7.21 Ham A ve arların 77 K'de N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	75
7.22 A aktif karbonlarının 77 K'de N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	76
7.23 H ve arlarının gözenek boyut dağılımları	79
7.24 H aktif karbonlarının gözenek boyut dağılımları	80
7.25 A ve arlarının gözenek boyut dağılımları	80

7.26 AÇ aktif karbonlarının gözenek boyut dağılımları	81
7.27 HÇ ve çarlarının SEM görüntüleri	83
7.28 AÇ ve çarlarının SEM görüntüleri	84
7.29 HÇ aktif karbonlarının SEM görüntüleri	85
7.30 AÇ aktif karbonlarının SEM görüntüleri	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kirli su temizleme yöntemleri.....	7
3.1 Hurma Çekirdeklerinin Tahmini Bileşimi	19
7.1 Hurma Çekirdeği ve Atıksu Arıtım Çamurunun Kaba Analizleri	53
7.2 Hurma Çekirdeği ve Atıksu Arıtım Çamurunun Elementel Analizleri.....	54
7.3 AÇ, HÇ ve K'nın Piroliz Çar Verimleri (kütlece %)	55
7.4 Karışımın deneysel/teorik (d/t) çar verimi oranları	57
7.5 Hurma çekirdeğinin birinci reaktörde aktif karbon verimleri (kütlece %) ...	59
7.6 Aktif karbon verimleri (kütlece%) ve yanma değerleri	60
7.8 Çarlar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları	72
7.9 Aktif karbonlar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları	72
7.10 Çarların iyot sayıları	73
7.11 Aktif karbonların iyot sayıları	73
7.12 Katıların BET yüzey alanları ve gözenek özellikleri	77

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayinin giderek gelişmesi, insanların çevreyi hoyratça kullanması, dengelerin gözardı edilerek doğanın sistematiğine zarar verilmesi Dünya'yı giderek içinden çıkılması güç ve zararları kalıcı etkiler bırakacak olan hava, su, toprak kirlenmesi, küresel ısınma, türlerin yok olması gibi durumlara sürüklemektedir. Bu olumsuzlukları önlemek, azaltmak için Dünya'daki teknolojik değişim ve gelişimi kendi haline bırakmamak, kontrol altında tutmak gerekmektedir. Dünya'nın yaşama uygun özelliklerini korumanın etkili bir yolu da artık ve atıkların kontrolü ve olabildiğince yeniden çeşitli şekillerde kazanılmalarıdır.

Bu çalışmada, birçok kullanım alanının yanı sıra özellikle adsorpsiyon için yaygın olarak kullanılan aktif karbon üretimi için, atıksu arıtım süreçlerinden çok miktarda çıkan atıksu arıtım çamuru ve tarımsal bir atık olan hurma çekirdeğinin seçilmesinin yukarıda belirtilen atıkların kontrolü ve olabildiğince yeniden kullanım amacına da uygun olacağı düşünülmüştür.

Fosil yakıtların sonlu, biyokütle kaynaklarının ise yenilenebilir olması, biyokütleyle dayanan enerji dönüşüm süreçlerini cazip kılmaktadır. Biyokütle kaynakları yenilenebilir olmasının yanında bol bulunan organik evsel, endüstriyel, tarımsal vb. atık ve artıkları da içermesi açısından da avantajlıdır. Bu bağlamda, bu çalışmada kullanılan hurma çekirdeği de tarımsal bir atık; atıksu arıtım çamuru ise arıtım tesislerinde çok miktarda ele geçen ve çevresel kaygılarla bertarafı problem olan bir atıktır

Biyokütle kaynaklarından enerji dönüşüm süreçleri ile ısı, elektrik enerjisi, sentetik yakıtlar ve kimyasalları üretmek mümkündür. Bunlara ilaveten uygun biyokütle materyalleri elverişli ise doğrudan, değilse yüzey özellikleri iyileştirilerek adsorban olarak da değerlendirilebilir.

Hurma, Dünyanın kurak ve yarı kurak bölgelerinde önemli bir ürün olagelmıştır. Bu bölgelerdeki insanların ekonomik ve sosyal hayatlarında önemli bir yere sahip

olmuştur. Hurma ağacının meyvesi başlıca ürünü olarak bilinir. Meyvelerin kullanımından sonra çekirdekler atık ürün olarak ortaya çıkar. Hurma ağacı çekirdeği üstüne bazı çalışmalar yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda daha çok kimyasal özellikleri üzerinde durulmuştur (Besbes, et al., 2004).

Bu çalışmada çekirdeğinin iri olması sebebiyle Tunus hurması kullanılmıştır. Tunus'ta yıllık yüz bin ton hurma üretilmektedir. Bunlardan yaklaşık bin ton hurma çekirdeği yağı elde edilmektedir (Besbes, et al., 2004).

Çevreye olan duyarlılık atıksu arıtımının artmasına ve dolayısıyla atıksu arıtım çamurlarının çoğalmasına sebep olmuştur. Atıksu arıtım çamuru yaygın olarak araziye serme, tarımsal kullanım ve yakma gibi yöntemlerle bertaraf edilmektedir (Gasco, et al., 2005).

Çamurun içerdiği organik madde, besi maddeleri, patojenler, metaller ve toksik maddeler çamurun arazide bertarafı ve faydalı kullanımını etkileyen başlıca özellikleridir (Öztürk vd., 2005).

Bertaraf yöntemlerinin olumsuzluklarından sakınmak için atıksu arıtım çamurlarının bir kaynak olarak görülüp aktif karbon üretimi gibi alanlarda değerlendirilmesi daha uygundur.

Günümüzde aktif karbon ayırt edici özelliklerinden dolayı mevcut adsorbanlar arasında başlıca yeri işgal etmektedir. Aktif karbon gıda , kimya, petrol, madencilik, nükleer, farmasötik, otomotiv gibi birçok sektörde kullanılır (El-Hendawy, et al., 2001).

Aktif karbonlar odun, Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu gibi tarımsal biyokütle kaynaklarından üretilbileceği gibi turbadan ve linyit gibi kömürlerden de üretilir. Ekonomik açıdan değeri olmayan tarımsal atıkların ucuz ve geri dönüşümlü olmaları sebebiyle aktif karbon üretiminde kullanımları yaygındır (El-Hendawy et al., 2001).

Aktif karbon adsorpsiyonu atık su arıtımında kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Fakat ticari aktif karbonun yüksek maliyeti araştırmacıları alternatif, ucuz, kolay ve bol bulunabilen adsorbanlar üzerine de yoğunlaştırmıştır (Malik, 2004). Endüstriyel kalitede aktif karbonların bedeli, kalitesine bağlı olarak, 2-4 \$/kg'dan 20-22 \$/kg' çıkabilmektedir (Lin and Juang, 2009). Bu nedenle hem yenilenebilir hem de ucuz olması nedeni ile tarımsal atıklar, ağaç-orman atıkları ve atıksu arıtım çamuru gibi hammaddelerden aktif karbon üretimi üzerinde durulan bir husustur.

Kömür ve biyokütle yapısındaki organik maddelere uygulanabilen piroliz süreci, gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi çok eskiden beri bilinen bir enerji dönüşüm yöntemidir. Bu süreçler termokimyasal veya ısıl enerji dönüşüm süreçleri olarak da bilinir. Piroliz işlemi endotermik olup, teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin/bağların oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Bu ısı çoğunlukla dışarıdan verilir.

Fosil kökenli hammaddelerle biyokütlenin ve muhtelif organik atıkların ve artıkların ortak kullanımını araştırmaları giderek artmaktadır. Ortak kullanım amaçlı başlıca süreçler ortak yakma, ortak gazlaştırma ve ortak pirolizdir.

Ortak piroliz iki materyalin, istenilen oranda, karıştırılarak birlikte piroliz edilmesidir. Ortak kullanım süreçlerinde başta gelen amaç bileşenlerin birbirlerine sinerjik etki (olumlu yönde) yapmasıdır. Sinerjik etki ürün verimleri üzerinde beklendiği gibi ürün bileşimleri ve özellikleri için ya da her ikisinde birden umulur. Ortak kullanım süreçlerinde, bu kapsamda ortak pirolizde sinerjik etki/etkiler ortaya çıkmasa bile birbirinden farklı maddelerin birlikte kullanılması imkânı vermesi bir üstünlük olarak değerlendirilebilir. Bu aynı zamanda, hem ortak pirolizde hem de diğer ortak ısıl dönüşüm süreçlerinde gözetilen bir diğer amaçtır. Çünkü pirolizi mümkün bir materyal yeteri kadar yoksa veya temini mevsimsel olarak değişiyorsa, bol bulunan başka bir kaynak ile takviye edilerek kullanılabilir. Burada özellikle bol bulunan ve/veya yenilenebilir atıkların/biyokütlenin sonlu fosil kaynak olan kömürle ortak pirolizi, ortak yakılması ve ortak gazlaştırılmasının avantajlı ve gelecek vaat ettiği belirtilebilir.

Bu çalışmanın birinci kısmında iki farklı biyokütle kaynağının ve kütlece 1:1 oranındaki karışımlarının çeşitli sıcaklıklarda tek tek ve ortak pirolizleri sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilerek çar (katı ürün) verimleri incelenmiş, elde edilen çarlardan bazılarının bazı yüzey özellikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında yüzey ve adsorpsiyon özellikleri iyileştirilmiş katı (aktif karbon) üretmek üzere çarların fiziksel aktivasyonu yapıp bazı yüzey özellikleri belirlenip adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Çalışmada biyokütlesel hammadde olarak hurma çekirdeği ile atıksu arıtım çamuru kullanılmıştır. Piroliz ve ortak piroliz deneyleri 350–850°C aralığında, sabit ısıtma hızı ve inert gaz akışı altında yapılmıştır. Seçilen çarlar 0,3 L/dk debideki CO₂ gazı ile fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktivasyon işlemi 900 ve 950°C’da farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon testlerinde bazı çarların ve aktif karbonların iyot numaraları; hammaddelerin, bazı çarların ve aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygulanmıştır. Hammaddelerin, bazı çarların ve aktif karbonların N₂ adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı ölçümleri yapılarak gözenek boyut dağılımları elde edilmiş ayrıca taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları çekilmiştir.

2. ATIKSU ARITIM ÇAMURU

2.1. Atıksular

Atıksu, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir (19919 No'lu Resmi Gazete, 1988). Kirli sular çok çeşitli bileşenler içerir. Çizelge 2.1.'de bu kirletici bileşenler ve bunları gidermek için uygulanan yöntemler verilmiştir.

2.2. Atıksu Arıtım Çamuru

Atıksu arıtım çamuru (sewage sludge) atıksu arıtım tesislerinde birincil (fiziksel ve/veya kimyasal), ikincil (biyolojik) ve üçüncül (ikincil işleme ilaveten ve genellikle besin(nutrient) giderimi içindir) işlemler sırasında ortaya çıkan atıktır (Fytily and Zabaniotou, 2008). Bunlar (sulu) çamur (sludge) yapısında oldukları ve evsel (şehir) atıksularının (municipial sewage) işlenmesi esnasında ele geçtiği için İngilizce'de "sewage sludge" olarak adlandırılır. Yapı itibarıyla organik bünyenin yanında inorganik yapıları da içeren bir atıktır. Dünya'da çevre kaygıları nedeniyle tasfiye edilen atıksu miktarı giderek artmakta, buna paralel olarak da ele geçen aktif çamur miktarı artmaktadır. Örneğin yılda yaklaşık 8 milyon ton AB ülkelerinde, kuru temelde 6,2 milyon ton ABD'de evsel arıtım çamuru ele geçmektedir (Park, et al., 2009).

Atık çamurların yapısında 6 tür bileşen vardır. Bunlar; 1) zehirsiz organik karbon bileşikler (kuru temelde yaklaşık %60), 2) azot ve fosfor içeren bileşikler, 3) zehirli inorganik ve organik kirleticiler (a-konsantrasyonları 1000 ppm'in üzerinde 1 ppm'in altında değişen Zn, Pb, Cr, Ni, Cd, Hg ve As gibi ağır metaller, b- poliklorlu difeniller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, dioksinler, pestisitler vb.), 4) patojenler

ve diğer mikrobiyolojik kirleticiler, 5) silikatlar, alüminatlar, kalsiyum ve magnezyumlu bileşikler gibi inorganik yapılar, 6) su (su içeriği %3-5 olabileceği gibi %95'in üzerine de çıkabilir) (Rulkens, 2008).

Atık çamur bağlamında en önemli problemler miktarının sürekli artması, işlem giderlerinin fazla olması ve insan ve çevre sağlığına olumsuz etkileridir. Ayrıca gelecekte de atık su arıtım sürecine göre atık çamur üretimi de sürecek ve 50 g kuru madde/ kişi-gün olarak hesaplanan atık çamur miktarı gelecekte de önemli miktarda değişmeyecektir (Rulkens, 2008). Türkiye'de 2004 verilerine göre, 2,77 milyar m³ atık su kanalizasyon sistemlerinden deşarj edilmekte, bunun %60' arıtım tesislerinde arıtım işlemine (%59'u biyolojik, %28'i fiziksel, %13'ü ileri arıtım) tabi tutulmaktadır. Mevcut tesislere göre 60 g kuru katı/kişi-gün çamur değeri temel alınarak da, Türkiye'deki arıtım tesislerinde üretilecek çamurun 2020'de yılda 1 milyon ton kuru katı çamur miktarına ulaşacağı öngörülmektedir (Salihoğlu vd., 2007). Aktif çamur, gerek biyolojik arıtım tesislerinden fazlasının atılması nedeniyle bol ve ucuz temin edilebilmesi, gerekse de içerdiği mikroorganizma türleri sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması özellikleriyle biosorbent olarak geniş ölçüde kullanım alanı bulmaktadır.

Aktif çamur, atıksularda çözünmüş ve asıltı katı olarak bulunan organik maddeleri havalandırılmalı ortamda yükseltgeyerek kendi enerji ve sentez gereksinimlerini karşılayan ve böylece kirliliği uzaklaştıran topaklaşma eğilimindeki mikroorganizma gruplarıdır. Arıtılan atıksuyun niteliği, kullanılan biyolojik arıtım sistemi ve çalışma koşullarına göre çok geniş bir dağılım gösteren bu mikroorganizma karışımı genelde dört ana sınıfta toplanır. Bunlar, topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar, saprofitler, diğer canlılarla beslenen organizmalar ve zararlı organizmalardır. Topaklaşmayı sağlayan organizmalar atıksudan aktif çamurun ayrılmasını kolaylaştırdığı için en önemli canlı topluluğudur. Saprofitler organik maddelerin parçalanmasından sorumlu olan organizma grubudur. Temelde bakteri olup topaklaşma sağlayan bakterilerin çoğu da bu gruba dahildir. Genelde iki tür olup birincil saprofitler doğrudan organik maddelerin parçalanmasını, ikinciler de birincil saprofitlerin ürettiği metabolitlerin yükseltgenmesini sağlarlar. Çoğu gram negatif olan

saprofitlerin yanı sıra mantar, maya ve kamçılı protozoaların da organik maddeleri doğrudan parçaladığı bilinmektedir (Tanyolaç ve Çelebi,1992).

Çizelge 2.1. Kirli su temizleme yöntemleri (Eroğlu, 2002)

Kirleticiler	Uygulanan Yöntem
Askıdaki katı maddeler	Çöktürme, Izgaradan geçirme veya öğütme Süzme, yüzdürme Kimyevi madde ilavesiyle yumaklaştırma Arazide tasfiye
Ayrışabilir organik maddeler	Aktif çamur sistemleri Damlatmalı filtreler Biyodiskler Stabilizasyon havuzları Havalandırmalı havuzlar Anaerobik tasfiye usulleri Arazide tasfiye
Zararlı mikroorganizmalar	Klorlama Ozon ile dezenfeksiyon Arazide tasfiye
Azot	Nitrifikasyon ve denitrifikasyon Yüksek pH'da havalandırma İyon değiştirme Kırılma noktası klorlaması Olgunlaştırma havuzları Arazi tasfiyesi
Fosfor	Metal tuzları ilavesiyle çöktürme Kireç ilavesi ile çöktürme Biyokimyasal fosfor giderme Arazi tasfiyesi
Kalıcı organikler	Karbonla adsorpsiyon Ozon ile oksidasyon, arazide tasfiye
Ağır metaller	Kimyasal çöktürme İyon değiştirme Arazi tasfiyesi
Çözünmüş inorganik katılar	İyon değiştirme, ters ozmoz, elektrodializ
Yağ ve gres	Yüzdürme

2.3. Atıksu Arıtım Çamuru Tasfiye Metodları

Çamur tasfiyesi, arıtma tesisleri bünyesindeki en karmaşık kısımlardan biridir. Atıksu tasfiyesinde ortaya çıkan çamur miktarı, atıksuyun %1 ila %6'sı gibi düşük bir yüzdesini teşkil etmekle beraber, çamur tasfiye ünitelerinin yatırım bedeli toplam sistem maliyetinin %30-40'ı, işletme maliyeti ise bütün işletme maliyetinin %50'si kadardır. Bu yüzden en uygun çamur tasfiye metodunun seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Çamur bertarafında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; ön işlemler, yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma, dezenfeksiyon, suyunu alma (susuzlaştırma), kurutma, kompostlaştırma, termal indirgeme ve nihai uzaklaştırma. Evsel atıksu çamurlarının tasfiyesinde daha çok çamur çürütme (stabilizasyon) ve yoğunlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır (Eroğlu, 2002). Çamur çürütme ve susuzlaştırma işlemleri aşağıda özetlenmiştir.

2.3.1. Çamur çürütme (stabilizasyon)

Çamur stabilizasyonu başlıca patojenlerin azaltılması, istenmeyen kokunun giderilmesi ve kokuşmanın önlenmesi için gerçekleştirilir.

Mikroorganizmaların çamurda aktif kalması durumunda patojenlerin canlı kalması, koku açığa çıkması ve bozunma meydana gelir. Bu yüzden çamurun uçucu bileşeninin stabilizasyonu gerekir. Stabilizasyon prosesi; uçucu bileşiklerin biyolojik parçalanması, uçucu bileşiklerin kimyasal oksidasyonu, mikroorganizmaları inhibe etmek üzere çamura kimyasal ilavesi, çamurun sterilizasyonu veya dezenfeksiyonu için ısı uygulaması işlemlerinin en az birini veya birkaçını ihtiva eder (Öztürk vd., 2005).

Çamur çürütme işlemi,

1. Anaerobik (havasız)
2. Aerobik (havalı) olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

Anaerobik çürütmede ön çöktürme ve biyolojik çamurların organik maddeleri anaerobik şartlar altında metan ve karbondioksit'e dönüştürülür. Çürütücüler, standart ve yüksek hızlı olmak üzere iki çeşittir. Standart hızlı çürütücüler genellikle ısıtılmaz

ve karıştırılmaz, bekleme süresi 30 ila 60 gün arasında değişir. Yüksek hızlı çürütücüler ise genellikle ısıtılır ve iyi bir şekilde karıştırılır. Gerekli bekleme süresi 20 günden daha azdır. Bu iki işlemin birleşmiş şekli, iki kademeli proses olarak bilinir (Eroğlu, 2002).

Atıksu içerisindeki organik maddelerin havasız ortamda ayrışması iki temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada (hidroliz ve asit fermentasyonu) organik maddelerin asit bakterileri tarafından organik asitlere, alkollere ve CO₂'ye dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci aşama (metan oluşumu) ise asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin, metanojenler tarafından metan, CO₂ ve suya dönüştürülmesini içermektedir (Öztürk vd., 2005).

Havali çamur çürütme havuzlarında çamurun havuzda kalma süresi 10–20 gün arasında seçilmektedir. Çamur çürütme havuzunda su yüksekliği 3–5 m arasında seçilebilir. Hava payı da 0,9–1,2 m alınabilir. Aerobik çamur çürütücülerde oksijen ihtiyacı, okside edilen biyokütlenin 2,3 katı olarak alınmaktadır (Eroğlu, 2002).

Toksik maddelerin aktif çamur sistemleri üstünde olumsuz etkileri vardır. Ağır metaller, asitler, bazlar, pestisitler gibi toksik maddeler biyolojik aktiviteyi sona erdirir. Aktif mikroorganizmalar yok olduklarından çıkış suyu kalitesi düşer (Toprak, 2002).

2.3.2.Çamur susuzlaştırma

Çamurun uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak bakımından katı madde içeriğinin arttırılması veya su içeriğinin azaltılması, yani suyunun alınması gerekmektedir. Çamurun suyunun alınmasının bazı faydaları vardır:

- Çamurun su içeriği azaldığında hacmi de azalacağından uzaklaştırma sahasına nakil masrafı düşer.
- Kürek, kepçe, nakil bandı, traktör gibi vasıtalarla taşınabildiğinden sıvı haldeki çamura göre daha kolay nakledilebilir.

- Yakma söz konusu olduğunda su içeriği azaldığı için yanması kolaylaşır.
- Çamurun tamamen kokusuz olmasını ve ayrışmamasını sağlar.
- Çamurun uzaklaştırılması için araziye serme durumunda, yeraltına sızarak yeraltı suyunun kirlenmesine engel olmak açısından, çamurun suyunun alınması faydalıdır.

Çürütme işleminden geçen çamurların suyunun alınması için; Çamur kurutma yatakları, çamur lagünleri, mekanik su alma işlemleri (pres filtresi, yatay bant filtre, vakum filtresi veya santrüfuj) gibi sistemler kullanılabilir (Eroğlu, 2002).

2.4. Atıksu Arıtım Çamuru Kullanım Alanları

Sürdürülebilir bir kalkınma ve yaşanabilir bir çevre için arıtma tesisi sayısı artmaktadır. Arıtma tesisi sayısı arttıkça oluşacak çamurun, sağlıklı, ekonomik bir şekilde bertarafı ve değerlendirilmesi ön plana çıkmaktadır. Arıtma çamurlarına yalnızca bir sorun olarak bakılması yerine, yüksek organik madde içeriklerine sahip olan, değerlendirilebilir katı atık olarak görmek faydalıdır.

Biyokatılar içeriklerinde azot ve fosfor bileşiklerini, dirençli organik bileşikleri, bitki için gerekli olan makro ve mikro besin elementlerini bulundurmaktadırlar. Bu nedenlerle gübre olarak kullanılabilirler. Toprağın su kapasitesini arttırmak, gözenekli bir toprak yapısı oluşturmak, toprak erozyonunu azaltmak, kation değişim kapasitesini arttırmak gibi yararları vardır. Patojen mikroorganizmaları giderilmemiş biyokatıların kullanımında ise bulaşıcı hastalıklar, yeraltı suyunun kirlenmesi gibi olumsuz sonuçlar doğabilmektedir (Akyarlı ve Şahin, 2005).

Arıtma çamurları çeşitli şekillerde kullanılmakta/bertaraf edilmektedir. Bunlar; düzenli depolama, yakma, denize deşarj, araziye deşarj, kompostlamada katkı maddesi olarak kullanma, gübre eldesi, yakıt, yapı ve yol kaplama malzemesi, çimento sanayisi için hammadde şeklinde sayılabilir (Krogmann, et al., 1997; Liptak, 2000). Örneğin

Kore’de 2004’de üretilen 2426070 ton atıksu arıtım çamurunun %9,8’i geridöngü edilmiş, %1,4’ü araziye serilmiş, %11,7’si kül haline getirilmiş ve %77,1’i okyanusa verilmişti (Park, et al., 2009). Bu yöntemlerden tarımda kullanımın toprakta zararlı bileşiklerin birikmesine, depolamanın metan gazı oluşumuna, kül haline getirmenin tehlikeli hava kirleticilerinin oluşumuna yol açtığını belirtmek gerekir (Jindarom, et. al., 2007).

Atık çamur bir biyokütle materyali olduğu için enerji kazanımına uygundur. Atık çamurdan enerji kazanılmasında çeşitli yollar mevcut olmakla beraber atık çamurun organik yapısı itibariyle enerji kazanımında şu yöntemler belirtilebilir: 1- Havasız ortamda parçalama, 2- Biyoyakıt üretimi, 3- Mikrobiyolojik yakıt hücresi ile elektrik üretimi, 4- Yakma, 5- Kömürlü güç santrallerinde ortak yakma, 6-Gazlaştırma, 7- Piroliz, 8-Çimento ve yapı malzemeleri üretiminde enerji ve hammadde kaynağı olarak kullanma, 9- Hidrojenle ısıtılma tabi tutmak (Rulkens, 2008).

Arıtma çamurlarının yakılarak değerlendirilmesinde tek başına yakma ve birlikte yakma teknolojileri kullanılmaktadır. Yakma sırasında atık içindeki su oranı maliyeti belirleyen unsurdur. Yakma tesislerinde ön kurutmalı klasik yakıcılardan son yıllarda akışkan yataklı yakıcılara geçilmiştir (Toraman ve Topal, 2003).

Aktif çamurun adsorban olarak kullanımı da söz konusu olup, bu kapsamda çamurun doğrudan veya aktif karbon üretimi ile adsorban olarak değerlendirilmesi mümkündür. Bir çalışmada arıtma çamuru uygun koşullar altında bazı kimyasallar ile ön aktivasyona tabi tutulduktan sonra pirolizi yapılarak aktif karbon üretimi incelenmiştir (Aydın vd. 2007). Literatürde aktif çamurun doğrudan adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar da vardır. Yener ve Aksu yaptıkları bir çalışmada fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol adsorpsiyonunda kullanılabilir pahalı ve rejenasyonu zor bir malzeme olan aktif karbona alternatif olarak kurutulmuş aktif çamuru denemişlerdir. Bu üç kirletici için neredeyse aktif karbon kadar yüksek kapasitede ve daha yüksek adsorpsiyon hızlarında değerlendirilebileceği sonucu görülmüştür (Yener ve Aksu, 1999).

Atıksu arıtma çamurunun adsorban olarak değerlendirilmesine yönelik olarak literatürde, evsel kaynaklı arıtma çamurlarının pirolizi sonucu yüzey alanı gelişimi sağlanmasına rağmen elde edilen adsorpsiyon verimlerinin düşük olması nedeniyle giderim çalışmalarında tercih edilmediğini vurgulayan çalışmalar da vardır (Aydın, 2004; Jeyaseelan vd., 1996; Aydın vd.'den, 2007).

Metal giderimi için arıtım çamurundan iki farklı yöntemle aktif karbon üretiminin incelendiği bir çalışmada, kimyasal aktivasyon yönteminde, 1:1 oranında H₂SO₄ emdirilen çamur 3°C/dk ısıtma hızında 450° C'de piroliz edilip daha sonra bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Diğer yöntemde ise ortamdaki O₂'yi tüketmesi için fuel coke partikülleri (<1 mm) çamurla ortak pirolize tabi tutulmuştur. Bu şekilde inert atmosfer sağlanarak azot ya da helyum gazı kullanılmadan piroliz yapılabildiği için maliyet düşmüştür. Elde edilen adsorbanların Na⁺, K⁺, Mg⁺ ve Ca⁺² giderme potansiyeli incelenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. (Gasco, et al. 2005).

Canlı aktif çamur sistemi üzerinde bazik bir boyarmadde olan Maxilon Red BL-N boyasının adsorpsiyon karakteristikleri incelenmiş ve adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uyduğu görülmüştür (Başbüyük ve Foster, 2003).

Arıtma işlemleri sonucunda meydana gelen arıtma çamurlarının anaerobik yöntemlerle stabilizasyonu ile patojen mikroorganizma konsantrasyonu ve organik madde içeriği azalır. Anaerobik çürüme işlemi hidroliz, femantasyon ve metanlaşma adımlarından oluşmaktadır. Organik maddeler biyolojik olarak parçalanarak CO₂ ve CH₄'e dönüşür. Anaerobik çürüme derecesine bağlı olarak biyogaz elde edilir. Biyogaz bir temiz enerji kaynağıdır (Filibeli ve Kaynak, 2006).

Çin'de katı atıklar ve arıtma çamurları % 20 oranında kompostlaştırma ile bertaraf edilmektedir. Elde edilen kompost tarımda, ormancılıkta ve çiçekçilikte değerlendirilmektedir (Wei, et all., 2000).

Bir başka çalışmada (Aşık ve Katkat, 2004) gıda sanayisi arıtma tesisi arıtım çamurunun tarımsal kullanım alanı incelenmiş ve toprak özellikleri üzerinde meydana getirdiği olumlu değişimler rapor edilmiştir (Aşık ve Katkat, 2004).

Bir çalışmada İzmir kentinden kaynaklanan katı atık ve arıtma çamurlarının birlikte kompostlaştırılabilirliği incelenmiştir. Değişik katı atık ve arıtma çamuru karışımları için %50'lere varan kütle kaybı ve organik içeriklerinde azalma sağlanmıştır. Depolanması gereken katı atık ve arıtma çamurlarının miktarı kompostlaştırma yöntemi ile azaltılabilir, değerli bir ürüne dönüştürebilir (Alten ve Erdin, 2006).

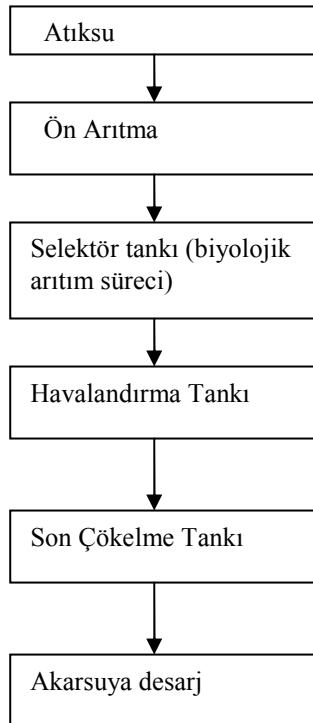
2.5. Çalışmada Kullanılan Atıksu Arıtım Çamuru

Çalışmada kullanılan atık çamur Bursa Büyükşehir Belediyesi Doğu Atıksu Arıtım Tesisinden alınmıştır. Bu tesis şehrin doğu kısmındaki evsel atıksuları arıtmaktadır. Tesiste arıtım fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Tesiste toplanan atıksu önce arıtılıp ardından akarsuya deşarj edilmektedir.

Taşkın savağı ve ızgarasından geçerek giriş yapısına gelen atıksu ön arıtma tesislerinde (ön arıtma, iki kademeli burgulu pompalar, ızgara, kum tutucu, ve debi ölçüm ünitelerinden oluşmaktadır) fiziksel olarak arıtıldıktan sonra selektör tankına gider ve biyolojik arıtım süreci başlar.

Bu ünite, ön arıtma ünitelerinden gelen atıksuyun çok kısa bir süre, havasız ortamda, geri devir çamuru ile karıştırılması ve mikroorganizmaların prosese uygun şartlara getirilmesi sağlanmaktadır. Havuzda karıştırma dalgıç karıştırıcı ile yapılmaktadır. Anaerobik biyofosfor tanklarında selektör tankından alınan atıksu içerisindeki fosforun biyolojik olarak giderimi gerçekleşmektedir. Havalandırma tankları, anaerobik tanklardan alınan atıksuyun istenilen kriterlere uygun arıtımını gerçekleştirmektedir. Bu ünitelerde, her biri 4 tanktan oluşan 4 hat mevcuttur. Her bir hattaki tankların birisinde havalandırmamız, diğer üçünde havalandırmalı ortam

sağlanarak azot ve karbon giderimini içeren proses gerçekleşmektedir. Her tankta düşük hızlı dalgıç karıştırıcı bulunmaktadır. Her tankta oksijen redüksiyon potansiyeli (ORP) ölçme cihazı yerleştirilerek anaerobik şartlar izlenmektedir. Havalandırma havuzunda aerobik ortam koşullarının sağlanması için gerekli hava, üfleçler vasıtasıyla temin edilmekte ve havuz tabanına yerleştirilen membran difüzörler vasıtasıyla homojen olarak atıksuya verilmektedir. Her bir tankta düşük hızlı dalgıç mikser, ORP ölçme cihazı ve havuzlardaki oksijen miktarını ölçmek ve buna bağlı olarak havalandırma ekipmanını kontrol etmek amacıyla çözünmüş oksijen metre (ÇO-metre) bulunmaktadır. Aerobik bölümden anoksik bölümün başına sirkülasyon sağlamak için sirkülasyon pompaları kullanılmaktadır. Havalandırma tanklarından alınan atıksudaki çamur kütlelerinin yoğunluk farkı prensibi ile çökelti olarak atıksudan ayrılacağı dairesel havuzlara son çökeltme tankları adı verilir. Arıtılmış su, havuz üst kenarında teşkil edilen savaklarla toplanıp, debi ölçüm yapısında debisi ölçülerek Deliçay'a de şarj edilir. Bu işlemler şematik olarak Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Atıksuyun arıtım aşamaları

Tabana çökelmiş olan mikroorganizma kütlesi (çamur) ise geri devir pompa yapısındaki pompalar ile tesisin başına (selektör tankına) geri devir edilir. Fazla çamur ise yine pompalar vasıtasıyla çamur susuzlaştırma ünitelerine iletilir. Son çökeltim havuzlarında tabana çöken çamurun ve yüzeydeki köpüğün sıyırılması için kenardan tahrikli, yarım köprülü sıyırıcı monte edilmiştir. Yüzeyden sıyırılan köpük çamur ızgaralarına iletilir.

Bu çalışmada kullanılan aktif çamur tesisten son aşamada, kireçlemenin ardından alınmıştır. Kireçlemeden sonra çamur kamyonlarla depolama alanlarına taşınmaktadır.

Numunenin alındığı atıksu arıtma tesisinde oluşan fazla çamurun susuzlaştırılması için çamur arıtma üniteleri kullanılır. Bu üniteler; çamur ızgaraları, çamur dengeleme tankı, belt tip yoğunlaştırıcı, belt pres susuzlaştırma ekipmanı ve çamur stabilizasyon ünite ve ekipmanını içermektedir. Tesiste yapılan işlemler aşağıda özetlenmiştir.

1. Fazla çamur, ızgaradan geçirilerek çamur dengeleme tankına alınır.
2. Çamur, çamur tanklarında homojen hale getirilir. Çamurun anaerobik (havasız) ortama geçişini önlemek için blower ve difüzörlerle havalandırılması yapılır.
3. Dengeleme tankından belt pres besleme pompaları vasıtasıyla alınan çamur, yoğunlaştırılması ve suyunun alınması için belt tip yoğunlaştırıcı ve ardından belt-pres'e iletilir. Fazla çamur yoğunlaştırıcıdan önce polimer madde ile karıştırılır.
4. Belt-Pres'ten çıkacak çamur en az % 20 katı madde içeriğine sahip olacaktır. Çamur keki konveyörler ile çamur stabilizasyon ünitesine iletilir.
5. Çamur stabilizasyon ünitesi, çamur katı madde içeriğinin % 35'e çıkarılabilmesi için çamurun kireç ile karıştırılmasını içermektedir. Ünite, kireç depolama silolarını, borulu burgulu konveyörden oluşan kireç besleme sistemini ve çamur ile kirecin karıştırılacağı tankı içermektedir. Karıştırma işlemi bina içinde gerçekleştirilip ortamdaki alandan alınan hava gaz yıkayıcısından geçirilerek koku probleminin önlenmesi sağlanmaktadır.
6. Stabilize olmuş çamur, yükseltici bir konveyör vasıtasıyla treyler veya kamyonla yüklenip depolama alanına iletilir (www.buski.gov.tr).

3. HURMA ÇEKİRDEĞİ

3.1.Hurma Ağacı

Hurma, insanoğlunun yetiştirdiği en eski bitki çeşitlerinden biridir. Hurma ağacı Resim 3.1.'de görülmektedir. Sümerler hurmayı en azından 5000 sene önce ilk defa yetiştirmişlerdir. Kuzey Afrika ve Orta Doğu bölgelerinin ekonomisinde çok eskiden beri büyük bir rol oynar. Amerika'ya İspanyollar tarafından 19. yüzyılın başlarında getirilmiş ve Meksika civarında yetiştirilmiştir. İlk defa Basra Körfezinde yetiştirildiği tahmin edilen hurma bitkisi yaklaşık 18-24 m boyundadır. Yapraklarının bir kısmı yere doğru sarkar ve bir kısmı da yukarı doğrudur. Yapraklarının uzunlukları 6 m civarındadır. Gövdeleri diktir. Tabanından birçok sürgün verir. Yalpaze olan yapraklarının büyükleri tepede toplanmıştır. Çiçekleri genellikle tek cinslidir. Başak tipindeki çiçekleri "spata" adı verilen büyük yapraklarla çevrelenmiştir.



Resim 3.1. Hurma Ağacı

Gövdesinde yapraklar genellikle toplu olarak bulunur. Küçük sarı çiçekleri toplu halde açarlar. Farklı cinsiyetli çiçekler ayrı ağaçlarda yetişir. Dişi çiçekler zamanla tek

tohumlu meyvelere dönüşürler. Meyveleri sarımsı kahve renkli, dış kabuk sarımsıdır. Orta kısım etli ve şeker bakımından zengindir (www.türkçebilgi.com).

Ülkemizde *Phoenix dactylifera* türü örnekleri azdır. Buna karşılık *Phoenix canariensis* daha çok yetiştirilmektedir. Gövde tabanında sürgünler vermesi ve tohumların daha kısa ve şişkin oluşu ile ayırt edilir. Batı ve Güney Anadolu ve Akdeniz bölgesinde yetiştirilmektedir. Ülkemizde yetişen hurma meyvelerinin gıda bakımından değeri yoktur, ağaçlar daha çok gölge verici olarak kullanılırlar. Hurmanın meyvesi tatlı ve besleyicidir. Yaklaşık % 20 nem ihtiva eden taze hurmalarda % 60-65 şeker ve % 2 protein vardır. Kurumuş hurmalarda şeker oranı % 75-85 civarındadır (www.türkçebilgi.com).

Hurma ağaçları tohumlarıyla (yani, hurma meyvesinin içindeki tek çekirdekleriyle) üretilir. İyi çimlenme için hurma tohumunun taze olması gerekir. Dikilecek tohum üzerinde meyvenin etli kısmı ve zarımsı kabuğu çıkarılıp tohum yıkanmalıdır. Bunlar tohumdan uzaklaştırılmadıkça çimlenme olmaz. Tohumlar ithal torfla perlit ya da volkan tüfü (ponza taşı) karışımının içine ekilebilir (www.bilgilik.com).

Tohum ekilirken uzun ekseni yatay olacak şekilde yatırılır. Üzeri 6-10 mm. kalınlığında sözü edilen karışımla kapatılır. Çimlenme için en uygun sıcaklıklar 25-32 derecelerdir. Hurma tohumları birkaç hafta içinde çimlenir.

Hurma ağaçları sıcak ve kurak iklime gereksinim duyar. Ülkemizde Akdeniz ikliminin yaşandığı yöreler hurma ağaçlarının gelişimine çok uygundur. Kışın sıcaklık sıfır derecenin altına indiğinde hurma ağacının gelişimi durur. -10 derecede büyük zarar gören ağaç -12 derecede donup ölür (www.bilgilik.com).

Hurma ağaçları, doğası gereği kuraklığa dayanıklıdır. Ülkemizde yetiştiriciliğinin yapıldığı Akdeniz bölgemizde, yaz mevsimini hiç sulanmadan geçirebilir. Topraktaki taban suyu yüksekse ve ağaçların kök düzeyine yakınsa hurma ağaçlarını sulamaya gerek kalmaz.

Hurma ağaçları sonbaharda, meyveleri kendine özel rengi ve tadı kazandığında geciktirilmeden hasat edilir. Bunun için hurma meyvesi salkımları, ağaçta, yaprak koltuğuna yapıştığı yerden testereyle kesilir. Daha sonra bu salkımlar güneş görmeyen havadar bir yere asılarak meyveler kurutulur ve yenilecek kıvamına getirilir.

3.2. Hurma Çekirdeği ve Kullanım Alanları

Hurma çekirdeği, hurmanın içinde yer alan sert yapılı, bir bileşendir. Hacmi hurmanın cinsine göre değişir. Hurma çekirdeği ince bir zarla kaplıdır. Ortasında uzunlamasına bir yarık vardır. Yarığın içinde de ince bir ipçik vardır. Çekirdeğin sırt kısmında da bir nokta bulunur.

Hurma uzmanları hurma cinsini tayin etmede hurmanın kendisinden değil çekirdeğinden yararlanırlar. Yani arkasındaki noktadan ve yarığın şeklinden hurmanın cinsinin ne olduğu tam olarak belli olur, meyvesi insanı yanılabilir.

Meyvesine göre hurma çekirdeğinin özellikleri değişir. Çekirdek ağırlığı 0,5 ile 4 g arası, boyu 12 mm ile 36 mm, genişliği ise 6 ile 13 mm kadardır (www.fao.org).

Hurma bitkisinin yan ürünü olan hurma çekirdeği bitkinin tür ve kalitesine bağlı olarak toplam ağırlığının %6-12'si oranında ele geçmektedir (www.fao.org). Resim 3.2.'de hurma çekirdeklerinin fotoğrafı verilmiştir.



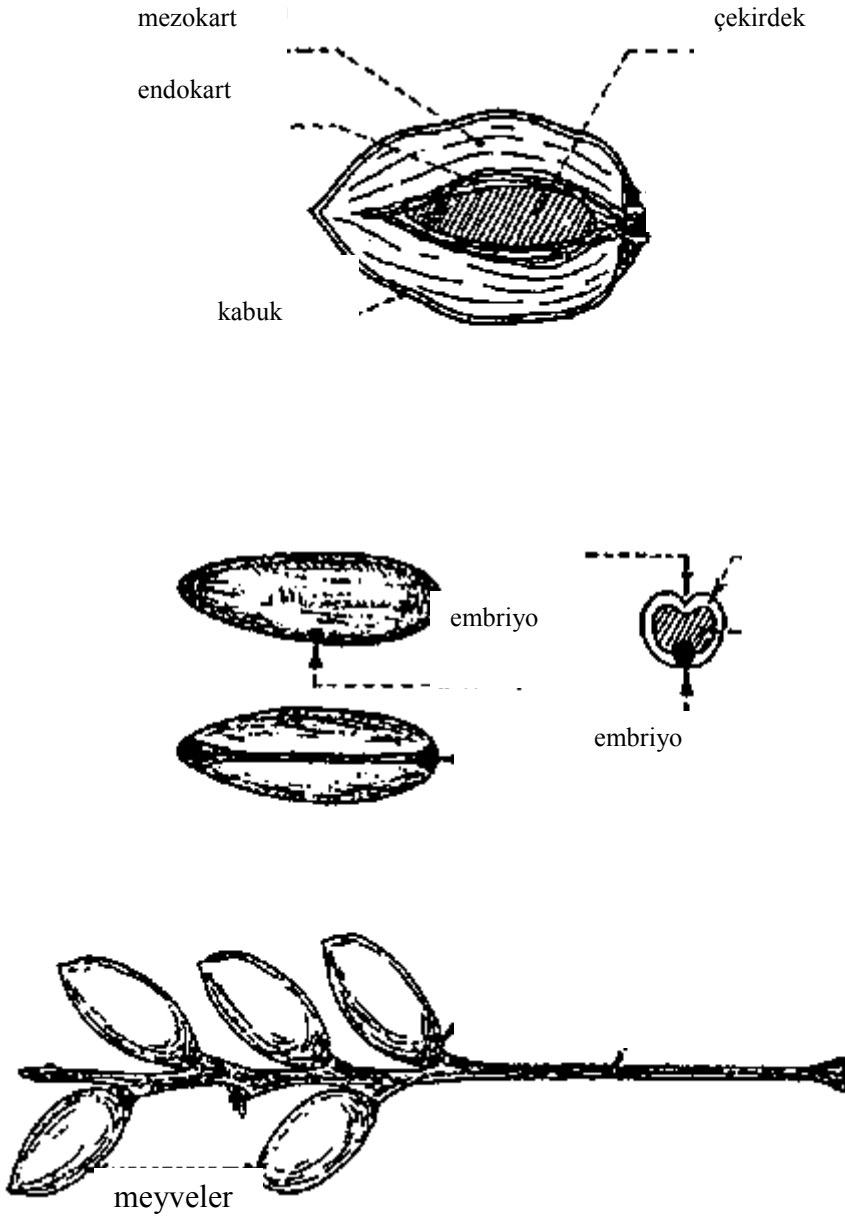
Resim 3.2. Hurma Çekirdekleri.

Hurma çekirdeği çeşitli alanlarda kullanılabilir. Hurma çekirdeklerinden kozmetikte, farmakolojide ve gıda ürünlerinde yararlanılır (Besbes, 2004). Örneğin, hurma çekirdeğinden tıbbi sabun üretilir. Bu sabun mantar tedavisinde ve mikrop kırıcı olarak kullanılır. Yine hurma çekirdeği hayvan yemi olarak kullanılabilir. İncelemeler göstermiştir ki öğütülen hurma çekirdeği % 15 nisbetinde tavuk yemine katılınca tavuklardaki gelişme daha sağlıklı olmuştur. Hurma çekirdekleri suya daldırılarak 72 saat bekletildiğinde %25 'lik bir ağırlık artışı olur. Bir hafta veya daha uzun süre bekletildiğinde ise artış oranı %50 'ye çıkar. Böylece yumuşayarak hayvan yemi olmaya hazır hale gelir. İkinci bir yöntemde öğütmektir. Fakat bu yöntemde hem fazla enerji harcanır hem de makinaların aşınması söz konusudur. Hindistan gibi bazı ülkelerde çekirdekler öğütülerek kahve yapılır (www.fao.org). Hurma çekirdeklerinin bileşimi Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Şekil 3.1.'de ise anatomisi gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Hurma Çekirdeklerinin Tahmini Bileşimi (www. fao.org)

Nem	%	5-10
Protein	%	5-7
Yağ	%	7-10
Ham lif	%	10-20
Karbonhidrat*	%	55-65
Kül	%	1-2

* Karbonhidratların tipik bileşimi: Hemiselüloz %17.5, lignin %11, selüloz %42.5, kül %4).



Şekil 3.1. Hurma çekirdeğinin ve meyvesinin morfolojisi ve anatomisi (www.fao.org)

Hurma çekirdeklerinin bir diğer kullanım alanı sepet, çanta üretimidir. Çekirdeklerin temizlenip parlatılmasıyla takılar yapılır. Çekirdekler fırınlarda yakacak olarak kullanılır ya da yakılan çekirdekler gümüşçülükte kara kalem yahut sürme olarak

değerlendirilir. Hurma çekirdekleri kimya endüstrisinde okzalik asit kaynağı olarak da kullanılır

Al-Shabib ve Marshall (2003) yaptıkları çalışmada, Mısır, İran, Irak ve Suudi Arabistan'da yetişen 14 çeşit hurma çekirdeğindeki yağ içeriği ve yağ asit profilini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada yağ içeriği %5-9 arasında bulunmuştur. Oleik asit bütün çeşitlerde %50 olmakla birlikte 11 farklı yağ asiti bulunmuştur ve bunların değerleri %0,2-12 arasında değişmektedir. Bulunan değerlerdeki farklılıklar kullanılan hurmaların çeşidine, hasat sırasındaki iklim koşullarına bağlanmıştır. Ayrıca bugün hayvan yemi olarak kullanılan hurma çekirdekleri için yenilebilen yağlar ve ilaçlar gibi potansiyel kullanım kaynakları olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Fayadh ve Al Showiman (1990), çalışmalarında parçalanmış hurma çekirdeklerinin suda dağıldığını, böylece korneada oluşan bulanıklığa iyi geldiğini ve baş ağrılarını azalttığını belirtmişlerdir. Benzer olarak bir çeşit hurma çekirdeğinin alkol ekstraktının antimikrobiyal etki gösterdiğini söylemişlerdir (Güven, 2005).

Besbes vd., (2004) hurma çekirdeklerinin yağının renk, oksidatif kararlılık, viskozite ve mikro yapısını incelemişlerdir. Sonuçlar hurma çekirdeklerinin yağının kozmetik, ilaç ve gıda ürünlerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Hurma çekirdeği ve daha birçok tarımsal yan ürün ucuz ve bol bulunuyor olması sebebiyle alternatif bir adsorban grubudur. Elde edilen aktif karbon adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç hammaddesine ve aktivasyon metoduna göre değişir (Genç, 2005).

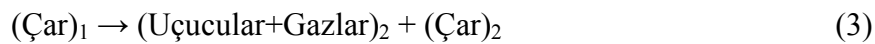
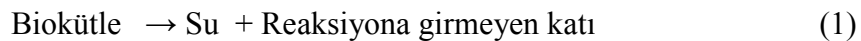
4. PİROLİZ VE ORTAK PİROLİZ

4.1. Piroliz

Hidrokarbon (organik) yapıdaki maddelere (aktif çamur, biyokütle, kömür, plastik vb.) uygulanan ısı enerjisi dönüşüm süreçleri (termokimyasal dönüşüm süreçleri) gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Bu dönüşüm süreçlerinin genel amacı daha temiz ve değerli ürünler (katı, sıvı, gaz) üretmektir. Böylece petrolden üretilen gaz ve sıvı yakıtların eşdeğeri sentetik yakıtların ve kimyasalların petrol dışı kaynaklardan elde edilmesi amaçlanır. Bu genel amacın yanında taşıma kolaylığı, iyileştirilmiş katı ürün eldesi, daha temiz kullanım, biyokütle bağlamında yenilenebilir kaynaklara yönelme ve daha az CO₂ salınımı gibi hedefler de gözetilir.

Piroliz, hidrokarbon yapısına sahip katıların inert ortamda gerçekleştirilen ısı bozundurma işlemidir. Isı etkisi ile, pirolize uğratılan materyalin organik yapısı katı (char = çar), sıvı (katran = tar = oil = biooil = pirolitik sıvı) ve gaz (yoğunlaşmayan ürünler) vermek üzere bozunur. Pirolizde gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak seviyede olmalıdır.

Biyokütlenin pirolizi aşağıda verilen üç adımda gerçekleşir. İlk kademede su ve bir miktar uçucular oluşur. Birincil çar oluşumu 2. kademede gerçekleşir. Son basamak ikincil çarlaşma kademesi olup, 2. kademede oluşan çar çok düşük hızla bozunur ve geride karbonca zengin bir katı kalır (Demirbaş, 2006).



Her ikisi de organik yapıdaki maddelerin ısı bozundurulması olan karbonizasyon ve piroliz teknikleri bazen eşanlı kullanılıyorsa da, bunlar amaçları itibarıyla farklıdır. Karbonizasyonda amaç katı ürün (metalurjik kok üretiminde olduğu

gibi) üretimi olup, şartlar buna göre seçilir. Pirolizde ise amaç gaz ve özellikle de sıvı ürün üretimidir ve işletme şartları bu amaca yönelik şekilde belirlenir. Piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimleri kullanılan piroliz tekniğine (hızlı, yavaş), reaktör türüne (sabit yataklı, akışkan yataklı, sürüklemeli akışlı, serbest düşmeli), piroliz ortamına (inert, kısmen reaktif, vakum, basınçlı, hidrojen eşliğinde) ve piroliz parametrelerine (sıcaklık, parçacık büyüklüğü, alıkonma süresi) ve hammaddeye bağlıdır.

Piroliz inert ortamda gerçekleşen bir işlemdir. Azot, helyum gibi gazlarla inert ortam sağlanabileceği gibi hidrojen gazı varlığında hidropiroliz, vakum altında vakum pirolizi yapılabilir. Vakum pirolizinde uçucu ürünlerin piroliz ortamından çabuk uzaklaştırılması mümkündür. Bunun avantajı da ikincil reaksiyonlara engel olunması böylece sıvı veriminin artmasıdır.

Piroliz, kömür, biyokütle gibi hammaddelere uygulanabileceği gibi, farklı kaynaklardan gelen ve çok değişken miktarlarda, özelliklerdeki katı atıklar için de uygulanabilecek bir enerji dönüşüm sürecidir. Ancak henüz, yakma süreci gibi çok yaygın bir uygulama alanı yoktur. Piroliz çalışmalarında en çok kullanılan reaktörler sabit ve akışkan yataklı sistemler ile sürüklemeli akış ve serbest düşmeli reaktörlerdir.

4.1.1. Piroliz ürünleri

Hem kömür ve biyokütle gibi hammaddelerin hem de çeşitli atıkların pirolizi sonucu, esas olarak, katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç tür ürün elde edilir. Bu ürünler sonraki aşamalarda, istenirse çeşitli işlemlerle başka ürünlere (ikincil ürünler) dönüştürülebileceğinden birincil ürünler olarak da nitelendirilebilir. Katı ürüne ‘char’, sıvı ürüne ‘katran (tar)’ da denir.

Çar (char) da denilen piroliz katı ürünü yakıt olarak, ısı ve elektrik enerjisi üretmek için kullanılabileceği gibi özellikleri uygunsa aktivasyona tabi tutmaksızın doğrudan veya aktive ederek adsorban olarak da kullanılabilir.

Gaz ürün hammaddenin ısı parçalanma reaksiyonlarından elde edilir. İçeriğinde H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 gibi bileşikler bulunur. Gaz ürün yakıt olarak kullanılabilir. Gaz ürün aynı zamanda H_2 kaynağı olarak değerlendirilebileceği gibi, sentez gazı ($CO+H_2$) ayrıştırılarak bu karışımdan başka ürünler elde etmek de mümkündür.

Biyokütle pirolizi sıvı ürünü su (sulu faz) ile suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı ve suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerden (tar = katran; biooil) oluşur. Sıvı ürün çok sayıda kimyasal içeren karmaşık yapıda bir üründür. Sıvı ürünün karmaşık yapısı ligninin indirgenmesinden, yapıdaki bileşiklerin karşılıklı etkileşmesinden ve fenolik bileşiklerin indirgenmesinden kaynaklanır. Piroliz sıvısının su içeriği ürünün viskozitesinin ve ısı değerinin düşmesine neden olduğu gibi kimyasal kararlılık ve saflaştırma işlemlerinde de etkilidir. Piroliz sıvısındaki suyu uzaklaştırmak zordur, çünkü $100^\circ C$ dolayında ürünün kimyasal ve fiziksel yapısı bozulur (Bridgewater and Cottam, 1992). Sıvı ürünler asetik ve formik asit gibi tahrip edici bileşenlere de sahip olduklarından taşıma ve depolamada dayanıklı malzemelerin kullanılması gerekir. Piroliz sıvı ürünü doğrudan yakıt olarak kullanılabilir gibi ileri işlemlere (rafinasyon) tabi tutularak daha değerli sentetik yakıtla dönüştürülebilir ayrıca kimyasallar için hammadde olarak da kullanılabilir.

4.1.2. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizi etkileyen başlıca faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, basınç, parçacık boyutu ve kalma süresidir. Bunlar ürünlerin (katı, sıvı ve gaz) dağılımını ve özelliklerini etkiler.

Isıtma hızı açısından yavaş ve hızlı (ani) piroliz olmak üzere iki tür piroliz işlemi söz konusudur. Aralarında kesin bir ayırım olmamakla beraber yavaş pirolizde ısıtma hızı $1-10^\circ C/dk$ mertebesinde olup, hızlı pirolizde ise materyal saniye hatta milisaniyeler mertebesinde çalışılacak piroliz sıcaklığına getirilir. Yavaş pirolizde saat hatta gün mertebesinde olan kalma süresi de ani pirolizde saniye, milisaniye mertebesinde dir. Uçucu ürün verimi açısından bakıldığında yavaş ve hızlı piroliz arasında büyük fark

vardır. Hızlı pirolizde uçucu ürün verimi, dolayısıyla sıvı ürün verimi fazladır. Yavaş pirolizde ise düşük ısıtma hızı ve kalma süresinin uzun oluşu, oluşan birincil uçucu ürünlerin ortamı terk etmeden ikincil bozunmalarına yol açmaktadır. Bu ise yeniden katıya dönüşme reaksiyonlarını artırarak katı veriminin artmasına neden olmaktadır. Metalurjik kok üretiminde olduğu gibi yavaş pirolizde kalma süresi günlerce olabilir.

Sıcaklık pirolizi hem ürün verimleri hem de bileşimleri açısından etkileyen en önemli parametredir. Sıcaklık artışı ile piroliz dönüşümü ve gaz verimi artar, katı verimi azalır. Hammaddeye ve başka bazı faktörlere göre değişme görülebilmese rağmen, pirolizde sıvı ürün verimi genellikle 500°C'a kadar artıp sonra azalır. Hızlı pirolizde ise, en yüksek sıvı verimini veren sıcaklık daha yüksek değere kayabilir. 700°C'den yüksek piroliz sıcaklıklarında düşük molekül ağırlıklı ürünleri oluşturan reaksiyonlar nedeniyle gaz ürünlerin, özellikle de H₂, CO ve CH₄ gibi gazların oluşumu belirgindir.

Parçacık boyutunun pirolize etkisi değerlendirildiğinde; pirolizde ısı ve kütle aktarımı gerçekleştiğinden, parçacık büyüklüğü oluşturacağı ısı/kütle transferi direnci sebebiyle ürün bileşimini/verimini etkileyebilir. Serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık büyüklüğü kalma süresine, akışkan yataklı reaktörlerde ise minimum akışkanlaşma hızına etki eder (Eken, 2007).

4.2. Ortak Piroliz

Farklı hammaddelerin birlikte değerlendirilmesi giderek yaygınlaşmaktadır. Bunun sebepleri arasında, sonlu fosil kaynakların yenilenebilir kaynaklarla değerlendirilmesi, sinerjik etki beklenmesi, atıkların değerlendirilmesi sayılabilir. Ortak kullanım süreçleri içinde güncel olanları, ortak yakma, ortak gazlaştırma ve ortak pirolizdir.

Ortak piroliz iki materyalin karıştırılarak birlikte piroliz edilmesidir. Birden çok hammaddenin birlikte piroliz edilmesi olayıdır. Birlikte piroliz ile sinerjik bir etki

umudur. Bu etki oluşmasa da tek başlarına pirolizleri verimsiz olan maddelerin başka bir hammadde ile pirolizi sağlanıp verimde artışa gitmek mümkündür. Ortak piroliz hammadde sıkıntısı çekilen durumlarda da kullanılabilir, böylece farklı bir madde ile takviye sağlanmış olur.

Sinerjik etki ürün verimleri üzerinde beklendiği gibi ürün bileşimleri ya da her ikisinde birden umulur. Ortak piroliz sonucu sinerjik etki ortaya çıkmasa bile birbirinden farklı maddelerin birlikte kullanılması bir avantajdır. Çünkü, pirolizi mümkün bir materyal yeteri kadar yoksa veya temini mevsimsel olarak değişiyorsa bol bulunan başka bir kaynak ile takviye edilerek kullanılabilir. Ayrıca bol bulunan veya yenilenebilir atıkların sonlu fosil kaynak olan kömürle ortak pirolizi de bir avantajdır.

4.3. Piroliz ve Ortak Piroliz Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Literatüre bakıldığında pek çok maddenin piroliz ve ortak pirolizinin yapıldığı görülmektedir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Fındık kabuğu ve Elbistan bölgesi linyitleri kullanılarak N₂ gaz akışında farklı oranlarda gerçekleştirilen ortak piroliz karakteristikleri termogravimetrik analizle incelenmiştir. XRD ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Elektron mikroskopunda ligninin düzenli taneciklerden oluştuğu, yapısında organik bileşiklerin bulunduğu, fındık kabuğunda ise düzensiz halkalar ve çökme kalıntıları olduğu görülmüştür (Haykiri-Acma and Yaman, 2007).

Kayın ağacı, çam odunu, selüloz, hidrolitik lignin, polietilen gibi örneklerden farklı oranlarda birlikte piroliz yapılmış ve biyokütle ile plastik kaynakların ortak pirolizi önemli derecede etkilediği saptanmıştır (Sharypov, et al., 2003).

Asfaltit ve Soma linyiti argon gazı altında sabit yataklı reaktörde farklı sıcaklık ve zaman değerleri için ortak piroliz edilmiştir. Uçucu ürün dağılımı ve ürün değişim hızı sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 440°C'da

linyit ve asfaltit ürün değişim hızının en yüksek düzeyde olduğu görülmüştür. Uçucu hidrokarbonlara dönüşüm oranı yüksektir. Katı içindeki karbon miktarı linyit pirolizinde asfaltit pirolizine göre daha yüksektir (Ballice, 2002).

Çam talaşı ve kömür 200°C ile 1400°C arasındaki düşük ve yüksek sıcaklıklarda, farklı oranlarda karıştırılarak piroliz edilmiştir. Birbirlerine herhangi bir sinerjik etki yapmadıkları gözlenmiştir. Bağımsız bir şekilde ısıl dönüşümleri gerçekleşmiştir (Meesri and Moghtaderi, 2002).

Yüksek kükürt içeren bir linyit örneğinin zeytin çekirdeği, buğday samanı, badem kabuğu ve çam talaşı ile karışımları piroliz edilmiş ve kükürt giderimi incelenmiştir. Oluşan katılardaki yakıt özelliklerinin iyileştiği kaydedilmiştir (Cordero, et al., 2004).

Kolza çekirdeğinin pirolizinin yapıldığı bir çalışmada N₂ akış hızı, ısıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu unsurlarının ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Parçacık boyutunun artmasıyla ürün dağılımında önemli bir değişim olmamıştır. Isıtma hızının yükselmesi sıvı ürün verimini önce azaltmış, gaz ürün verimini ise önce arttırmıştır. Sonra sabitlendiği görülmüştür. Çar veriminin ise aynı kaldığı gözlenmiştir (Onay, 2001).

Sıcaklık artış hızı 10°C/dk, piroliz sıcaklığı 600°C ve piroliz süresi 4 saat olarak seçilen çalışmada kahve kalıntılarının bir kısmı ZnCl₂ ile doyurulmuş, bir kısmı ise işlem görmemiştir. N₂ gaz akışında piroliz edilen numuneler CO₂ ve su buharı aktivasyonlarına tabi tutulmuşlardır. En iyi sonuç 914 m²/g yüzey alanı ile ZnCl₂ ile doyurulmuş örneklerin CO₂ aktivasyonu ile elde edilmiştir (Boonamnuayvitaya, 2005).

Çay fabrikası atığının pirolizi üzerine sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Sonuçta; sıcaklık değişiminin katı, sıvı ve gaz ürün verimini önemli oranda etkilediği fakat ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz süresinin çok etkili olmadığı belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla katı ürün verimi azalmış,

sıvı ürün verimi 550°C'a kadar artmış sonra azalmıştır. Gaz ürün verimi ve içindeki H₂ miktarı sıcaklık artışıyla sürekli artmıştır (Tiftik, 2006).

Fındık atıklarından ZnCl₂ aktivasyonu ile 700°C'da azot atmosferinde aktif karbon hazırlanmıştır. BET yüzey alanı 1092 m²/g bulunan aktif karbon bakır ve kurşun iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılması deneylerinde kullanılmıştır (Tekir, 2006).

Bir çalışmada, meşe, çam ve kavak gibi odun türlerinin farklı sıcaklıklardaki flash pirolizi araştırılmıştır. Yenilenebilir bir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olan odunun flash pirolizi ile elde edilen sıvı ve diğer ürünlerin verimi üzerine sıcaklığın (400, 500 ve 600°C), tane boyutunun (8, 10 ve 12 mm) ve odun türünün etkisi incelenmiştir. Sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığının artması ile artarken tane boyutunun artması ile azalmıştır. Odun türünün piroliz ürün verimleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Lignin içeriği yüksek meşe odununda katı ürün veriminin, selüloz içeriği yüksek kavak odununda ise sıvı ve gaz ürün verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür (Yılgin vd., 2004).

Daud ve Ali (2004) tarafından aktivasyon süresi değiştirilerek elde edilen hurma ağacı kabuğu ve Hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbonun gözenek dağılımı incelenmiştir. Hurma ağacı kabuğu kökenli karbonda meydana gelen mikro ve mezo gözenek hacimlerinin Hindistan cevizi kabuğu kökenli karbondan yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun hurma ağacı kabuğunun yüksek lignin içeriğinden kaynaklandığı şeklinde ifade edilmiştir.

Hurma çekirdeklerinin pirolizi ile ilgili çalışmalar literatürde kısıtlıdır. Literatürde rastlanan çalışmalar aşağıda verilmiş olup, mevcut çalışmalar hurma çekirdeğinden aktif karbon üretimine yöneliktir.

Alaya vd. (2000), tarafından yapılan bir çalışmada öğütülmüş hurma çekirdeği numuneleri 10°C/dk hızında 350°C'a kadar ısıtılıp sonra buhar verilerek 5°C/dk ısıtma hızında 600-700°C'a ulaşıncaya kadar ısıtmaya devam edilmiştir. İki saat beklendikten

sonra numuneler soğutulmuştur. 700°C'da N₂ altında karbonlaşmış hurma çekirdeğinin BET yüzey alanı 10 m²/g, gözenek hacmi 0,011 ml/g bulunmuştur. Buharla aktive edilmiş karbonda ise BET yüzey alanı 538 m²/g, gözenek hacmi 0,263 ml/g'a yükselmiştir

Hurma çekirdeklerinin 15-20 mesh boyutuna küçültülüp 5°C/dk ısıtma hızında azot gazıyla 600°C'da pirolizinin yapıldığı bir diğer çalışmada ise fiziksel aktivasyon için 950°C'da CO₂ gazı kullanılmıştır. En iyi sonuç, %92 yanma oranıyla 590 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon şeklinde elde edilmiştir (Mohamed, 2002).

Başka bir çalışmada, fosforik asitle kimyasal aktivasyon yapılarak 300, 500 ve 700°C'da piroliz yapılan hurma çekirdeğinden aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. 300°C'da en düşük, 700°C'da en yüksek gözenekliliğe ulaşılmıştır. %75 emdirme oranında 700°C'da 945 m²/g yüzey alanı ile en yüksek değere ulaşılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumu incelenmiştir. Ayrıca hurma çekirdeklerinin diğer botanik orijinli ham maddelere göre daha yüksek asit derişimi ve yüksek sıcaklık ile istenilen gözenekli yapıya kavuştuğu belirtilmiştir (Girgis and El-Hendawy, 2002).

Atık çamurun pirolizi yakma ve tamamen kül haline getirme (incineration) gibi klasik metotlara göre daha az kirleticidir. Çünkü atıktaki ağır metaller pirolizde katı ürüne geçerek, katıda konsantre olur; bu durumda, kül haline getirme işleminde ele geçen külden gereken ağır metallerin liçingi işlemi çok önemli bir ihtiyaç olmaz(Fytli ve Zabaniotou, 2008). Evsel ve endüstriyel atıksu arıtım çamurlarının pirolizine yönelik çalışmalar genellikle bol ve ucuz olması nedeniyle atık çamurdan aktif karbon üretimine yöneliktir. Ayrıca atık çamurun pirolizi ile elde edilecek ürünlerin verim ve bileşiminin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar da vardır. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

New York şehri atıksu arıtım çamurunun piroliz edildiği bir çalışmada, N₂ akışı 10 mL/dk, ısıtma hızı 10 °C/dk, süre 0.5-2 saat arası, sıcaklık 650, 800, 950 °C, parçacık boyutu 1-2 mm seçilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin H₂S adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. H₂S adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık ve süre ile artmasına rağmen, çok uzun kalış süresinde (2 saat) negatif etki yapmış ve adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür (Seredych and Bondosz, 2007).

Bangkok şehri atıksu arıtım çamurunun kullanıldığı bir çalışmada 350-750 °C arasında 30 dk piroliz yapılmıştır. Çalışmada inert gaz olarak bazı deneylerde N₂, bazılarında ise CO₂ kullanılmıştır. En yüksek yüzey alanı (60,7 m²/g) 750 °C'da CO₂ ile bulunmuştur (Jindarom, et al., 2007).

Bir başka çalışmada anaerobik arıtım yapılmış, bileşimi %52,3 C; %8 H; %6,7 N; %0,7 S ve %32,3 O olan evsel atıksu arıtım çamurunun mikrodalga piroliz reaktörü ve elektrik fırını kullanılarak pirolizleri yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin kimyasal yapısı incelenmiştir. Her iki reaktörde elde edilen sıvı ürünlerin bileşimleri karşılaştırılmıştır (Domiguez, et al., 2006).

Aerobik arıtmıdan çıkan atıksu arıtım çamurunun mikrodalga yardımıyla piroliz edildiği diğer bir çalışmada deneyden 30 dk öncesine kadar 100 mL/dk akış hızında, deney sırasında ise 10 mL/dk akış hızında He gazı kullanılmıştır. Piroliz işlemi 1000 °C'da 15 dk sürmüştür. Uygun bir mikrodalga reseptörü olmadan 200 °C'ın üstündeki sıcaklıklara ulaşamayacağı için reseptör ile atıksu arıtım çamuru karıştırılarak deneyler yapılmıştır. Elektrik fırınında yapılan piroliz ile sonuçlar karşılaştırılmıştır. Mikrodalga pirolizinin sıvı oranında artışa gaz oranında ise azalmaya yol açtığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen katı maddelerin gözeneklerinin daha az olmasına rağmen daha dirençli ve daha verimli oldukları tespit edilmiştir. Kullanılan çamurun içeriği ise %38.5 C, %2.9 H, %5.9 N, %0,6 S şeklinde verilmiştir (Menendez, et al., 2005).

Mikrodalga yöntemiyle atıksu arıtım çamurunun pirolizinin yapıldığı başka bir çalışmada 4 çeşit çamur örneği kullanılmıştır. Bunlardan 3'ü kentsel atıksu arıtım çamurudur. Diğeri ise süt ürünleri fabrikasının arıtım çamurudur. Numunelerden biri

kireç ve FeCl_3 ile stabilize edilmiştir. Mikrodalga pirolizi deneylerinde He gazı reaktörden geçirilerek ortamın inertliği sağlandıktan sonra, 800-1200°C'daki farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Kireçlemeden gelen CaO'nun katalitik etki yaparak H_2 üretimi için önemli bir rol oynadığı bulunmuştur (Menendez, et al., 2004).

Başka bir çalışmada, ham atıksu arıtım çamuru ve kimyasal (HCl/HNO_3) emdirilen çamurlar 800°C'da N_2 gazı ile piroliz edilmiştir. Yüksek pH da çamurun metal içeriğini azaldığı ve organik madde içeriğinin değiştiği, aynı zamanda yüksek pH'da katı veriminin de düştüğü gözlenmiştir (Gasco, et al., 2007).

Literatürde ortak piroliz ile ilgili çalışmalar fazla olmasına rağmen, bileşenlerden birisinin aktif çamur olduğu ortak piroliz çalışmaları kısıtlıdır. Yukarıda verilen bazı çalışmalar ve diğer çalışmalar da incelendiğinde ortak piroliz çalışmalarının çoğunlukla kömür – plastik (Cai, et al., 2008), kömür – lignoselülozik biyokütle (Vamvuka, et al., 2003; Das, et al., 2002; Jones, et al., 2005), plastik – biyokütle (Zhou, et al., 2006) gibi karışımlarının ortak pirolizine yönelik olduğu görülmektedir.

Galvaniz sanayi aktif çamuru ile evsel arıtım çamurunun ortak pirolizinin yapıldığı bir çalışmada ortak pirolizin katı ürünün özelliklerine sinerjik etki yaptığı ancak verimine bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Katı özellikleri kapsamında, karışımda evsel arıtım çamurunun miktarı arttıkça, özellikle yüksek piroliz sıcaklıklarında mezogözeneklerin geliştiği tesbit edilmiş ve bu durum sinerjik etkiye bağlanmıştır. (Yuan and Bandosz, 2007).

Kömür ile atık çamurun ortak gazlaştırılmasının incelendiği bir çalışmada (Pinto et al., 2007), atık çamur ilavesinin gaz verimini ve hidrokarbon verimini artırarak enerji dönüşümünü artırdığı gözlenmiştir. Ancak gaz üründe H_2S ve HCl yanında atık çamurdaki yüksek azot içeriği nedeniyle amonyak oluşumunun arttığı belirlenmiştir.

5. ADSORPSİYON VE ADSORBANLAR

5.1. Temel Kavramlar

Bir katı ya da sıvının sınır yüzeyinde gerçekleşen derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Derişimin artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde negatif adsorpsiyon söz konusudur (Berkem ve Baykut, 1980).

Adsorpsiyon bir atom, iyon ya da molekülün bir yüzeyde tutunmasıdır. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere ‘adsorplanan’ denir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise ‘adsorban’dır. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetler denkleşmemişse meydana gelir. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler.

Adsorpsiyon için en uygun maddeler gözenekli yani yüzeyi büyük olan maddelerdir. Birkaç miligram kongo kırmızısı veya metilen mavisi suya katılırsa renkli bir karışım meydana gelir. Bu karışıma az miktarda odun kömürü tozu eklenip, çalkalanıp süzülürse süzüntünün rensizleştiği görülür. Boya kömürün yüzeyinde, aslında katı ve sıvı fazların ortak yüzeyinde birikmiştir. Bu olay bir pozitif adsorpsiyon örneğidir. Bazen çözücü de adsorplanır. Böyle durumlarda ortak yüzeydeki adsorplanan derişimi düşer. Bu negatif adsorpsiyondur (Şenvar, 1989).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale gelirler. Bu yüzden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS ’de daima eksi işaretlidir. ΔG ve ΔS ’nin daima eksi işaretliliğinin $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ denklemi gereğince adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH ’nin daima eksi işaretliliğini gerektirir. Adsorpsiyon entalpisinin yani adsorpsiyon ısısının eksi işaretliliğinin adsorpsiyon olayının ısı veren (ekzotermik)

olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır (Sarıkaya,1993).

Atomlar ve moleküller yüzeylere farklı yollarla tutunabilirler. Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon) moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye tutunurlar. Kemisorpsiyonun entalpisi yaklaşık 200 kJmol⁻¹ kadardır. Fiziksel adsorpsiyonda (fizisorpsiyon) adsorplanan ile adsorban arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül sonunda enerjisini giderek kaybederek yüzeye bağlanır. Fizisorpsiyonun entalpisi 20 kJmol⁻¹ dolayındadır (Atkins, 2002).

Fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyon ise yalnızca tek tabakalıdır. Birçok fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir (Sarıkaya, 1993).

Katının bir gramında bulunan toplam gözeneklerin hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir (Sarıkaya, 1993).

Makro gözenekler yüksek basınçtan, mikro ve mezo gözenekler kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan etkilenir. Yeterli sıcaklıkta partiküller birbiriyle kaynarak sinterleşir. Bu şekilde önce mikro gözenekler sonra mezo gözenekler kapatılabilir. Çoğunlukla partiküller arası boşluklardan kaynaklanan makro gözenekler yeterince yüksek basınç altında mezo ve mikro gözeneklere dönüşebilir. Asit ve bazlar kullanılarak bir katı içerisindeki mikro ve mezo gözeneklerin sayısı ve özgül yüzey alanı büyütülebilir (Sarıkaya, 1993).

Büyük gözenekler, adsorbsiyon prosesinde çok az etkilidirler, ancak çok büyük molekülleri elemeye önemli rol oynarlar. Bu yüzden, adsorbsiyon işleminde yüksek oranda orta ve küçük gözenekler tercih edilir. Orta gözenekler, organik bileşiklerin adsorbsiyonu için çok önemli gözenek gurubudur, oysa uçucu bileşiklerin giderimi, küçük boyutlu gözenekler ile sağlanır (Genç, 2005).

Adsorpsiyon olayına etki eden başlıca faktörler; sıcaklık, başlangıç çözelti/gaz derişimi, sıvı çözeltilerde başlangıç pH'ı , karıştırma hızı ve süredir.

5.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki türü vardır.

5.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon kuvvetleri denilince dispersiyon kuvvetleri ve itici kuvvetleri içeren Van der Waals kuvvetleri, polarizasyon, dipol ve kuadrupol etkileşmeleri barındıran elektrostatik kuvvetler akla gelir. Van der Waals etkileşimleri her zaman oluşur. Elektrostatik etkileşmeler sadece zeolit gibi iyonik yapıya sahip adsorbanlarda önem taşır (Dönmez, 2006).

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbanların tutunması da gerçekleşebilir. Burada adsorplanan ile adsorplayanın moleküler büyüklükleri ve iyonik güçleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, aynı anda veya ardı ardına görülebilir (Akpınar, 1998).

Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon dengesine hızlı bir şekilde erişilir. Proses geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi sıfırdır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Sıcaklık artınca desorpsiyon başlar. Fiziksel adsorpsiyonda çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelebilir.

5.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Enerji gereksinimi nedeniyle adsorpsiyon dengesine ulaşmak zaman alır.

Yavaş oluşur. Adsorplanmış tabaka moleküler kalınlıktadır. Bu nedenle tek tabakalı adsorpsiyon görülür. Süreç geri dönüşümlü değildir (Sarıkaya, 1993). Ayrıca spesifik karakterlidir yani her zaman gerçekleşmesi beklenemez. Adsorban ile adsorbent birbirleriyle kimyasal reaksiyona girebilen maddelerse oluşur.

5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Katı yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu incelemek için birçok denklem türetilmiştir. Bu denklemler yardımıyla katının yüzey alanı ve gözenek hacmi bulunabilmektedir. Bunlar arasında; Langmuir denklemi, Branuer- Emmett- Teller (B.E.T.) denklemi, Freundlich denklemi, Polony denklemi, Dubinin- Radushkevich-Kagener (D.R.K.) denklemi, De Boer- Lippens (D.L.) denklemi, Kiselev denklemi sayılabilir (Sarıkaya, 1993). Aşağıda bu çalışmada kullanılan Freundlich ve Langmuir izoterm denklemleri açıklanmıştır.

5.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği önermiştir:

$$q = k_F C_d^{1/n} \quad (5.1)$$

C_d : Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi (mg/L)

q : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_F , n : Freundlich sabitleri

Freundlich izoterm denklemi eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusal hale getirilirse;

$$\log q = \log k_F + 1/n \log C_d \quad (5.2)$$

Freundlich sabitleri, $\log q$ 'nin $\log C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle bulunur. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

5.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için bir denklem elde edilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de Langmuir denklemi geçerlidir (Sarıkaya, 1993).

$$[C_d/q] = [1/Q_0b + C_d/Q_0] \quad (5.3)$$

C_d : Adsorpsiyon sonrası çözültinin derişimi (mg/L)

q : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

b : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).

Adsorpsiyonun elverişli olup olmadığına dağılma sabiti (R_L) hesaplanarak karar verilir. R_L boyutsuz bir sayıdır.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5.4)$$

C_0 : Çözültinin başlangıç derişimi (mg/L)

$R_L > 1$ değeri elverişli olmayan, $R_L = 1$ lineer, $0 < R_L < 1$ elverişli, $R_L = 0$ tersinmez izoterm tiplerini işaret eder.

Adsorpsiyon verileri izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir grafik elde ediliyorsa adsorpsiyon için uygun olan izoterm denklemi saptanmış olur. Bir adsorpsiyon olayının verileri birden fazla izoterm denklemine uyabilir.

5.4. Adsorbanlar

Gaz veya sıvı karışımlardan bileşenlerin uzaklaştırılmasında kullanılan katılara adsorban denir. Adsorbanlar doğal veya sentetik olabilir. Bu kapsamda killer, zeolitler, uçucu kül, aktif karbon, çeşitli polimerler, kırmızı çamur, kömür adsorban olarak kullanılabilir. Esasen tüm katılara adsorban gözüyle bakılabilir. Bunlar arasında gerek etkinliği gerekse yaygınlığı açısından Dünya’da en çok tercih edilen adsorban, çeşitli hammaddelerden üretilen aktif karbondur.

Adsorbanlar doğal veya yapay yollardan elde edilebilir. Adsorbanlarda bulunması gereken bazı özellikler şunlardır: Birim kütle başına geniş bir yüzey alanına sahip olmalı, çevre için zararsız olmalı, suda çözünmemeli, zehirsiz olmalı, adsorplanacak madde ile etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalıdırlar (www.balikesir.edu.tr).

5.4.1. Aktif karbon

Aktif karbon yüzey alanı oldukça genişletilmiş olan bir amorf karbon zinciridir. Yüzey alanının genişliğinin sebebi gözenekli bir yapısının oluşudur.

Yang (2003), aktif karbonun tarihi gelişimi üzerine bazı bilgiler vermiştir. Yıllık üretiminin 400000 ton olduğu tahmin edilen aktif karbonun bilinen en eski kullanıcıları M.Ö. 3750’de Mısır ve Sümerler’dir. Uzun deniz yolculuklarında, Hint kaynaklarından ve bulunan gemilerin enkazından anlaşıldığı üzere içme sularının korunması için mangal kömürü kullanılmıştır. 1794’de bir İngiliz şeker rafinerisi şeker şurubunun renginin giderilmesi için odun charı kullanmıştır. 1811’de kemik kömürü keşfedilmiş, 1911 yılında Avusturya’da ticari olarak satışa sürülen ilk aktif karbon üretilmiştir (Köseoğlu’ndan, 2005).

Bütün bu gelişmelere rağmen aktif karbon ilk kez 1. Dünya Savaşı’nda gaz maskelerinde adsorplayıcı madde olarak kullanılması ile tanınmıştır. Aktif karbon

yaklaşık 37°C 'de herhangi bir organik çözücüü adsorplayabilir ve 120°C veya daha yüksek bir sıcaklıkta bırakır. Aktif karbon adsorplama özelliğini yitirdiğinde rejenere edilir. Her defasında yaklaşık %10 kayıp söz konusudur. Sadece rejenerasyona dayanabilecek mukavemette olan aktif karbonlar rejenere edilir. Bunların dışındakiler tek kullanımlıktır. Genelde toz aktif karbonlar bu türdür. Yeniden kullanımın gerçekleşemediği durumlarda maliyet artışı söz konusu olduğundan ucuz hammadde arayışı daha da önemli hale gelir (Shreve and Bring, 1983).

5.4.1.1. Aktif karbonun genel özellikleri

Üretilen aktif karbonun gözeneklerinin özellikleri ham maddenin cinsine ve bileşimine, aktivasyon türüne ve şartlarına, parçacık boyutuna bağlıdır.

Ticari aktif karbonlar gaz faz ve sıvı faz uygulamaları için farklı gözenek büyüklüğünde üretilir. Gaz faz uygulamalarında genellikle 15–25 Å⁰ çapındaki küçük gözenekler kullanılırken, sıvı faz uygulamalarında yaklaşık 30 Å⁰ çapındaki daha büyük gözenekler tercih edilir. Bunun sebebi çözünmüş moleküllerin suda gaz fazdan daha yavaş difüzyonlanması ve sıvıda çözülmüş olan maddelerin genel olarak daha büyük moleküllü olmalarıdır (Yang, 2003).

Adsorbanların sahip oldukları gözenekler büyüklüklerine göre; gözenek boyutu 20 Å⁰'dan küçük olanlar mikrogözenek, 20Å⁰ ile 500 Å⁰ arasındakiler mezogözenek, 500 Å⁰'dan büyük olanlara ise makrogözenek olarak adlandırılır (Sarıkaya, 1993).

Gözenekler silindirik, küresel, konik ya da tabaka biçiminde olabilir. Katının oluşum koşullarına göre gözenek şekli ve boyutları değişir. Bazı gözenekler birbirlerine bağlı olarak katının bir yüzeyinden diğer yüzeyine uzanır. Bunlara içten bağlı gözenekler adı verilir. Ayrıca katı içinde tam kapalı ve yarı kapalı gözenekler de bulunur (Çetin, 1995).

Choma and Jaroniec (1987)'a göre; ticari aktif karbonlarda kül içeriğinin % 0.1-0.2 seviyesinde olması beklenir. %5-20 arasında bulunan yararsız maddelerin uzaklaştırılması kül giderme işlemidir. Thcoboglanous (1991), aktif karbonun bileşim olarak % 87-97 oranında karbon içerdiğini, bunun dışında hidrojen, oksijen, kükürt, azot içerebileceğini ve kullanılan hammaddeyle prosese bağlı olarak farklı elementleri de bulundurabileceğini belirtmiştir (Küçükgül'den, 2004).

5.4.1.2. Aktif karbon türleri

Uygulamada aktif karbonlar, granül, toz veya pellet şeklinde kullanılır. Granüle aktif karbon 0,2-5 mm boyutlarında düzensiz şekilleri olan partiküller olup hem sıvı hem de gaz faz uygulamalarında kullanılır.

Toz aktif karbon, çoğu 0,18 mm (45 mesh)'den küçük boyutlarda olan aktif karbondur. Başlıca sıvı faz uygulamalarında ve baca gazı arıtımında kullanılmaktadır.

Pellet halindeki aktif karbon basınçla sıkıştırılarak üretilen ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıda olan aktif karbondur. Düşük basınç düşüşüne yol açmasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı en çok gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

5.4.1.3. Aktivasyon teknikleri

Karbon içeren çeşitli hammaddelerden çıkarak fiziksel ya da kimyasal işlemlerle uygun nitelikte sentetik aktif karbon üretilmesine aktivasyon denir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki aktivasyon yöntemi vardır.

Üretilcek aktif karbonun özellikleri kullanılan hammaddeye olduğu gibi aktivasyon tekniğine de bağlıdır (Lue and Yang, 2004).

Kimyasal aktivasyon tekniği genellikle turba ve odun temel kaynaklı ham materyallerin aktivasyonu için kullanılır. Hammadde çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit gibi kimyasallarla doyurulur (emdirme), daha sonra aktive etmek için 500–800°C sıcaklığa kadar ısıtılır (Qian et al, 2007). Aktive edilen karbon yıkanır ve kurutulur. Fiziksel aktivasyonun aksine tek kademeli işlemdir. Hammaddeye kimyasal emdirildikten sonra yapılan ısıl işleme gözenek geliştirilir, yani karbonizasyon ve aktivasyon eşzamanlı gerçekleşir. Daha düşük sıcaklık gerektirmesi kimyasal aktivasyonun bir diğer üstünlüğü iken, kimyasal gerektirmesi çevresel açıdan göz önüne alınması gereken özelliğidir (Ioannidou and Zabaniotou, 2007).

Fiziksel aktivasyon iki adımda yapılabileceği gibi adımlar birleştirilerek tek adımda da yapılabilir. İki adımla yapıldığında önce oksijenin sınırlı olduğu koşullarda hammadde pirolizlenir, elde edilen katı ürün (çar) ikinci adımda buhar, CO₂, hava gibi reaktiflerle işleme tabi tutularak aktifleştirilir (Alaya, et al., 2000).

Fiziksel aktivasyonda hava (O₂)'nin aktivasyonda kullanılmasının bazı sakıncaları vardır. Oksijenin aşırı aktif doğası sebebiyle yanma yüzeyle sınırlı kalmaz ve gözeneklere de nüfüz ederek daha fazla ağırlık kaybına yol açar. Reaktörde oluşabilecek yerel aşırı ısınmalar çarın bazı kısımlarının daha çok aktive olmasına yani homojenliğin bozulmasına neden olur (Feng and Bhatia, 2003).

Reaktif bir atmosfer kullanılarak çarın aktivasyonu genellikle hava, CO₂ ya da su buharı ile yapılır. CO₂ ile aktivasyonda katıdaki karbon atomlarının bir kısmı CO şeklinde gazlaşarak uzaklaşır. Uzaklaşan karbon atomları katıda gözeneklerin oluşmasına ya da genişlemesine yol açar (Küçükgül, 2004).

5.4.1.4. Aktif karbonun uygulama alanları

Aktif karbon endüstride birçok amaçla kullanılmaktadır. Her amaç için kullanılabilen bir aktif karbon türü yoktur. Gıda, ilaç, sağlık, atık su, petrol, kimya,

otomotiv, nükleer, madencilik gibi pek çok sektörde yaygın olarak kullanılır (Hendawy, et al.,2001). Bazı uygulama alanları şöyledir:

Askeri ve endüstriyel amaçlı gaz maskelerinde, çözücü ekstraksiyonu, fermantasyon gibi prosesler sırasında oluşan çözücü buharının geri kazanılmasında, gazlardan yabancı maddelerin uzaklaştırılmasında, nükleer reaktörlerden yayılan radyoaktif ışınımların absorplanması ve aktif karbon yatağında bozunmaları tamamlanıncaya kadar bekletilmelerinde kullanılmaktadır. Gazlar, toksinler ve zehirlerin adsorpsiyonu için dahili ilaç olarak kullanımı vardır. Ayrıca ülser ve yaralardan oluşan kokular için harici adsorplayıcı maddedir (Shreve and Brink,1983; Girgis, et al, 2002). Buhar adsorplayabilen aktif karbonlar her yıl tonlarca çözücünün geri kazanılmasını sağlamaktadır.

5.5. Diğer Adsorbanlar

Ticari olarak en çok kullanılan adsorban sentetik aktif karbondur. Ancak zeolitler, killer, alümina, kitosan gibi doğal ve sentetik maddeler de adsorban olarak kullanılmaktadır.

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel olarak kristolografik birim hücre için yapısal formülü;



biçimindedir. M_1^+ tek değerlikli bir katyon, M_2^{+2} iki değerlikli bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) 1 ile 5 arasında zeolitin türüne göre değerler alır (Erdoğan, 2005).

Zeolitler volkanik kayaların kovuklarında sınırlı olarak bulunmaktadır. Doğada yaklaşık 39 tür zeolit kristali bulunmuştur ve laboratuvarında 150'yi aşkın zeolit sentezlenmiştir. Türkiye'de en çok Bigadiç- Balıkesir ile Manisa-Gördes sahasında görülür (Yörükoğulları, 1997).

Kil mineralleri alüminyum hidrosilikatlarıdır. Genel kimyasal bileşimi $m \text{Al}_2\text{O}_3$, $n \text{SiO}_2$, $p \text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Bazı minerallerde alüminyumun yerinde Fe veya Mg tamamen ya da kısmen bulunabilir. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleridir. Bazı killer tek bir kil mineralinden, birçoğu ise birkaç mineralin karışımından meydana gelir. Killerin kimyasal bileşim bakımından değişkendir. Killerin en saf hali kaolinit adını alır (Güzel, 2005).

Kil mineralleri çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların arasında boya ve çözücüler, kağıt, seramik çimento ve plastikler sayılabilir. Montmorillonit kil mineralleri kozmetik, kağıt, deterjan, seramik gibi alanlarda kullanılabilir. Killerin tanecik büyüklüğü genellikle iki mikrondan küçüktür. Gözenekli yapıları sebebiyle adsorpsiyonda kullanılabilirler.

Alüminyum oksit adsorplayıcılar, boksitin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ısıtılarak gözenekli alüminyum oksit oluşturulması ile yapılırlar. Aktiflenmiş alümina ise genellikle alümina trihidratın 600°C 'nin altında ısıtılarak dehidrasyon ve rekristalizasyonu yoluyla elde edilir. Yüksek yüzey alanına sahip olan gözenekli bir yapı oluşur (Tez ve Gümüş, 1996).

Aktif alüminalar büyük yüzey alanı, özel yüzey kimyası ve poroz yapısı ile adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde kullanılmaktadır (Bırol ve Sarıdede, 2006).

Kitosanın kitinden elde edilen katyonik bir karbonitrat polimeridir. Kitosan aynı zamanda birçok endüstriyel, farmasotik, tarımsal ve kozmetik uygulamaya sahiptir.

Kitosan yengeç, karides, ıstakoz gibi eklembacaklıların kabuklarında, bazı bakteri ve mantarların hücre duvarlarında bulunan ve doğada selülozdan sonra en yaygın polimer olan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir polimerdir (Duman ve Şenel, 2004).

5.6. Aktif Karbon ve Adsorpsiyon Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Literatürde aktif karbon ve adsorpsiyon üzerine yapılan bazı çalışmalardan burada söz edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada su buharı kullanılarak yapılan fiziksel aktivasyonla yulaf kabuklarından üretilen aktif karbonun yüzey alanı $625 \text{ m}^2/\text{g}$, mısır koçanından üretilen aktif karbonun yüzey alanı ise $311 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur (Fan, et al., 2004).

Bir başka çalışmada tarımsal atıklardan aktif karbon üretilmiş ve metilen mavisi giderimi hesaplanmıştır. Pamuk kullanılarak üretilen aktif karbon ile 1 saatte %3, 3 saatte %4.7, 24 saatte %48 oranında metilen mavisi giderilmiştir. Muz kabuğu kullanılarak üretilen aktif karbonda sırasıyla %83.25, %86.25, %93.35 oranında; Hindistan cevizi ağacı tozundan sağlanan aktif karbonla ise %94, %93, %93.4 oranında boyar madde giderilmiştir (Kadirvelu et al., 2003).

Badem çekirdeklerinden aktif karbon üretilen bir çalışmada H_2SO_4 ile aktive edilen ve aktive edilmemiş numuneler kullanılarak nikel tutma kapasiteleri kıyaslanmıştır. Aktive olmuş aktif karbonun nikel tutma kapasitesi %97.4, aktive olmamış aktif karbonun ise %75.9 bulunmuştur. Her iki örneğin de Langmuir denklemine uyduğu görülmüştür (Hasar vd., 2003).

Bambu tozu, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç sapı, ticari aktif karbon, saman, yerfıstığı kabuğu kullanılarak yapılan bir çalışmada metilen mavisi giderme kapasitesi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan ticari aktif karbon, en düşük olan ise bambu tozu bulunmuştur (Kanan and Sundaram, 2001).

Macadamia fıncığı, fıncık kabukları ve siyah ceviz üzerine yapılan bir araştırmada, Macadamia ve fıncık kabukları 700°C 'de 1 saat karbonize edilmiştir. Ardından %70 N_2 , %30 CO_2 ile 850°C 'de 6 saat aktive edilmiştir. Siyah ceviz kabukları ise 750°C 'de karbonize edilmiş ve 850°C 'de buharla 3.5 saat fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. En iyi yüzey alanı değerleri Macadamia fıncığı için $583 \text{ m}^2/\text{g}$, fıncık

kabuğu için 572 m²/g, siyah ceviz kabuğu için 829 m²/g bulunmuştur (Wartelle, et al., 2000).

5.7. Metilen Mavisi ve Boyar Madde Adsorpsiyonu

Sentetik boyalar, genellikle karmaşık organik yapılı olup, bu durum kararlı olmalarına ve biyobozunurluklarının güç olmasına yol açar. Sentetik boyalar, çoğunlukla tekstil, deri, kağıt, kauçuk, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda endüstrisinde kullanılır. Boyar madde içeren atıksuların deşarj edildiği su havzası kirlenir. Boyar maddeler bırakıldığı ortamda belirgin bir şekilde görülebilir ve güneş ışığı geçişini yavaşlatarak fotosentez reaksiyonlarını azaltır. Sentetik boyaların bazıları ayrıca zehirli, mutajenik veya kanserojen olup, sağlık ve çevre açısından tehlikelidir (Mei, et al., 2009). Çevre kirliliğinin giderilmesi için sularda bulunan boyar maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla adsorpsiyon yaygın olarak kullanılan bir uzaklaştırma yöntemidir.

Bu çalışmada, katıların adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için kullanılan metilen mavisi C₁₆H₁₈ClN₃S (319,9 g/mol) kapalı formülüne sahip olup, molekül çapı 0,8 nm'dir (El Qada, 2008). Metilen mavisi bazik bir boyarmaddedir ve maksimum soğurma yaptığı dalga boyu 665 nm'dir. Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde metilen mavisi sıkça kullanılan bir boyarmaddedir, bu sayede literatürdeki çalışmalarla kıyaslama imkânı verir.

Literatüre göre, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi katıların büyük (Küçükgül, 2004) ve orta büyüklükteki (Rozada, et al., 2007) molekülleri adsorplama kapasitesinin bir ölçüsüdür. Metilen mavisi adsorpsiyonu genellikle 13 Å'dan büyük, dolayısıyla mezo gözeneklerin adsorpsiyon kapasiteleri hakkında fikir verir (Rozada, et al., 2007).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Hammaddeler ve Hazırlanması

Çalışmada iki biyokütle kaynağı hammadde olarak kullanılmıştır. Bu amaçla zirai bir atık olan hurma (*Phoenix dactylifera*) çekirdeği (date pits) ile atıksu arıtım tesislerinden çok miktarda ele geçen evsel atıksu arıtım çamuru (sewage sludge) seçilmiştir. Hurma çekirdeği olarak Tunus hurmasının çekirdekleri, atıksu arıtım çamuru olarak Bursa Doğu Atıksu Arıtım Tesisi arıtma çamuru hammadde olarak kullanılmıştır. Söz konusu arıtım tesisi evsel atıksuların arıtımını yapmaktadır.

Hurma çekirdekleri piyasadan alınan hurmalardan çıkarılmıştır. Arıtım çamuru söz konusu tesisten Şubat 2007’de alınmıştır. Belt-presde en az %20 oranında katı madde içeriğine sahip susuzlaştırılmış çamurdan 10 kg civarında alınıp naylon poşetlere konularak mukavva bir kutu içerisinde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi laboratuvarına getirilmiştir.

Hammaddelerin hazırlanması için yapılan işlemler aşağıda verilmiştir.

6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hurmanın çekirdekleri çıkarılıp suyla yıkanmış ve kurutulmuştur. Hurma çekirdekleri Retsch SK 100 marka değirmende öğütülüp, Retsch-Vibra AS 200 ASTM elek setinde elenmiştir. Büyüklüğü $1 < D_p < 1,7$ mm aralığında olan parçacıklar deneyler için toplanmıştır.

Evsel atıksu arıtma çamuru tepsilere yayılarak önce 105°C’deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Etüvde kurutma çeker ocakta yapılmıştır. Kurutulan aktif çamur havanda dövülerek boyutu küçültülmüştür. Öğütme sonrası hammadde nemli olduğu için tekrar etüve konulup yine aynı sıcaklıkta 2 saat bekletilmiş daha sonra Retsch-

Vibra AS 200 ASTM elek setinde elenmiştir. Hurma çekirdeğinde olduğu gibi $1 < D_p < 1,7$ mm aralığındaki örnekler deneyler için toplanmıştır.

Deneyler için bu şekilde hazırlanan hammaddeler cam kavanozlarda saklanmıştır.

6.1.2. Hammaddelerin kaba ve elementel analizi

Hammaddelerin kaba analizi olarak nem, kül, uçucu madde ve ısı değer tayinleri yapılmıştır.

Nem tayini ASTM D 2016-74'e göre yapılmıştır. Bu amaçla numuneden sabit tartıma getirilmiş saat camının üzerine bir miktar alınarak 105 ± 2 °C'de etüvde kurutulmuş, iki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutularak işlem tekrarlanıp, ağırlık kaybından % nem hesaplanmıştır.

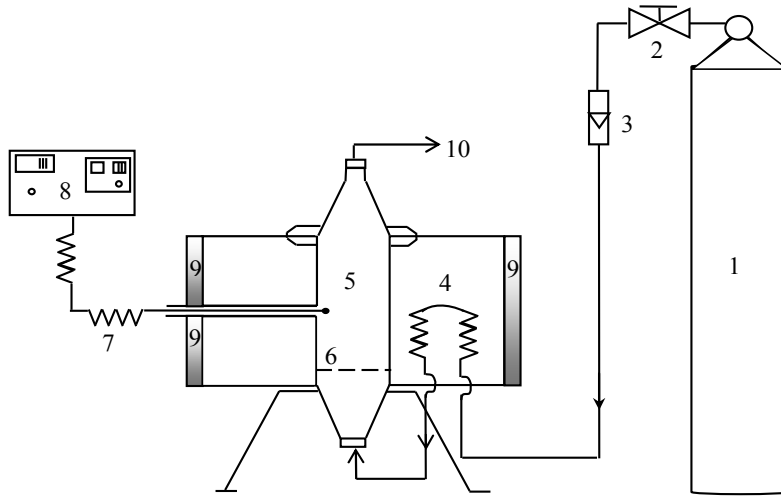
Kül tayini için kroze ve kapağı sabit tartıma getirilmiştir. Kroze içindeki hammadde yavaş yavaş ısıtılarak ve alev almadan $580-600$ °C arasında yakılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkarılan krozenin kapağı kapatılarak desikatörde soğutulup tartımdan kül hesaplanmıştır. (ASTM D 1102-84).

Uçucu madde tayininde deneyler için hazırlanmış örnekten yaklaşık 1 g sabit tartıma getirilmiş bir kroze içine konulup, kroze kapağı kapatılarak 950 ± 20 °C'deki fırında 7 dk bekletilmiştir. Soğutma sonrası tartımdan uçucu madde %'si hesaplanmıştır (ASTM D 1715-85).

Elementel analiz çamurda Costech marka (Bursa BUTAL laboratuvarı), hurma çekirdeğinde VarioEL 3 marka elementel analiz cihazlarında yapılmıştır.

6.2. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri sabit yataklı piroliz reaktöründe yapılmıştır. Elektrikle ısıtılan sabit yataklı reaktörün ısıtma bölgesi 64 cm, iç çapı, 4,6 cm olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Sıcaklık ölçümü ve kontrolü Ni-Cr ısıl çift ile sağlanmıştır. Numune bir destek elek üzerine konulmuştur. Şekil 6.2.1.'de piroliz çalışma düzeneği görülmektedir.



Şekil 6.2.1. Piroliz düzeneğinin şematik görünümü (1-N₂ gazı, 2-Vana, 3-Akış ölçer, 4-Spiral boru, 5-Reaktör, 6-Destek-elek, 7-Isıl çift, 8-Kontrol ünitesi, 9-Yalıtım, 10-Gaz çıkışı)

Bu deney düzeneği sadece piroliz için kullanılmıştır. Bu düzenekte aktivasyon için daha yüksek sıcaklığa çıkılması uygun görülmediğinden aktivasyon deneyleri Şekil 6.2.2.'de verilen düzenekte yapılmıştır.

Her iki reaktörde de amaç katı ürün elde etmek olduğu için açığa çıkan uçucu ürünler toplanmamış, doğrudan atmosfere bırakılmıştır.

Piroliz reaktöründe deneyler; 350°C, 450°C, 550°C, 650°C, 800°C, ve 850°C’de yapılmıştır. Hurma çekirdeği ve çamurun hem tek tek hem de ikisinin kütlege 1:1 oranındaki karışımları piroliz edilmiştir. Tüm piroliz deneylerinde reaktöre 15 g hammadde yüklemesi yapılmıştır.

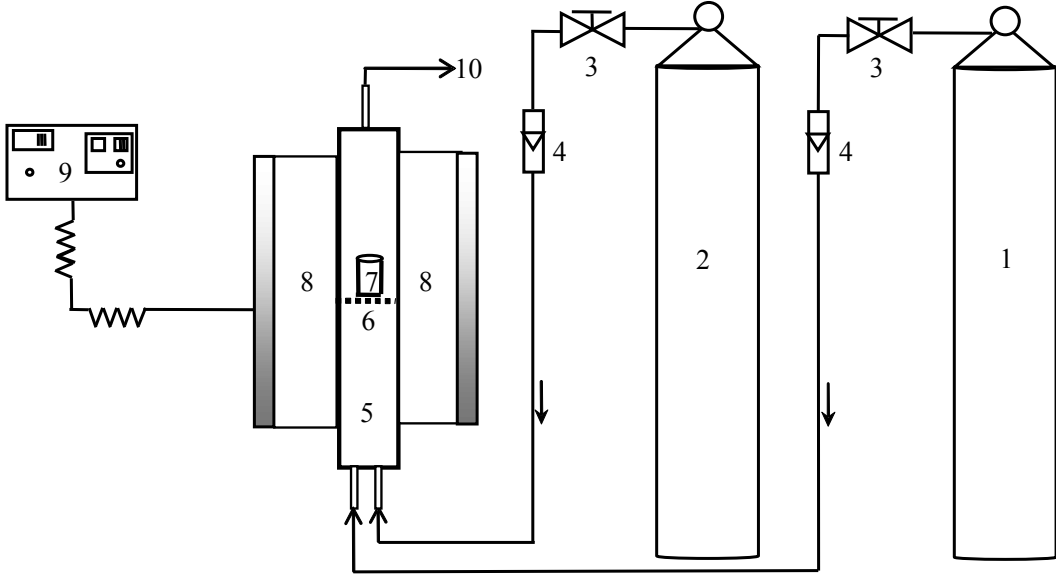
Piroliz deneylerinde sistemde inertliği sağlamak için 1 L/dk debi ile azot gazı geçirilmiştir. Piroliz sonundaki soğutma süreci boyunca da azot gazı akışı daha düşük debide devam ettirilmiştir. İnert ortam için 1L/dk debide azot gazı reaktör ısıtılmaya alınmadan önce de 15 dk boyunca geçirilmiştir. Azot gazı, fırın içerisine yerleştirilen spiral borudan geçirilip, ön ısıtmaya tabi tutularak reaktöre alttan beslenmiştir

Piroliz deneylerinde ortalama 5°C/dk ısıtma hızı ile çalışılmıştır. Bu ısıtma hızı ile piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra 1,5 st pirolizi sonlandırmak için beklenmiştir. Bu süre sonunda ısıtma sistemi kapatılıp azot akışı altında soğutma yapılmıştır. Soğuyan çar tartılarak verimi hesaplanmıştır.

6.3. Aktivasyon Deneyleri

Aktivasyon reaktörü, Carbolite marka, elektrikle ısıtılan, elektronik ısıtma ve program kontrollü bir dikey fırın içine yerleştirilmiş paslanmaz çelikten 70 cm boyunda, iç çapı 6,35 cm olan bir reaktördür. Aktive edilecek materyal reaktöre paslanmaz çelik elekten yapılmış bir sepete konularak beslenmiştir. Sepet 3,5 cm çapında 7 cm yüksekliğinde olup, reaktörün tam ortasına kadar sarkıtılmıştır. Aktivasyon işleminde kullanılan deney düzeneği Şekil 6.2.2’de verilmiştir.

Aktivasyon reaktöründeki deneylerde; hurma çekirdeği, aktif çamur ve bunların kütlege 1:1 oranındaki karışımlarının 850°C’de pirolizi yapılmıştır. Ardından ürün reaktörden çıkarılmadan aktivasyona geçilmiştir.



Şekil 6.2.2. Aktivasyon düzeneğinin şematik görünümü (1-N₂ gazı, 2-CO₂ gazı, 3-Vana, 4- Akış ölçer, 5-Reaktör, 6-Destek-elek, 7-Taşıyıcı sepet, 8-Dikey fırın, 9- Kontrol ünitesi, 10-Gaz çıkışı).

Piroliz için, sepete yüklenen hammadde reaktöre sarkıtıldıktan sonra 1L/dk N₂ akış hızında ısıtma hızı birinci reaktördeki gibi ortalama 5°C/dk olacak şekilde 850°C'a kadar ısıtılıp, bu sıcaklıkta 1,5 st işleme devam edilerek piroliz gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben fiziksel aktivasyona geçilmiştir. Bunun için N₂ gazı kesilip, 0,3 L/dk akış hızında CO₂ gazı beslenmiştir. Aktivasyon işlemi iki sıcaklıkta farklı sürelerle yapılmıştır. Bu amaçla 900°C'de 30 ve 60dk; 950°C de 30, 60 ve 90dk seçilmiştir. Aktivasyon süresi tamamlandığında ısıtma ve CO₂ gazı kesilerek 1L/dk debiyle N₂ gazı verilmiş ve reaktörün soğutması yapılmıştır. Soğutmadan sonra aktif karbon tartılıp başlangıçtaki hammadde miktarı da kullanılarak aktif karbon verimleri hesaplanmıştır. Üretilen aktif karbonlar karakterizasyon için saklama kaplarına konulmuştur.

Karbonlu maddelerden aktif karbon üretiminde pirolizi takiben eğer CO₂ ile aktivasyon yapılırsa gaz-katı reaksiyonları sonucu CO gazı açığa çıkar. Bu yanma sonucu bir miktar kütle kaybolur. Bu olguya 'yanma' (burn-off) denir.

Çalışmada aktivasyon sonrası yanma yüzdesi eşitlik 6.1 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Yanma} = ((g_1 - g_2) / g_1) * 100 \quad (6.1)$$

g_1 = Aktivasyon öncesi çar (850°C’de elde edilen) kütlesi (g)

g_2 = Aktif karbon kütlesi (g)

6.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Elde edilen katı ürünlerin yüzey özelliklerini, adsorpsiyon kapasitelerini ve gözenek özelliklerini belirlemek amacıyla fizikokimyasal adsorpsiyon testlerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla ham numuneler, bunların pirolizi sonucu elde edilen çarların (katı ürün) ve aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ve N₂ adsorpsiyonları incelenmiştir. Piroliz katılarının ve aktif karbonların iyot adsorpsiyonu deneyleri ile iyot numaraları da belirlenmiştir.

6.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu

Bu deneylerde önce 0,1 g metilen mavisi 1000 ml’ye suyla seyreltilip stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden farklı derişimlerde standart metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Adsorpsiyon için 50’şer ml alınan standart çözeltilerin içine aktive edilmiş numunelerden 0,1 g, diğerlerinden 0,2 g alınarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri Memmert marka çalkalamalı su banyosunda 25°C’da 24 st süreyle gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon süresinin sonunda metilen mavisi derişiminin belirlenmesi için Shimadzu Spectro Photometer UV-120-01 spektrofotometresinde 663 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır. Ölçülen absorbanslardan çalışma doğrusu ile (EK 1) derişime geçilmiştir. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan metilen mavisi miktarı eşitlik 6.2’den bulunmuştur.

$$q = ((C_0 - C_d) \times V) / m \quad (6.2)$$

q: Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan metilen mavisi miktarı, (mg/L)

C₀: Çözeltinin başlangıç derişimi, (mg/L)

C_d: Çözeltinin denge derişimi, (mg/L)

V: Çözeltinin hacmi, (L)

m: Numune miktarı, (g)

Elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak denge derişimine karşı adsorbe edilen metilen mavisi miktarı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygunlukları incelenmiştir.

6.4.2. İyot adsorpsiyonu ile iyot numarası tayini

İyot numarası, karbonlu maddelerin bir gramı için adsorplanan iyot miktarının mg cinsinden değeridir. İyot numarası karbonlu katıların yapısal karakterizasyonunda bir göstergedir ancak özgül yüzey alanının bir ölçüsü değildir. Literatürde karbonlu katıların bir özelliği olarak kullanılan basit bir yöntem olup, sıkça kullanıldığı için katı özelliklerinin kıyaslanmasında yararlanılabilmektedir.

İyot numarasının tayininde çarılarda 0,2 g, aktif karbonlarda 0,1 g numune 25 cm³ standart iyot çözeltisi (EK 2) ile 1 dk karıştırılıp, 3 dk santrifüjlenmiştir. Katıdan ayrılmış çözelti kısmından 20 cm³ alınıp, önce sarı renkli olana kadar, sonra nişasta çözeltisi eşliğinde rengi maviye dönene kadar sodyum tiosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Tekrar sodyum tiosülfat çözeltisiyle ortam renksiz olana dek titre edilip, her iki titrasyonda kullanılan sodyum tiosülfat miktarları toplanıp eşitlik 6.3'de kullanılmıştır.

$$I = 158,6 \times (V_4 - V_5) \times (N_1 / m) \quad (6.3)$$

V₄: Kör deneyde kullanılan sodyum tiosülfat hacmi (cm³)

V₅: Titrasyonda harcanan sodyum tiosülfat hacmi (cm³)

N₁: Sodyumtiosülfatın normalitesi (N)

m: Numune miktarı (g)

6.4.3. Azot adsorpsiyonu

Katıların yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi için azot adsorpsiyonu tekniği kullanılmıştır. Ölçüm için Quantachrome Autosorb 1-C cihazı kullanılmıştır. Cihaz ESOGÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunmaktadır. Ölçümler 77 K'de azot gazı ile yapılmıştır. Örnekler ölçümlerden önce vakumda ısıtılma tabii tutulmuştur. Bu kapsamda ham numuneler 90°C'de 12 st, 350°C'de elde edilen çarlar 110°C'de 12 st ve 850°C'de elde edilen çarlar ile aktif karbonlar 300°C'de 3 st süreyle ısıtılmıştır. Yüzey alanları BET eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Gözenek boyut dağılımları DFT-MC (Density Functional Theory- Monte Carlo) yöntemine göre belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi bağıl basıncın 0,99 değerinde hesaplanmış, mikro gözenek hacmi ise t-plot yöntemine göre belirlenmiştir. Ham numunelerin, 350°C ile 850°C'de elde edilmiş çarların ve aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir.

6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Katıların yapısal özelliklerinin aydınlatılmasına yönelik olarak, ESOGÜ-SEM laboratuvarında bulunan Jeol Scaning 5600-LV marka cihazda taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları çekilmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Hammaddelerin Özellikleri

Çalışmada kullanılan hammaddeler Tunus Hurması çekirdeği (HÇ) ve Bursa Doğu Atıksu Arıtım Tesisi evsel atıksu arıtım çamurunun (AÇ) kaba ve elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Hurma çekirdeği ve atıksu arıtım çamurunun kaba analizleri

Bileşen	Kütlece %		
	HÇ*	AÇ	
		Islak**	Kurutulmuş***
Nem	10,7	85,2	10,75
Uçucu Madde	75,8	–	56,80
Kül	1,6	4,7	28,3
Sabit Karbon	11,9	–	4,15
Üst Isıl Değer (kJ/kg)	18555	–	15295

*Havada kuru temel

**Tesisten alındığı şekilde

***Deneyler için hazırlanmış örnek

Çizelge 7.1 incelendiğinde lignoselülozik bir yapı olan hurma çekirdeğinin uçucu madde içeriğinin bir hayli yüksek, kül içeriğinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Çamur ise hurma çekirdeğine göre nisbeten düşük uçucu madde ancak bir hayli yüksek kül içeriğine sahiptir. Atıksu arıtım çamurları inorganik yapı (kül) bakımından zengindir (Menendez, et al., 2002; Dominguez, et al., 2005; Jindarom, et al., 2007). Bu özellik çalışmada kullanılan numuneye de yansımış olup, %28,3 gibi oldukça yüksek kül içeriği tesbit edilmiştir. Kullanılan çamurun bir diğer niteliği tesisten alındığı şekliyle çok yüksek nem içeriğine sahip olmasıdır. Bu durum da atıksu arıtım çamurlarının genel özelliğidir (Menendez et al., 2002; Dominguez et al., 2005; Adamiec, 2002). Çamurun yüksek kül içeriği ısıl değerine de olumsuz olarak etki

etmiş olup, hammaddelerin ısısal değerleri karşılaştırıldığında çamurun ısısal değerinin hurma çekirdeğine göre %20 kadar düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.2 Hurma çekirdeği ve atıksu arıtım çamurunun elementel analizleri

Kütlice % *		
Bileşen	HÇ.	AÇ.
C	49,81	61,36
H	8,23	10,17
N	1,15	11,32
S	0,68	-
O **	40,13	-
O+S**	-	17,15

* Kuru külsüz temel , ** farktan hesaplanmıştır

Elementel analiz sonuçlarının verildiği Çizelge 7.2'ye göre ise, lignoselülozik biyokütle materyallerinin genellikle yüksek oksijen, düşük kükürt içeriğine sahip olma özellikleri kullanılan hurma çekirdeğinde de gözlenmiştir. Çamurun oksijen içeriği ise hurma çekirdeğine göre oldukça azdır. Bunun çamurun lignoselülozik bir biyokütle materyali olmamasından ve yüksek inorganik içeriğe sahip olmasından kaynaklandığı belirtilebilir. Her iki materyalin hidrojen içerikleri yaklaşık aynıdır. Atık su arıtım çamurları genellikle yüksek oranda azot içerirler (Menendez, et al., 2002; Pinto, et al., 2007; Adamiec, 2002; Zhang, 2008; Rulkens, 2008). Bu durum kullanılan çamurda da gözlenmiş olup, azot içeriği %11,32 gibi yüksek bir değerdir. Atıksu arıtım çamurunun hurma çekirdeğine göre düşük oksijen ve yüksek kül içeriğine sahip olması bağlı olarak karbon içeriğinin yüksek olması şeklinde yansımıştır.

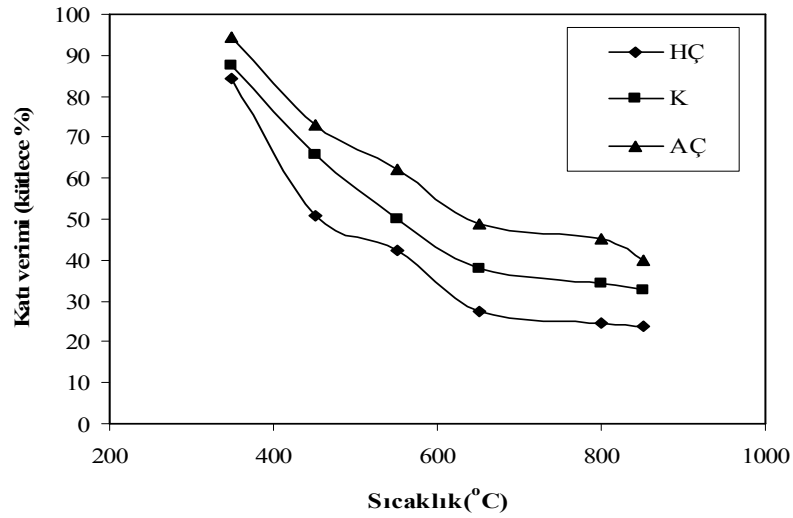
7.2. Piroliz Sonuçları

Piroliz deneyleri sabit ısıtma hızı ve parçacık büyüklüğünde sıcaklığın etkisini gözlemek üzere 350°C, 450°C, 550°C, 650°C, 800°C, 850°C’da yapılmış, pirolizi sonlandırmak üzere son piroliz sıcaklıklarında 1,5 saat beklenmiştir. Denenen iki ham maddenin pirolizinde sinerjik bir etki ortaya çıkıp çıkmayacağını gözlemek için ortak pirolizleri de yapılmıştır. AÇ ve HÇ’nin hem tek tek hem de kütlece 1:1 oranındaki karışımlarının (K) pirolizleri belirtilen sıcaklıklarda yapılmıştır. Aktivasyon çalışmaları için ise 850°C’de piroliz edilmiş örnekler kullanılmıştır. Atıksu arıtım çamuru, hurma çekirdeği ve karışımlarının pirolizi sonucu elde edilen çar (katı ürün) verimlerinin sıcaklıkla değişimi Çizelge 7.3 ve Şekil 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.3. AÇ, HÇ ve K’nın Piroliz Çar Verimleri (kütlece %)

Sıcaklık (°C)	Çar Verimi (%)		
	HÇ	AÇ	K
350	84,36	94,24	87,65
450	50,73	72,81	65,70
550	42,45	61,98	50,16
650	27,58	48,96	37,99
800	24,49	45,16	34,19
850	23,75	39,78	32,54
	23,43*		

*Aktivasyon reaktöründe elde edilmiştir.



Şekil 7.1. AÇ, HÇ ve K'nın çar verimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi

Her iki hammaddede de, piroliz olgusundaki sıcaklık – dönüşüm ilişkisinde görülen genel durum gözlenmiş olup, artan ısı işlem sıcaklığı ile piroliz dönüşümü artmakta, çar verimi azalmaktadır. Piroliz sürecinin, sıcaklığın etkisi ile materyalde bağların kırılması ile başladığı ve artan sıcaklıkla bağ kırılmasının kolaylaştığı göz önüne alınırsa bu beklenen bir sonuçtur. Piroliz dönüşümü her iki materyalde de 650°C'a kadar hızlı olup, bu sıcaklıktan sonra yavaşlamakta, HÇ'de hemen hemen durmaktadır. Evsel atık su çamurunun kullanıldığı bir çalışmada (Casajus, et al., 2009) 5°C/dk ısıtma hızında TG'de yapılan denemelerde 150-600°C aralığında %40,2 olan ağırlık kaybı, 600°C'ın üzerinde %8,4 olmuştur. İlk aralıktaki ağırlık kaybının organik, ikincidekinin inorganik yapıların bozunmasından kaynaklandığı da vurgulanmıştır.

Kaba analiz sonuçlarında belirtildiği gibi AÇ'nin kül içeriği HÇ'ye göre çok yüksektir. Buna göre AÇ'nin inorganik bileşenler, HÇ'nin ise organik yapı bakımından daha zengin olduğu söylenebilir. Piroliz sürecinde dönüşüme uğrayan kısım ise materyalin organik kesimidir. Bu olgular piroliz sonuçlarına da yansımış ve çalışılan tüm piroliz sıcaklıklarında HÇ daha fazla dönüşüme uğrayarak daha az katı ürün vermiştir. Bu durum, HÇ, AÇ ve K'nın piroliz sıcaklığı ile çar verimlerinin değişimini veren Şekil 7.1.'den görülmektedir. Külün etkisi evsel atıksu artım çamuru ile yapılan

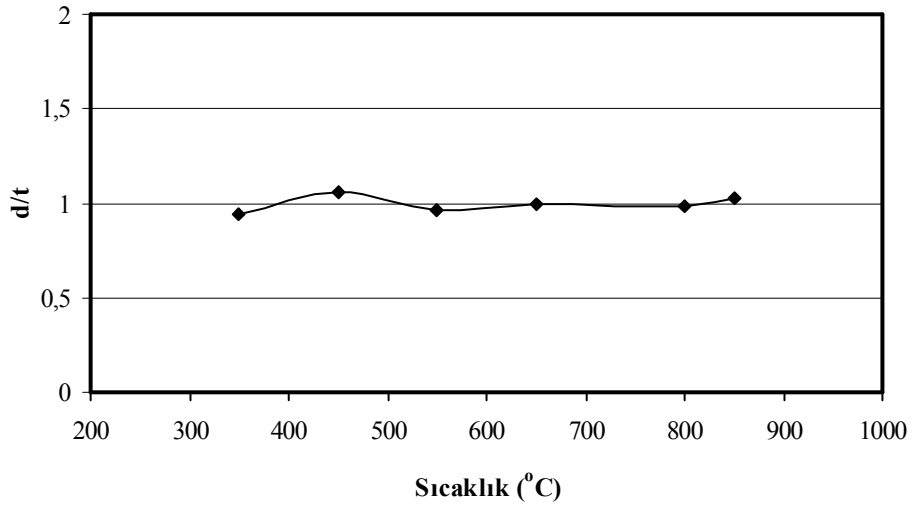
bir çalışmaya da yansımıştır (Casajus, et al., 2009). Sözkonusu çalışmada kullanılan çamurun kül içeriği (kuru temelde %44,14) bu çalışmada kullanılanlardan yüksek olup, 5°C/dk ısıtma hızında, sabit yataklı reaktörde, son piroliz sıcaklığı olan 900°C'da %50,17 çar verimi elde edilmiştir. Bir başka deyişle, son piroliz sıcaklığı bu çalışmadakinden daha yüksek olmasına rağmen piroliz dönüşümü daha az olmuştur.

Kullanılan iki farklı hammaddenin pirolizde birbirlerine sinerjik etkilerinin olup olmadığını gözlemek üzere bunların kütlece 1:1 oranındaki karışımı ortak pirolize tabi tutulmuştur. Ortak piroliz sonuçlarına göre, karışımın tüm sıcaklıklarda çar veriminin AÇ ile HÇ'nin aynı sıcaklıklardaki çar verimleri arasında olduğu gözlenmektedir.

Karışımındaki bileşenlerin kütle kesirleri ile tek başlarına pirolizlerindeki çar verimleri kullanılarak her bir sıcaklıkta karışımın teorik çar verimi hesaplanmış, deneysel çar verimleri de kullanılarak karışım için deneysel/teorik (d/t) çar verimi oranı bulunmuştur. Çizelge 7.4'de verilen bu oranlar Şekil 7.2'de grafiklenmiştir. Buna göre d/t oranı 0,94-1,06 aralığında olup, hiç sinerjik etkinin olmadığı durumdaki 1 oranına göre $\pm\%6$ değişme mevcuttur. Bu değişim dikkate alınırca, hurma çekirdeği – arıtım çamuru karışımının pirolizinde çar verimine bileşenlerin önemli bir sinerjik etki yapmadıkları söylenebilir. Benzer bir durum galvaniz sanayi aktif çamuru ile evsel arıtım çamurunun ortak pirolizinin yapıldığı bir çalışmada da gözlenmiş olup, ortak pirolizin katı ürünün özelliklerine sinerjik etki yaptığı ancak verimine bir etkisinin olmadığı tesbit edilmiştir (Yuan et al., 2007).

Çizelge 7.4. Karışımın deneysel/teorik (d/t) çar verimi oranları

Sıcaklık(°C)	350	450	550	650	800	850
d/t	0,94	1,06	0,96	0,99	0,98	1,03



Şekil 7.2. Karışımın deneysel/teorik (d/t) çar verimi oranının sıcaklık ile değişimi

Piroliz reaktöründe aktivasyon deneylerini de yapmak amaçlanmıştır. Aktivasyon için ise 850°C’de piroliz sonucu elde edilen çarların kullanılması planlanmıştır (en yüksek yüzey alanlı çarlar da bu sıcaklıkta elde edilmiştir). Piroliz reaktöründe aktivasyon çalışmaları için çeşitli ön denemeler yapıldı. Bunun için, 350°C’de piroliz sonucu elde edilen çar 0,5 L/dk CO₂ akışı altında, pirolizde kullanılan ısıtma hızı ile 800 ve 850°C’a kadar ısıtılıp 1 saat beklenilmiştir. Benzer işlem 550 ve 800°C’da piroliz sonucu elde edilmiş örneklerle 800°C’da 1 saat yapılarak yürütülmüştür. Bu denemeler sadece hurma çekirdeği ile yapılmış ve sonuçlar Çizelge 7.5’de verilmiştir. Çizelge 7.5’de görüleceği gibi, tüm bu denemelerde aktif karbon verimi %24 civarında çıkmıştır. Bu değer, Çizelge 7.3’de görüldüğü gibi, piroliz reaktöründe 800 ve 850°C’da elde edilen çar verimiyle hemen hemen aynıdır. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda piroliz edilmiş örneklerle çalışılsa bile 800 ve 850°C’ın aktivasyon için yeterli olmadığı, bir diğer deyişle bu şartlarda yanma (burn-off) olmayıp pirolizin devam ettiği görülmektedir. Literatürde de fiziksel aktivasyonun 900°C ve üzerindeki sıcaklıklarda, genellikle 900–1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapıldığı görülmektedir (Jindarom, 2007). Blasi (2008)’ye göre de biyokütle materyallerinin CO₂ ile gazlaştırılması 1000 K’nin altında önemsiz olup, esas olarak 1100 K civarında başlamaktadır.

Çizelge 7.5. Hurma çekirdeğinin birinci reaktörde aktif karbon verimleri (kütlece %)

Piroliz/Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Aktif Karbon Verimi (Kütlece %)
350°C piroliz/ 800°C aktivasyon	24,77
350°C piroliz/ 850°C aktivasyon	24,08
550°C piroliz /800°C aktivasyon	24,83
800°C piroliz /800°C aktivasyon	24,42

Bu durumda, daha önce değinildiği gibi piroliz için kullanılan reaktörde 850°C'nin üzerine çıkmak uygun görülmediğinden, aktivasyon çalışmaları ikinci bir reaktörde yapılmıştır. Her ne kadar her iki reaktör sabit yataklı olsa da, aktivasyonun 850°C'da elde edilmiş çarlarla yapılması planlandığından, ikinci reaktörde de 850°C'da piroliz çar verimi bulunarak kontrol yapılmıştır. Çizelge 7.3'de görüldüğü gibi bu sıcaklıkta her iki reaktörün çar verimlerinin hemen hemen aynı olduğu saptanmıştır.

7.3. Aktivasyon Sonuçları

Aktivasyon reaktöründe bütün numuneler 1 L/dk N₂ gazı eşliğinde 5°C/dk ısıtma hızı ile 850°C'a getirilip bu sıcaklıkta 1,5 st beklenmiştir. 1,5 st sonunda N₂ gazı kapatılıp 0,3 L/dk debi ile CO₂ gazı beslenmiştir. 900 ve 950°C'de 30, 60, 90 dk sürelerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbon verimleri ve yanma (burn-off) değerleri Çizelge 7.6.'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Aktif karbon verimleri (kütlece%) ve yanma değerleri

Sıcaklık(°C)/ Süre (dk)	Aktif Karbon Verimi (Kütlece %)			Yanma (%)		
	HÇ	AÇ	K	HÇ	AÇ	K
900/30	20,41	35,84	30,35	12,89	9,90	6,73
900/60	20,89	31,13	27,68	10,84	21,75	14,94
950/30	20,38	31,36	27,09	13,02	21,17	16,75
950/60	18,99	28,01	24,72	18,97	29,58	24,04
950/90	16,21	27,94	23,10	30,82	29,76	29,00
aktivasyonsuz (850°C'da piroliz)	23,43	39,78	32,54	-	-	-

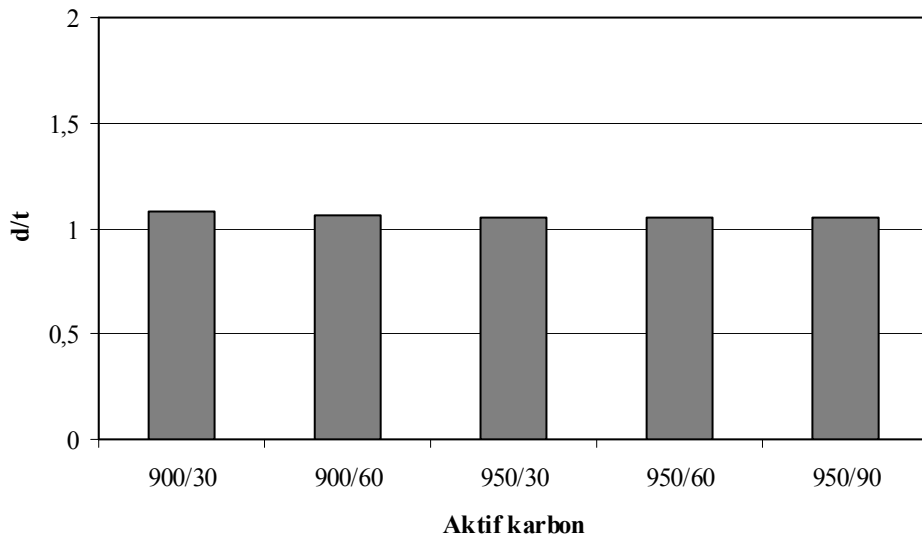
Her iki materyalde de çalışılan en ılımlı aktivasyon şartlarında aktivasyon ajanına karşı tepki başlamaktadır. Bu tepkinin ölçüsü olan yanma yüzdesi, en ılımlı aktivasyon şartlarında AÇ ve HÇ'de sırasıyla %9,90 ve %12,89; en şiddetli şartlarda ise %29,79 ve %30,82 olmuştur. Her iki materyalde de aktivasyon sıcaklığı 900°C'dan 950°C'a çıkarıldığında aktif karbon verimi düşmektedir. Bu azalma HÇ ve AÇ'de sırasıyla, yaklaşık olarak, %20 ve %24'dür. Bu durum, ortamdaki CO derişimi ihmal edilebilecek düzeyde olduğunda $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ şeklinde verilebilecek (Blasi, 2008) CO_2 -çar reaksiyonunun hızının sıcaklıkla artmasından kaynaklanmaktadır (Ahmad, et al., 2007). Her iki materyalin aktif karbon verimleri değerlendirilirse, denenen hem en ılımlı hem de en şiddetli aktivasyon şartlarında AÇ'nin daha yüksek aktif karbon verimine sahip olduğu görülmektedir.

HÇ'nin aktif karbon verimlerine göre, 900°C aktivasyon sıcaklığında sürenin etkili olmadığı, 950°C'da 30 dk'nın da 900°C'a göre aktif karbon verimini etkilemediği gözlenmiştir. Bu olgu yanma değerlerinde de gözlenmiş olup, bu şartlarda yanma değerleri birbirine oldukça yakındır. Yanmanın esas olarak 950°C'da daha uzun sürelerde (60 dk, 90 dk) gerçekleştiği söylenebilir. Bu durumda aktif karbon verimi de önceki şartlardakine göre yaklaşık %20 azalmıştır. 900 ve 950°C aktivasyon sıcaklıkları sadece yanma açısından kıyaslanırsa, 950°C'nin daha etkili olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta artan süre ile de yine yanmanın arttığı görülmektedir. Benzer bir sonuç

lignoselülozik bir biyokütle olan palmye ağacı odunu çarlarının CO₂ ve su varlığında aktivasyonunun incelendiği bir çalışmada da gözlenmiş olup, aktivasyon sıcaklığı 519°C'dan (aktivasyon süresi: 1 st) 806°C'a (aktivasyon süresi: 3,5 st) çıkarıldığında yanma artarak aktif karbon verimi %21,6'dan %13,4'düşmüştür (Ahmad, et al., 2007).

AÇ'de aktivasyon 900°C'da 30 dk'da belirgin olarak başlamıştır. Artan sıcaklık ve süre ile 950°C 60 dk'ya kadar yanma yüzdesi artmıştır. Bundan sonra hemen hemen değişmemiştir. Bu davranış HÇ'de gözlenenden oldukça farklıdır. Sadece yanma açısından bakıldığında, 950°C 60 dk'nın AÇ'nin aktivasyonu için yeterli sıcaklık ve süre olduğu söylenebilir. 950°C'de 60 dk ve 90 dk kıyaslanırsa, HÇ'nin aksine, AÇ'de aktivasyonun sonlandığı söylenebilir. Evsel arıtım çamurunun CO₂ ile aktivasyonunun incelendiği bir çalışmada da artan sıcaklık (670°C-800°C) ile yanmanın arttığı (%10-%33) bulunmuştur (Ros, et al., 2006).

Karışımların aktif karbon verimleri, bileşenlerin aktif karbon verimleri arasındadır. Ortak pirolizdeki gibi aktif karbon verimi üzerine bileşenlerin önemli bir sinerjik bir etkisinin olmadığı belirtilebilir. Bu durum Şekil 7.3'de de görülmekte olup, hiç sinerjik etkinin olmadığı duruma göre deneysel ve teorik aktif karbon verimlerinin oranındaki değişim + % 5-8 arasındadır.



Şekil 7.3. Karışımların deneysel/teorik (d/t) aktif karbon verimi oranları

7.4. Katıların Karakterizasyonu

Katıların karakterizasyonu kapsamında ham örneklerin, çarların ve aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiş, iyot numaraları belirlenmiş, yüzey alanı ölçümleri yapılmış, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri çekilmiştir.

7.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçları

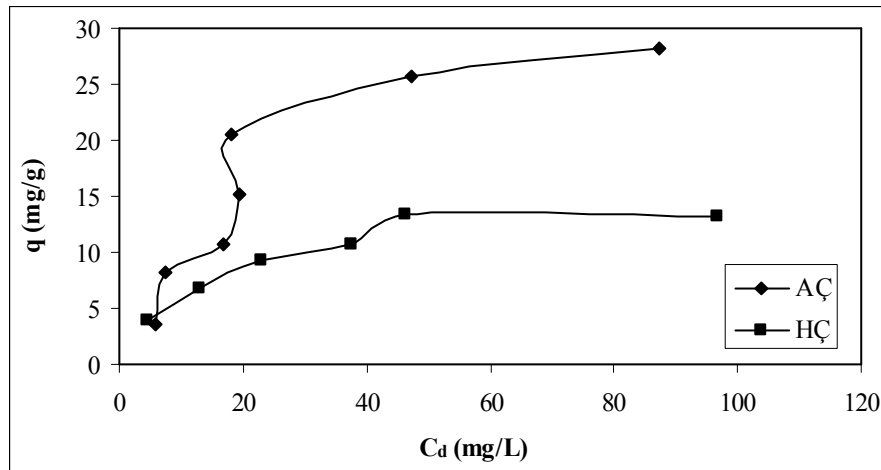
Şekil 7.4'de ham HÇ ve AÇ'nin, Şekil 7.5-7.7'de çarlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri verilmiştir. Şekil 7.4'e göre ham AÇ'nin ham HÇ'ye göre metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. En büyük adsorpsiyon kapasiteleri arasında 2 kat kadar farklılık vardır. Bu durumu Bölüm 7.4.3'de verilen yüzey alanı sonuçları da desteklemektedir. Ham AÇ'nin yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi ham HÇ'ye göre daha yüksektir. Materyallerin adsorpsiyon davranışları ise benzerlik göstermektedir.

Şekil 7.5-7'e göre, 350, 550 ve 800°C'de elde edilen HÇ, AÇ ve K çarlarının adsorpsiyon davranışları aynı olup artan denge derişimi ile adsorplanan miktar artmaktadır. Ham örneklerde olduğu gibi çarlarda da AÇ'nin adsorpsiyon kapasitesi HÇ'den büyük olup, bu sonuç da ham örneklerde olduğu gibi çarların yüzey alanı bulguları ile paraleldir. K çarlarının adsorpsiyon kapasiteleri ise saf çarların arasındadır.

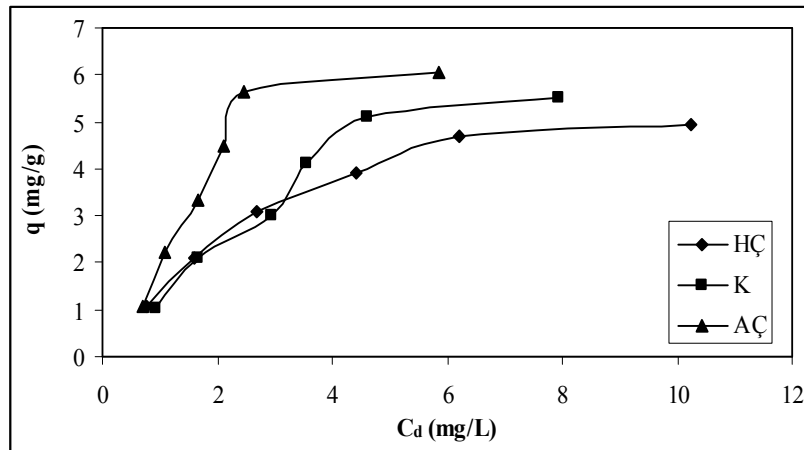
Çarların birim kütle başına adsorpladığı metilen mavisi miktarı ham örneklerle göre oldukça düşmüştür. Örneğin ham AÇ'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 mg/g civarına, ham HÇ'ninki 12 mg/g değerine ulaşmışken, 800°C'da AÇ çarında 2 mg/g, HÇ çarında 0,5 mg/g değerine düşmüştür. Bu durum Çizelge 7.12'da verilen yüzey alanı sonuçları ile paralellik göstermemektedir. Örneğin ham HÇ'nin 2,76 m²/g olan yüzey alanı 850°C çarında 4,1 m²/g'a, ham AÇ'ninki ise sırasıyla 13,09'dan 19,59 m²/g'a çıkmıştır. Yüzey alanına paralel olarak metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin artması beklenir. Ortaya çıkan aksi durum, yüzey alanını oluşturacak

gözeneklerin, gerek piroliz sırasında gerekse çarların soğutulması esnasında katran ile tıkanmasından kaynaklanabilir. Oysa yüzey alanı ölçümleri için çarlarda önce gözenek boşaltma (degassing) yapılarak katranın uzaklaşması sağlanmaktadır. Sadece piroliz sonucu üretilen çarların doğrudan adsorban olarak kullanılması düşünülürse bu durum göz önüne alınmalıdır.

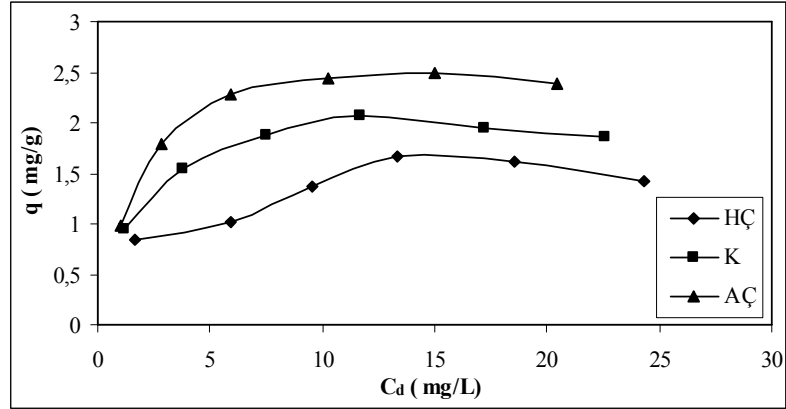
Atıksu arıtım çamuru çarları ile ilgili olarak literatürde iki farklı atıksu arıtım çamurunun 650 ve 950°C’da elde edilen çarlarının Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda kullanıldığı bir çalışmada da yüksek sıcaklık çarlarının adsorpsiyon kapasiteleri düşmüştür (Seredych and Bandosz, 2006).



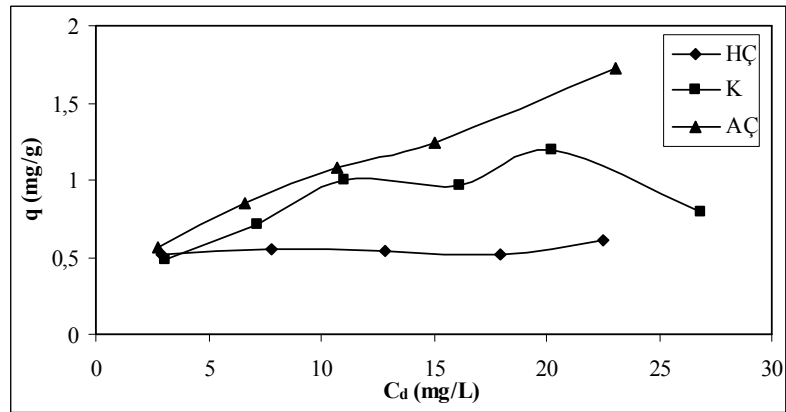
Şekil 7.4. AÇ ve HÇ'nin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.5. 350°C'de elde edilen çarların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi

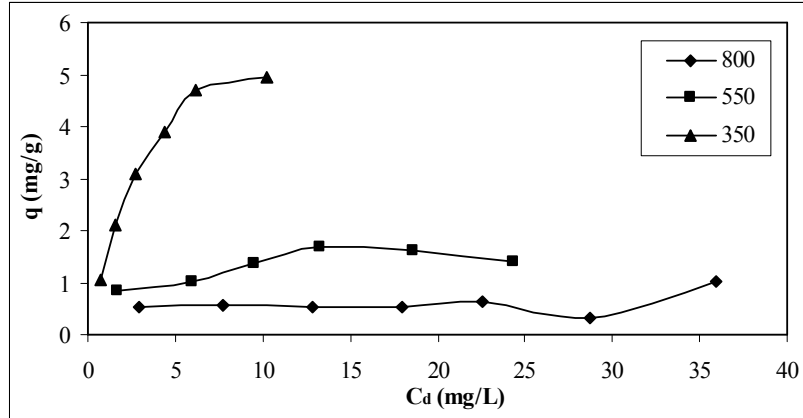


Şekil 7.6. 550°C'de elde edilen çarların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi

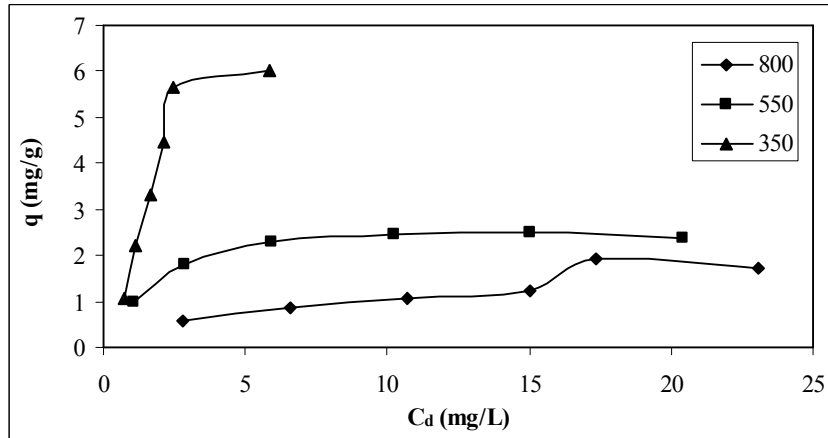


Şekil 7.7. 800°C'de elde edilen çarların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi

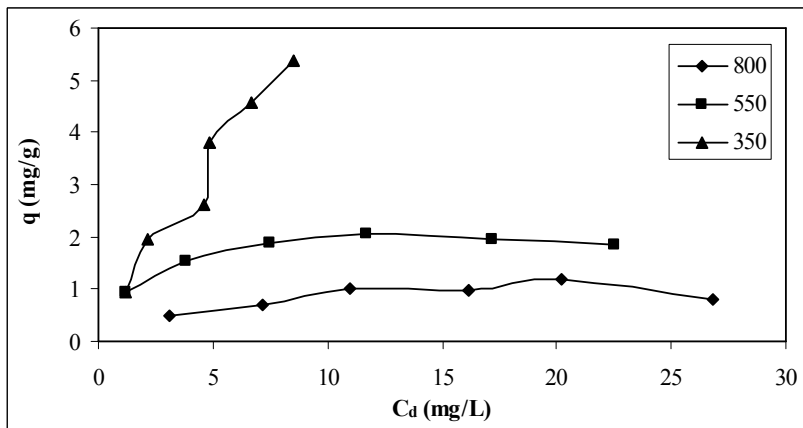
Şekil 7.8-10'da HÇ, AÇ ve K'nın değişik sıcaklıklardaki çarlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, piroliz sıcaklığı arttıkça tüm çarların adsorpsiyon kapasiteleri düşmektedir. Bu durum yukarıda da açıklandığı gibi artan piroliz sıcaklığı ile çarların gözeneklerindeki tıkanmanın artmasına bağlanabilir. 350°C gibi düşük sıcaklık pirolizine göre yüksek piroliz sıcaklığında daha çok katran oluşumu ve buna paralel olarak daha fazla gözenek tıkanması beklenebilir.



Şekil 7.8. HÇ çarlarının Metilen mavisi adsorpsiyon izotermelerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi



Şekil 7.9. AÇ çarlarının Metilen mavisi adsorpsiyon izotermelerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi



Şekil 7.10. K çarlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermelerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi

Şekil 7.11-13'de HÇ, AÇ ve K'nın değişik sıcaklıklarda ve sürelerde elde edilen aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri verilmiştir.

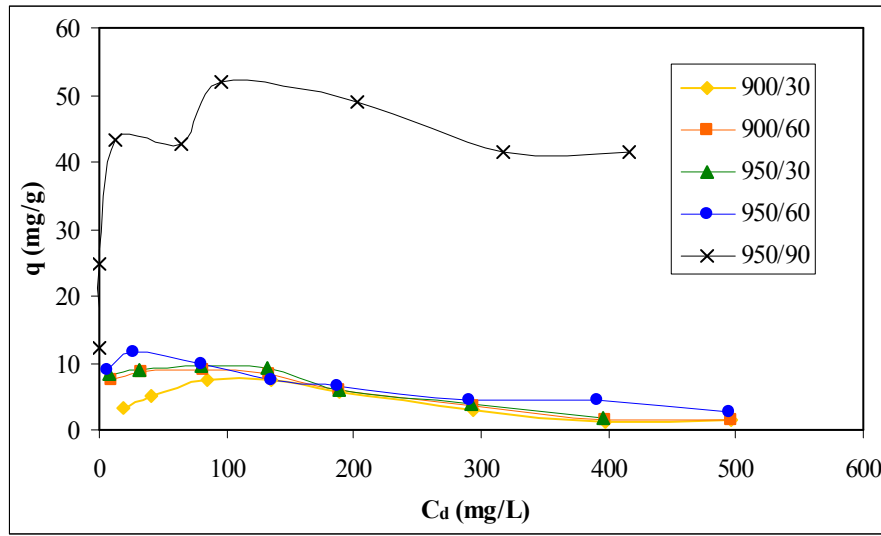
Şekil 7.11'e göre, HÇ'nin 950°C, 90 dk'da elde edilen aktif karbonu dışında diğer şartlarda elde edilen aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri yaklaşık aynıdır. 950°C 90 dk'da elde edilen aktif karbon en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Sözkonusu aktif karbon iyot sayısı bakımından da en elverişli olanı olduğu gibi yüzey alanı da en yüksek olan HÇ aktif karbonudur. HÇ'den 950°C, 90 dk'da üretilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 40-50 mg/g arasında olup, bu kapasite hem ham HÇ'nin hem de çarlarının kapasitelerinden büyüktür. Diğer HÇ aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri 2-10 mg/g arasında olup, bu kapasite, çarlarınkinden yüksektir.

Şekil 7.12'ye göre AÇ'nin aktif karbonların adsorpsiyon davranışları benzerdir. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ise, 900°C, 30 dk'da elde edilen aktif karbon dışında diğer şartlarda elde edilenlerinki yaklaşık aynıdır. 900°C, 30 dk'da elde edilen aktif karbon en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ham AÇ'nin 3-28 mg/g, çarlarının 0,5-6 mg/g olan adsorpsiyon kapasitelerine göre, aktif karbonlarınki 5-22 mg/g olduğu göz önüne alınırsa, aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinde çarlara göre iyileşme, ham AÇ'ye göre az da olsa kötüleşme olduğu görülmektedir.

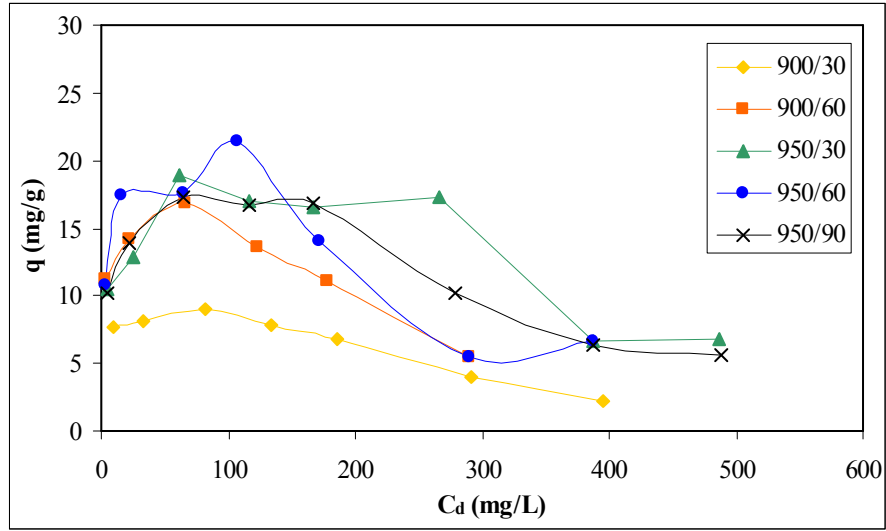
Karışımların tüm aktif karbonlarının adsorpsiyon kapasiteleri AÇ ve HÇ için elde edilenlerin arasında çıkmıştır. Bu durum, çalışılan her bir aktivasyon sıcaklığı ve süresinde elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon izotermeleri gösteren Şekil 7.14-18'de de görülmektedir.

Şekil 7.14-18'de verilen farklı şartlarda üretilmiş AÇ ve HÇ aktif karbonları kıyaslanırsa, AÇ aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin, 950°C'da 90 dk'da üretilen aktif karbon dışında, HÇ aktif karbonlarınkinden büyük olduğu görülmektedir. Bu durum aktif karbonların iyot sayısı ve BET yüzey alanları ile paralellik göstermemektedir. Çünkü HÇ aktif karbonlarının hem iyot sayıları hem de

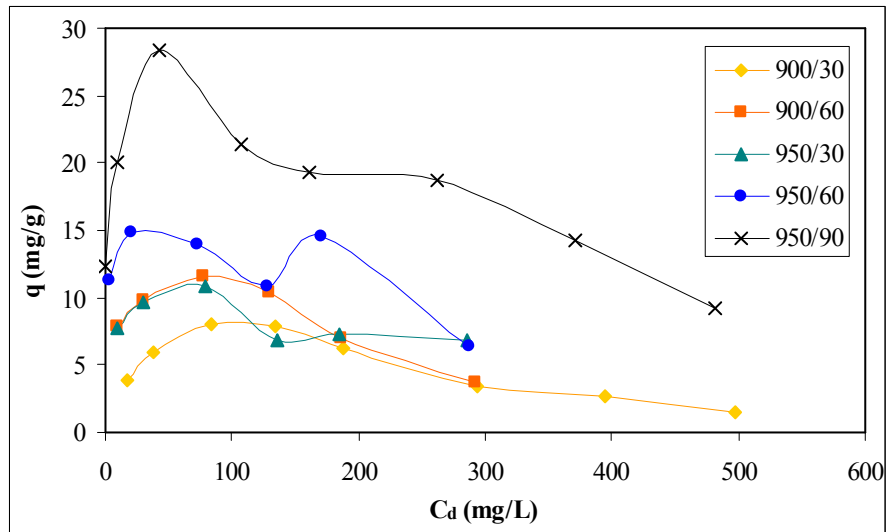
yüzey alanları daha büyüktür. Ancak Bölüm 7.4.3’de verilen gözenek hacimleri ve mikro gözeneklerden kaynaklanan yüzey alanları incelenirse, HÇ aktif karbonlarında esas olarak mikro gözeneklerin ve buna bağlı olarak mikro gözenek yüzeylerinin arttığı; AÇ aktif karbonlarında ise toplam gözenek hacminin neredeyse tamamının mezo gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Metilen mavisi molekülü de büyük bir molekül olduğundan AÇ aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri mikro gözenekli HÇ aktif karbonlarına göre yüksek çıkmıştır.



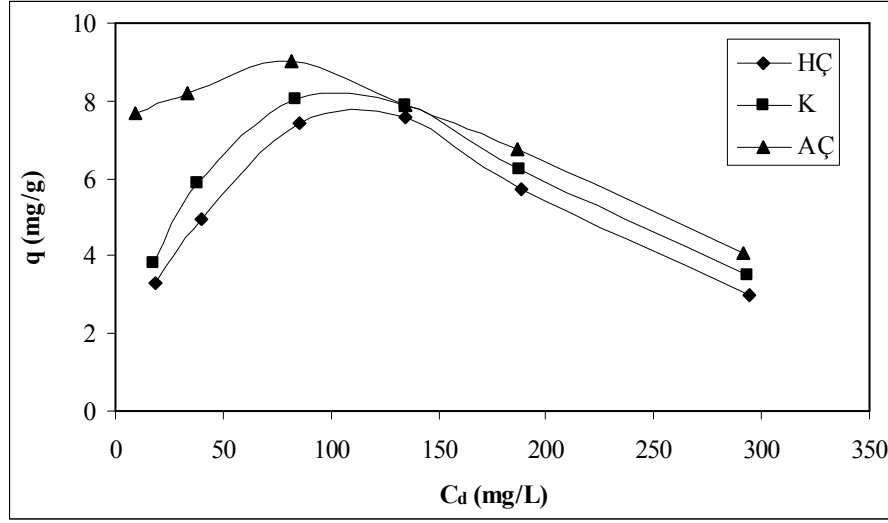
Şekil 7.11. HÇ aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



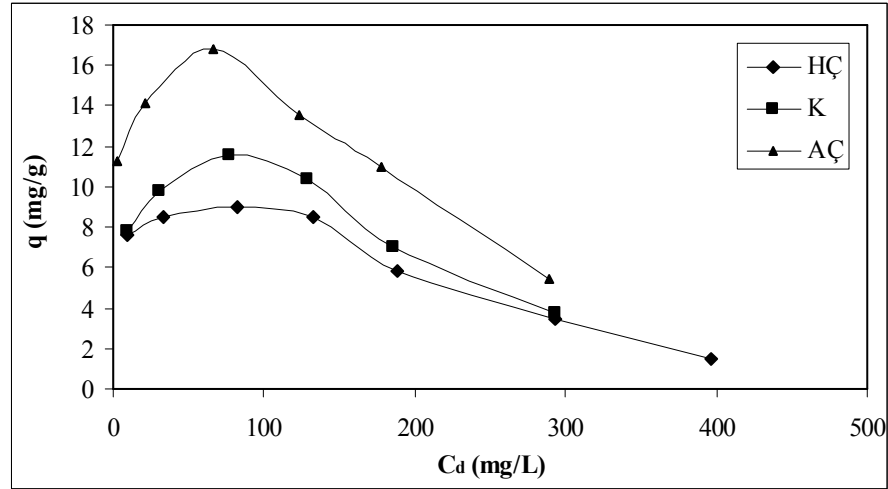
7.12. AÇ aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri



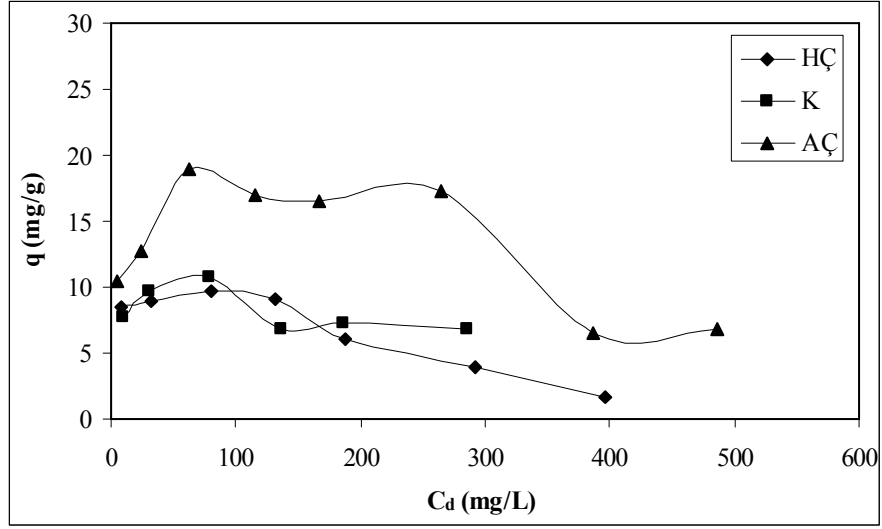
7.13. Karışımdan elde edilen aktif karbonlarının metilen mavisi adsorpsiyon izotermeleri



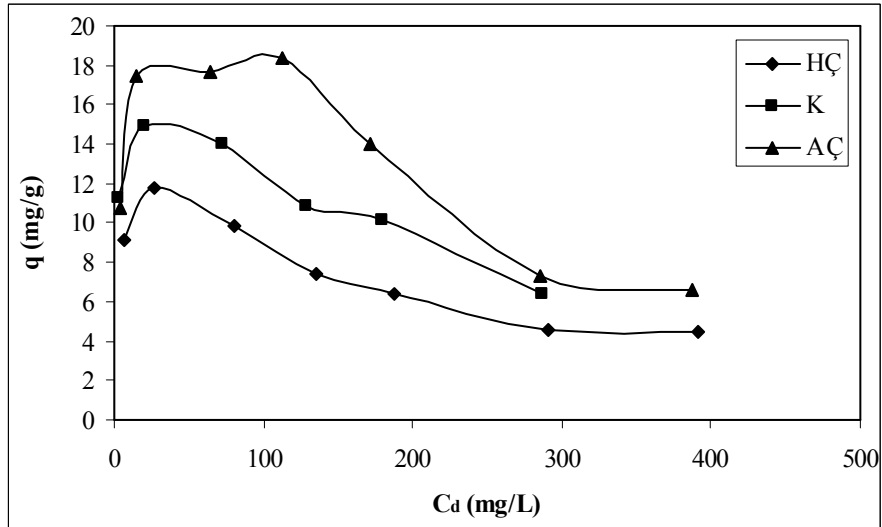
Şekil 7.14. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi (T_{akt}: 900 °C, t_{akt}: 30 dk)



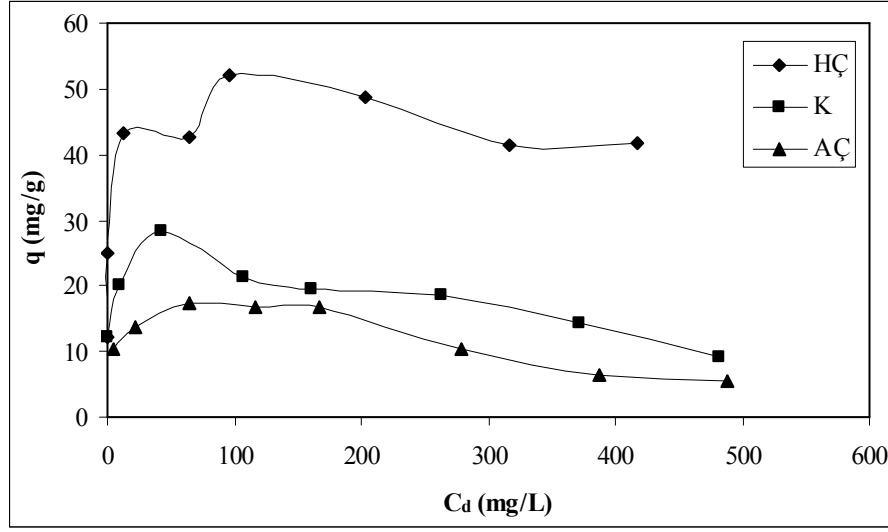
Şekil 7.15. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi (T_{akt}: 900 °C, t_{akt}: 60 dk)



Şekil 7.16. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi (T_{akt}: 950 °C, t_{akt}: 30 dk)



Şekil 7.17. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi (T_{akt}: 950 °C, t_{akt}: 60 dk)



Şekil 7.18. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon izotermi (T_{akt}: 950 °C, t_{akt}: 90 dk)

Çarlar ve aktif karbonlar için elde edilen metilen mavisi adsorpsiyon verileri Langmuir (Eşitlik 5.3) ve Freundlich (Eşitlik 5.3) izoterm denklemleri kullanılarak da analiz edilmiştir. Çizelge 7.8 ve 7.9'da elde edilen sonuçlar verilmiştir.

HÇ çarlarının adsorpsiyon sonuçları Langmuir denklemi ile uyumludur. AÇ'nin çarlarının adsorpsiyon sonuçları ise 350 ve 800°C için Freundlich, 550°C için Langmuir denklemi ile uyumludur.

Çizelge 7.8. Çarlar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları

Sıcaklık (°C)	Numune	Langmuir			Freundlich		
		Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k _F	n	R ²
350	HÇ	6,98	0,27	0,9784	1,46	1,64	0,939
	K	12,69	0,12	0,7224	1,26	1,22	0,9404
	AÇ	1,21	2,07	0,5687	1,96	1,21	0,8293
550	HÇ	1,625	0,585	0,9609	0,710	3,775	0,5396
	K	2,00	1,3	0,9915	1,43	9,08	0,5169
	AÇ	2,61	0,84	0,9954	1,62	6,55	0,7706
800	HÇ	0,59	1,20	0,9749	0,50	23,92	0,2421
	K	0,96	0,86	0,8682	0,38	3,11	0,6225
	AÇ	2,44	0,08	0,9187	0,32	1,94	0,9906

Aktif karbonların tümü için, Çizelge 7.9'da görüldüğü gibi metilen mavisi adsorpsiyon olgusu Langmuir denkleminde uymaktadır.

Çizelge 7.9. Aktif karbonlar için Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları

Sıcaklık(°C)/ Süre (dk)	Numune	Langmuir			Freundlich		
		Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k _F	n	R ²
900/30	HÇ	3,15	-0,03	0,8598	3,85	17,09	0,023
	K	3,64	-0,03	0,8795	4,65	24,15	0,0148
	AÇ	4,18	-0,03	0,9129	12,22	-7,88	0,3092
900/60	HÇ	1,64	-0,02	0,7913	26,09	-2,93	0,4446
	K	3,90	-0,03	0,8788	14,34	-7,20	0,1892
	AÇ	5,72	-0,03	0,8768	15,66	-12,44	0,1252
950/30	HÇ	1,94	-0,02	0,8037	24,41	-3,23	0,4504
	K	6,68	-0,09	0,9902	10,42	-17,00	0,1548
	AÇ	6,64	-0,02	0,8996	15,91	-18,02	0,0438
950/60	HÇ	4,26	-0,03	0,9734	18,13	-4,85	0,6210
	K	6,63	-0,04	0,9307	15,24	-11,82	0,2454
	AÇ	6,51	-0,03	0,9425	18,34	-10,49	0,1408
950/90	HÇ	41,84	-0,18	0,9944	22,87	7,46	0,6718
	K	10,40	-0,03	0,8986	17,20	434,78	0,0002
	AÇ	5,66	-0,02	0,9275	18,44	-9,17	0,151

7.4.2. İyot numarası sonuçları

Çarların ve aktif karbonların iyot sayıları çizelge 7.10. ve çizelge 7.11.'de verilmiştir.

Çizelge 7.10. Çarların iyot sayıları

Piroliz sıcaklığı (°C)	İyot Sayısı		
	HÇ	AÇ	K
350	21,22	27,13	24,31
550	18,04	20,98	18,28
800	9,09	18,15	12,07

Çarların iyot sayıları her iki materyalde de artan piroliz sıcaklığı ile azalmaktadır. Bu durum çarların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri ile de paralellik göstermektedir. Artan piroliz sıcaklığı ile katran oluşumunun artması, dolayısıyla gelişen gözeneklerin tıkanması iyot numarasını düşüren bir etken olabilir. Bir arıtım çamuru ile yapılan çalışmada, piroliz sıcaklığı 500°C'dan 700°C'a geçişirken 100'den 125'e çıkan çarların iyot sayısı, sıcaklığın daha da artırılmasıyla düşüp, 900°C'da 90 civarına inmiştir (Hwang, et al., 2008).

Çizelge 7.11. Aktif karbonların iyot sayıları

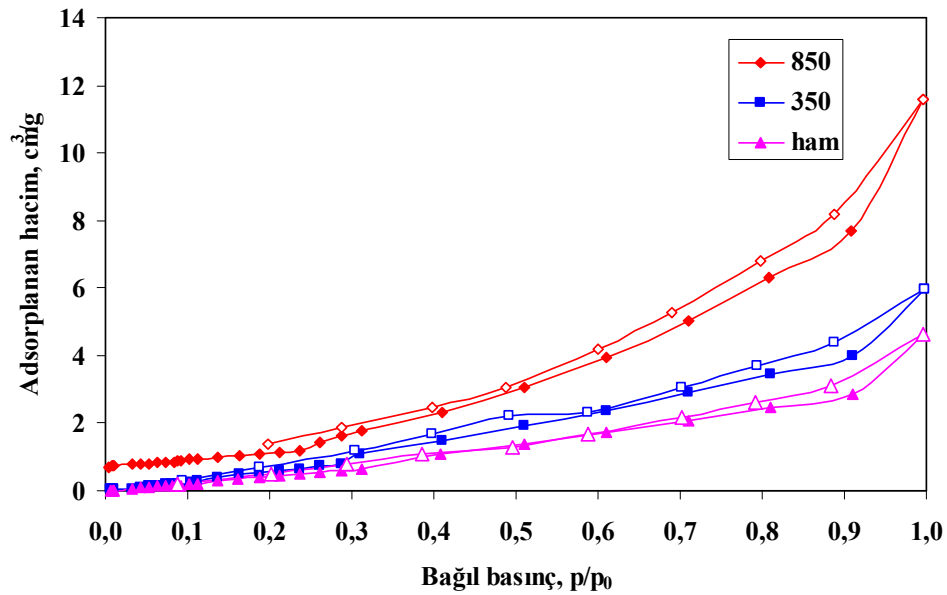
Aktivasyon sıcaklığı-süresi		İyot Sayısı		
		HÇ	AÇ	K
900°C	30 dk	52,42	83,38	65,32
	60 dk	99,88	105,00	102,96
950°C	30 dk	119,00	96,61	89,07
	60 dk	227,40	66,62	104,54
	90 dk	319,40	78,58	142,07

Aktif karbonların iyot sayılarının verildiği çizelge 7.11'e göre HÇ'den elde edilen aktif karbonların iyot sayıları aktivasyon sıcaklığı ve süresi arttıkça artmaktadır. AÇ'den elde edilen aktif karbonlar için ise iyot sayılarının düzensiz değişimi söz konusudur. AÇ ve HÇ'nin iyot sayıları kıyaslanırsa HÇ aktif karbonlarınınki, özellikle şiddetlenen aktivasyon şartları ile önemli derecede artmaktadır. Bu durum BET yüzey alanı sonuçları ile de uyumludur.

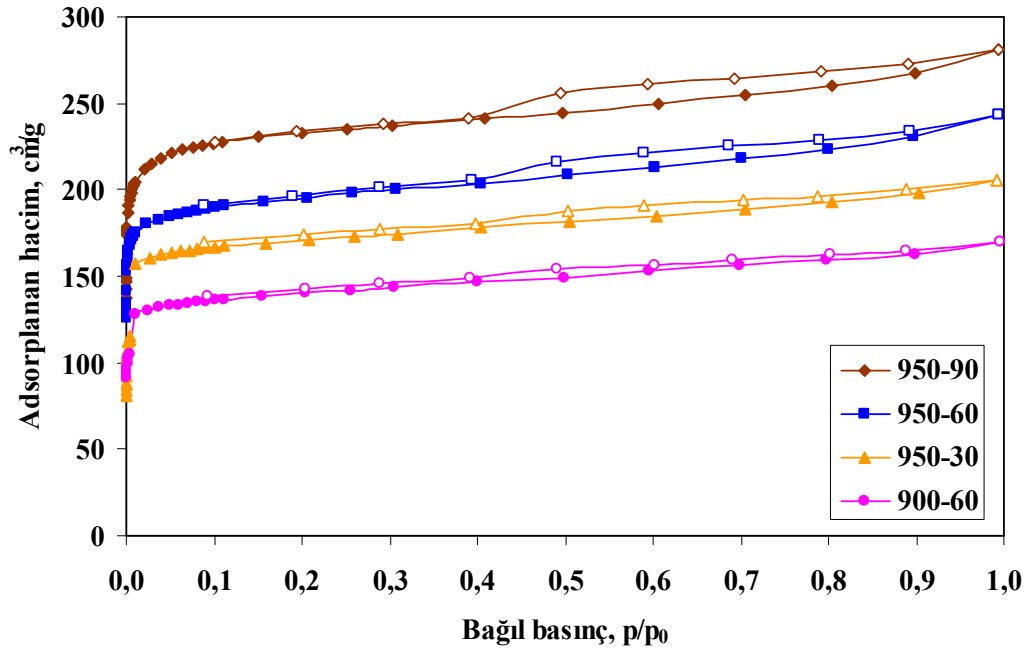
AÇ aktif karbonlarının yüzey alanları gibi iyot sayıları da düşüktür. Üç farklı aktif çamur ile yapılan bir çalışmada da fiziksel aktivasyon iyot sayılarını iyileştirmemiştir. Çalışmada 5.5-8.8 arasında olan çarların iyot sayıları su buharı aktivasyonu ile 10,39-13,15 aralığına, kimyasal aktivasyon ($ZnCl_2$ ile) sonucu ise 332,09-432,22 aralığına çıkmıştır (Yu and Zhong, 2006).

7.4.3. Azot adsorpsiyon sonuçları

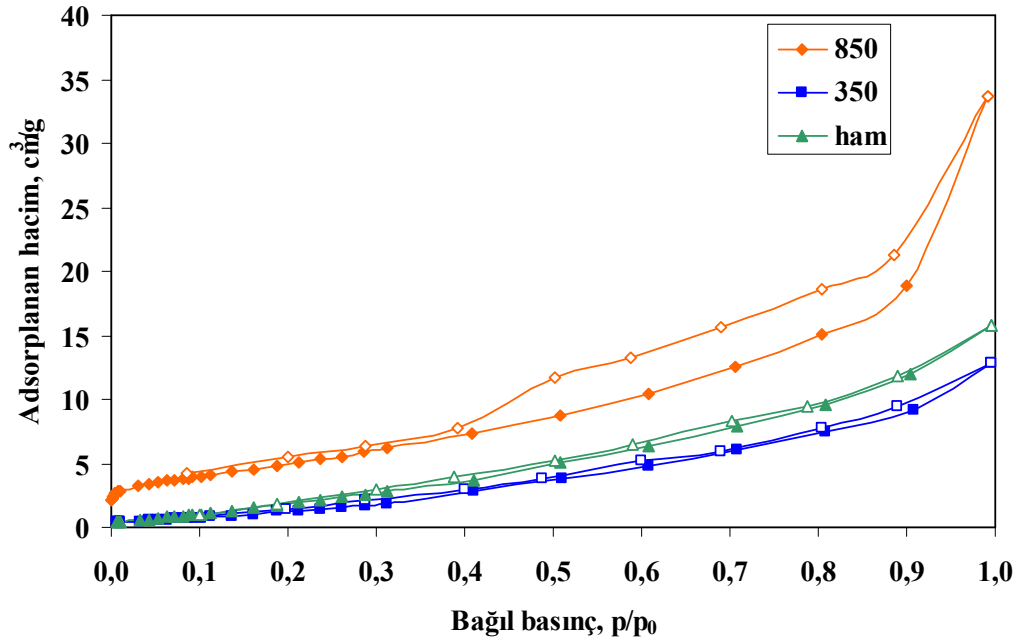
Şekil 7.19-22'de katıların (hammadde, çar ve aktif karbon) 77 K'deki N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir.



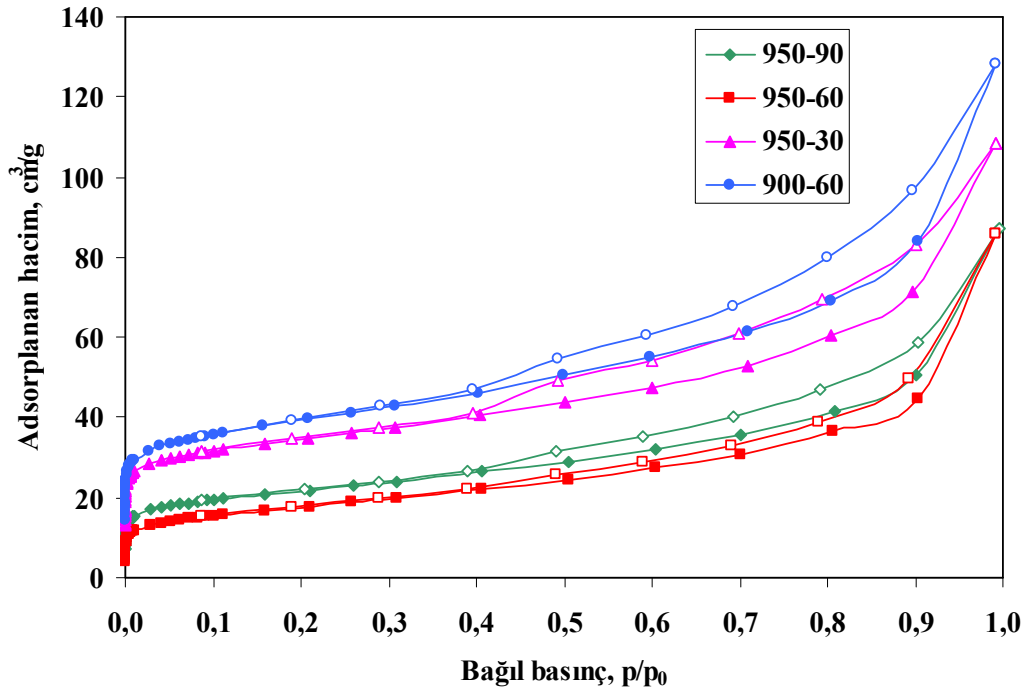
Şekil 7.19. Ham HÇ ve çarların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (dolu simgeler: adsorpsiyon, boş simgeler: desorpsiyon)



Şekil 7.20. HÇ aktif karbonlarının 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (dolu simgeler: adsorpsiyon, boş simgeler: desorpsiyon)



Şekil 7.21. Ham AÇ ve çarların 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (dolu simgeler: adsorpsiyon, boş simgeler: desorpsiyon)



Şekil 7.22. AÇ aktif karbonlarının 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (dolu simgeler: adsorpsiyon, boş simgeler: desorpsiyon)

Şekil 7.19 ve 20'den görüldüğü gibi HÇ'nin azot adsorpsiyon kapasitesi çok düşük olup bu durum sadece piroliz ile, sıcaklık 850°C olmasına rağmen, değişmemektedir. Aktivasyon ise adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmekte; artan aktivasyon süresi ve sıcaklığı ile azot adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Denenen şartlarda en yüksek azot adsorpsiyon kapasitesi 950°C'da 90 dk süre ile işleme tabi tutulan aktif karbonda elde edilmiştir.

Şekil 7.21'e göre, AÇ'de de çarlar için benzer durum söz konusu olup, azot adsorpsiyon kapasiteleri artan piroliz sıcaklığı ile artmaktadır. Ancak 350°C çarının kapasitesi hama göre düşüktür. Şekil 7.22'e göre, aktif karbonlarda ise aktivasyon sıcaklığı ve süresinin artışı ile azot adsorpsiyon kapasitesi hama göre çok büyük oranda artmaktadır. Ancak şiddetlenen aktivasyon şartları ile azot adsorpsiyon kapasitesi HÇ'nin aksine genellikle azalmaktadır. Tüm bu bulgular yüzey alanı sonuçları ile paralellik göstermektedir.

Azot adsorpsiyon verilerinden elde edilen BET yüzey alanları ve gözenek özellikleri Çizelge 7.12 verilmiştir.

Çizelge 7.12. Katıların BET yüzey alanları ve gözenek özellikleri

Katı	S_{BET} m^2/g	S_{mikro} m^2/g	V_{mikro} cm^3/g	V_{mezo} cm^3/g	V_{toplam} cm^3/g	Ort. gözenek boyutu A°	
HÇ	950-90	910	790,2	0,309	0,127	0,436	19,18
	950-60	761	643,1	0,251	0,126	0,377	19,78
	950-30	680	593,8	0,227	0,092	0,319	18,79
	900-60	553	467,8	0,180	0,083	0,263	19,04
	850	4,10	-	-	0,018	0,018	175,2
	350	3,65	-	-	0,009	0,009	101,1
	ham	2,76	-	-	0,007	0,007	104,1
AÇ	950-90	77,21	25,58	0,011	0,125	0,136	70,19
	950-60	60,46	12,12	0,006	0,127	0,133	86,44
	950-30	123,33	55,75	0,024	0,144	0,168	54,48
	900-60	140,31	59,28	0,026	0,173	0,199	56,60
	850	19,59	-	-	0,052	0,052	106,6
	350	8,66	-	-	0,020	0,020	92,21
	ham	13,09	-	-	0,024	0,024	74,51

HÇ için, Çizelge 7.12'den görüleceği gibi, ham HÇ'den başlayarak gerek artan piroliz sıcaklığı gerekse şiddetlenen aktivasyon şartları ile yüzey alanı artmaktadır. Ancak sadece piroliz, hammaddeye göre yüzey alanına önemli bir etki yapmamıştır. Oysa en ılımlı aktivasyon şartlarında bile aktif karbonların yüzey alanının ham numune ve çarılara göre kıyaslanamayacak bir şekilde arttığı görülmektedir. 950°C ve 90 dk'da ise aktif karbonlar içinde en yüksek yüzey alanına (910 m^2/g) sahip aktif karbon elde edilmiştir.

AÇ'de de, HÇ'de olduğu gibi, ham örnek ile çarların yüzey alanlarında önemli bir farklılık yoktur. Ham AÇ'nin yüzey alanı 13,09 m^2/g iken 850°C çarında 19,59 m^2/g olmuştur. Ham AÇ'nin düşük yüzey alanı evsel atıksu tesisi arıtım çamuru ile yapılan bir çalışmada da gözlenmiş ve 3,27 m^2/g olarak tesbit edilmiştir (Dhaouadi and M'Henni, 2008). Aynı çalışmada ham çamurun ortalama gözenek genişliği 85,99 nm,

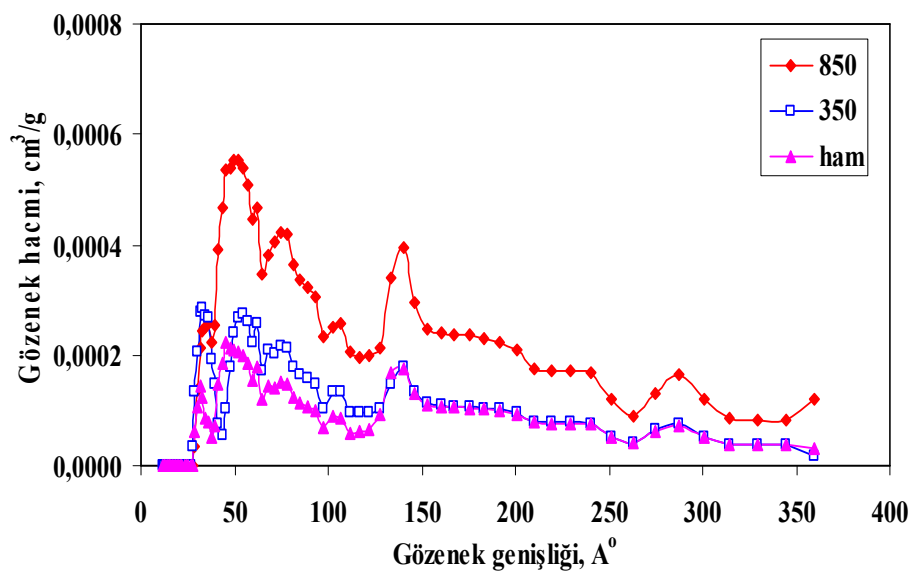
toplam gözenek hacmi $0,0264 \text{ cm}^3/\text{g}$ bulunmuş olup, bunlar da bu çalışmanın sonuçları ile benzerlik taşımaktadır.

Bu çalışmada olduğu gibi sadece pirolizin AÇ çarlarının yüzey alanına olumlu bir etki yapmadığı başka çalışmalarda da gözlenmiştir. Evsel atık suların arıtıldığı bir tesisin arıtım çamuru ile yapılan bir çalışmada, 650°C 'da elde edilen çarın yüzey alanı $60 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, ZnCl_2 aktivasyonu sonucu $472 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ulaştığı rapor edilmiştir (Rozada, et al., 2008). Başka bir çalışmada da, bir arıtım çamuruna uygulanan 500°C piroliz sıcaklığında çarların yüzey alanı $80 \text{ m}^2/\text{g}$, 700°C 'da $110 \text{ m}^2/\text{g}$ civarında (en büyük) olup, 900°C çarında $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür (Hwang, et al., 2008) Buna göre, sadece pirolizin gözenek gelişimi ve uygun yüzey alanına sahip adsorban üretimi için yeterli olmadığı söylenebilir. Literatürde bu şekilde, sadece piroliz ile çamurlarda $200 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinin üzerine çıkılmadığı belirtilmektedir (Lillo-Rodenas, et al., 2008). Biyolojik evsel arıtım çamurunun kullanıldığı bir çalışmada da, $2,9 \text{ m}^2/\text{g}$ olan orijinal çamurun BET yüzey alanı 400 ve 1000°C piroliz sıcaklıkları sonucu sırasıyla 18 ve $96 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a değişmiş ve mikrogözenekden ziyade mezo gözenek gelişimi görülmüştür (Rio, et al., 2006).

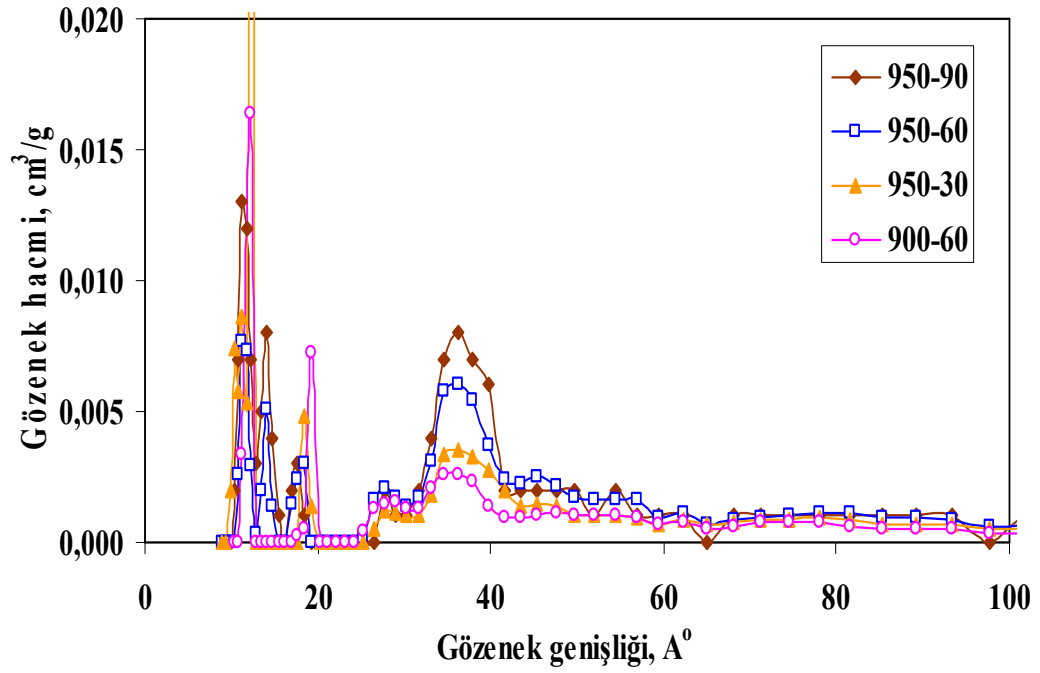
Aktivasyon sonucu AÇ'de yüzey alanı, denenen en ılımlı aktivasyon şartlarında bile hammadde ve çarlara göre süratle artıp, $140,31 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine çıkmasına rağmen bu değer bir hayli düşüktür. İlaveten, daha sonra şiddetlenen aktivasyon şartları ile, HÇ'nin tersine, yüzey alanı azalarak $77,21 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine düşmüştür. Bu duruma şiddetlenen aktivasyon şartları ile sinterleşme ve buna bağlı yapı çökmesi neden olabileceği gibi ergime de neden olabilir. Evsel atıksu arıtım çamurunun kullanıldığı bir çalışmada da ham halinin $<5 \text{ m}^2/\text{g}$, 700°C çarının $13 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu yüzey alanı 670 , 750 ve 800°C 'da CO_2 aktivasyonu ile sırasıyla 12 , 62 ve $7 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Aynı çalışmada piroliz sonrası asit yıkama ile mineral giderme yapılan çardan çıkarak 800°C 'da elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $269 \text{ m}^2/\text{g}$ ölçülmüştür (Ros, et al., 2006). Fiziksel aktivasyonda kullanılan diğer bir aktivasyon ajanı olan su buharı da benzer sonuçlar vermektedir. Rio et al., (2006)'ün çalışmasında su buharı aktivasyonu ile de yüzey alanı ancak $144-226 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığına kadar yükselebilmektedir.

Önceki bulgular ve bu çalışmada da AÇ aktif karbonları içinde en yüksek yüzey alanının $140,31 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu göz önüne alınır, aktif çamurlarda, iyi bir adsorbanın en önemli bir özelliği olan yüksek yüzey alanına CO_2 varlığında fiziksel aktivasyonun yeterli olmadığı söylenebilir. Aktif çamurların yüksek kül içeriğinin gözenek gelişimini kısıtlaması yüzey alanının düşük olmasına neden olabilir, çünkü kül aktivasyonda, esas olarak inert kalacak, gözenek gelişimine katkı yapmayacaktır (Rio, et al., 2006).

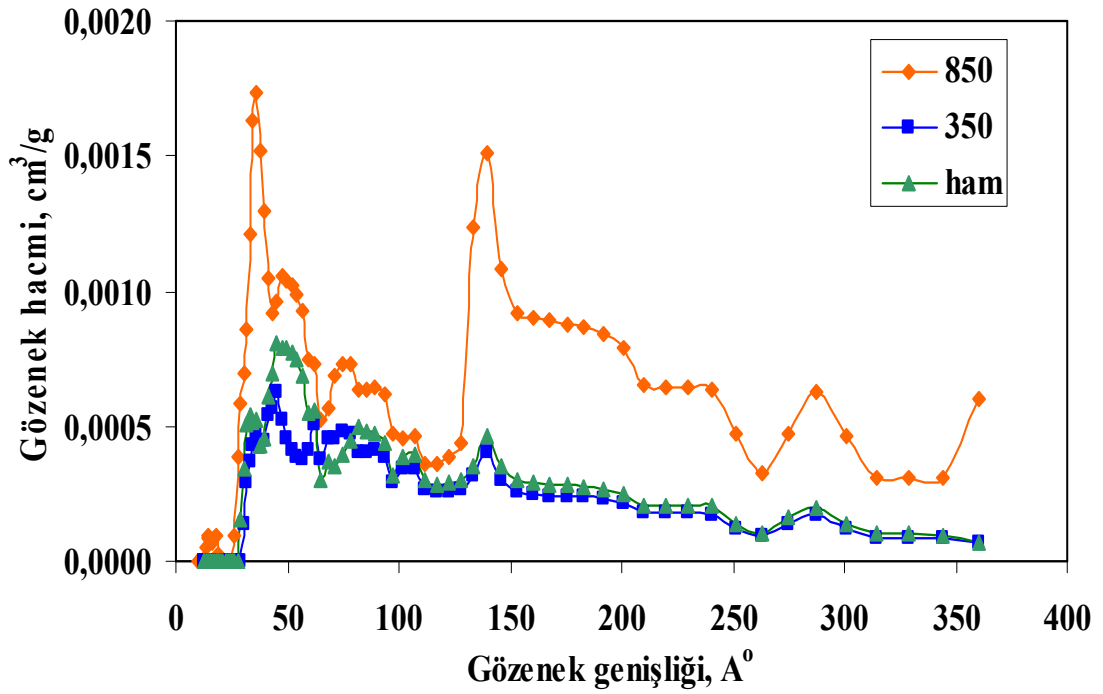
AÇ aktif karbonlarının HÇ'ninkilere göre düşük yüzey alanları, mikro gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları ile de paralellik göstermektedir. BET yüzey alanının esas olarak mikrogözeneklerden kaynaklandığı göz önüne alınır, AÇ aktif karbonlarının düşük mikrogözenek hacimleri ve bunların şiddetlenen aktivasyon şartları ile azalması, HÇ'de ise artması göze çarpmaktadır. Bu durumda yüzey alanı gelişimi bakımından HÇ'nin, AÇ'ye göre, aktif karbon üretimi için daha uygun bir hammadde olacağı söylenebilir. AÇ için fiziksel aktivasyonun yeterli olmadığı görülmektedir. AÇ'nin yüksek kül içeriğinin bu duruma yol açtığı değerlendirilebilir. Bu durumda kül giderme ya da literatürde de sık görüldüğü (Rozada, et. al., 2008; Lillo-Rodenas, et al., 2008) gibi kimyasal aktivasyonun daha uygun olacağı söylenebilir. Şekil 7.23-26'da HÇ'nin, AÇ'nin, çarlarının ve aktif karbonlarının gözenek boyut dağılımları verilmiştir.



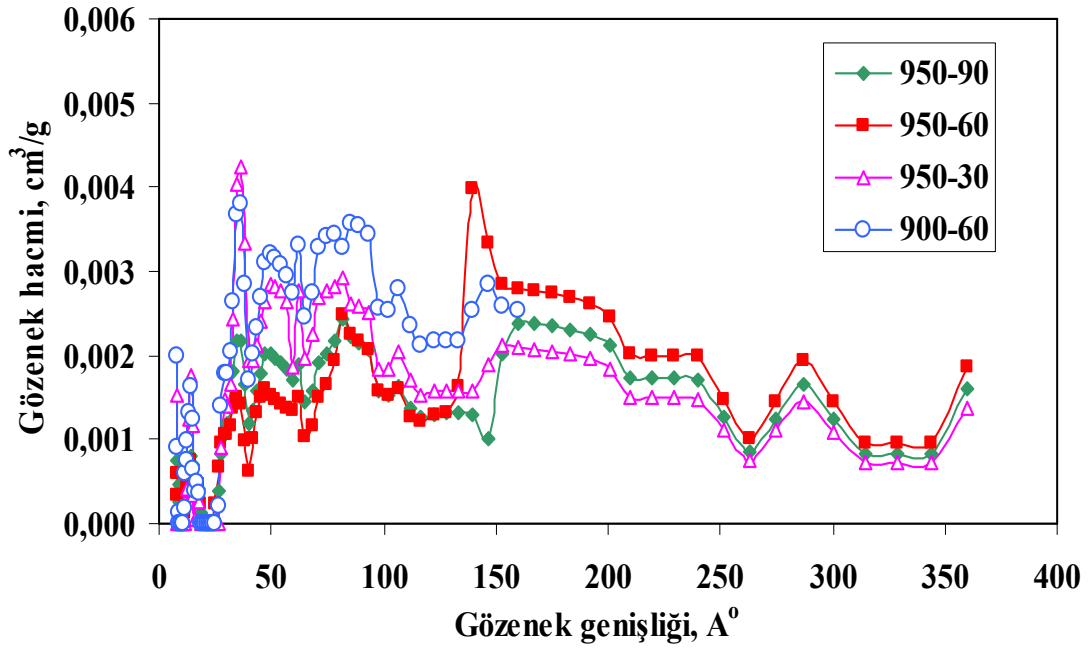
Şekil 7.23. HÇ ve çarlarının gözenek boyut dağılımları



Şekil 7.24. HÇ aktif karbonlarının gözenek boyut dağılımları



Şekil 7.25. AÇ ve çarlarının gözenek boyut dağılımları



Şekil 7.26. AÇ aktif karbonlarının gözenek boyut dağılımları

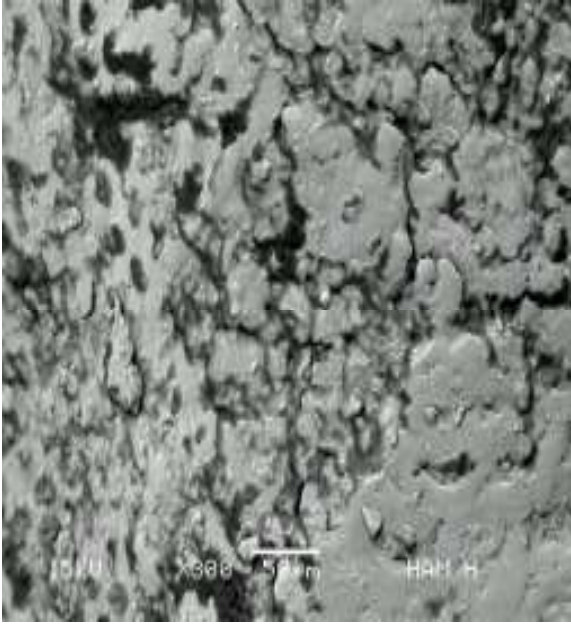
HÇ ve çarlarının gözenek hacimleri son derece küçüktür. IUPAC'a göre aktif karbonların gözenekleri makro (ortalama gözenek çapı > 50 nm), mezo (ortalama gözenek çapı: 2-50 nm) ve mikro (ortalama gözenek çapı < 2 nm) (Sricharoenchaikul, et al., 2008) olduğu göz önüne alınırsa, HÇ ve çarlarının gözenekleri ağırlıklı olarak mezogözenek aralığındadır. Aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların toplam gözenek hacimleri artmış ve gözenek çapları küçülerek mikro gözenek boyutuna kaymıştır. Bu durum katıların yüzey alanları ve gözenek özelliklerinin verildiği Çizelge 7.12'de de görülmektedir.

AÇ ve çarlarında ihmal edilebilecek düzeyde olan mikrogözenek yapısı aktif karbonlarında az da olsa artmaktadır. Ancak aktif karbonlarda esas olarak mezogözenek yapısı gelişmiştir. Aktif karbonlarda toplam gözenek hacminin neredeyse tamamı mezogözeneklerin hacminden oluşmaktadır. Mikrogözeneklerin gelişmemesi yüzey alanının da düşük çıkmasına neden olmuştur.

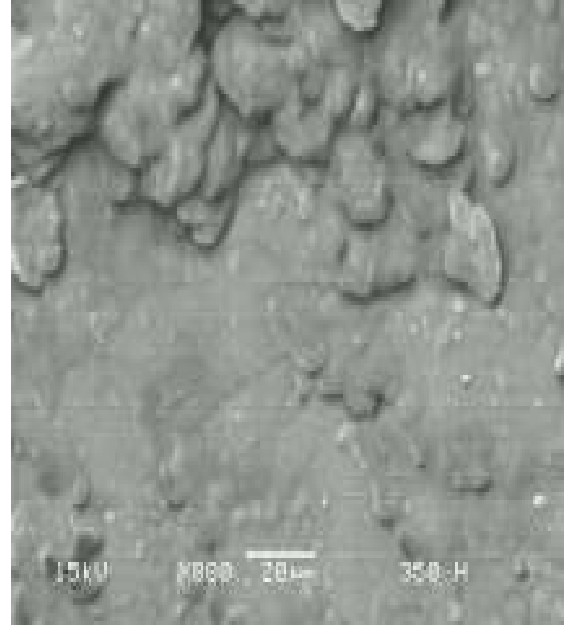
AÇ aktif karbonlarında HÇ'ye göre mezogözeneklerin baskın, ortalama gözenek boyutunun büyük olması, yukarıda da değinildiği gibi, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerine de yansımıştır. Mikrogözeneklerin oluşturduğu bir yapı HÇ aktif karbonlarını metilen mavisi gibi büyük moleküllerin adsorpsiyonuna elverişli kılmayacaktır. Oysa iyot sayılarına bakıldığında HÇ aktif karbonlarının daha büyük değerler verdiğini görmekteyiz. Bu durum hurma çekirdeğinde çamura göre daha fazla olan mikrogözeneklerden kaynaklanabilir.

7.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

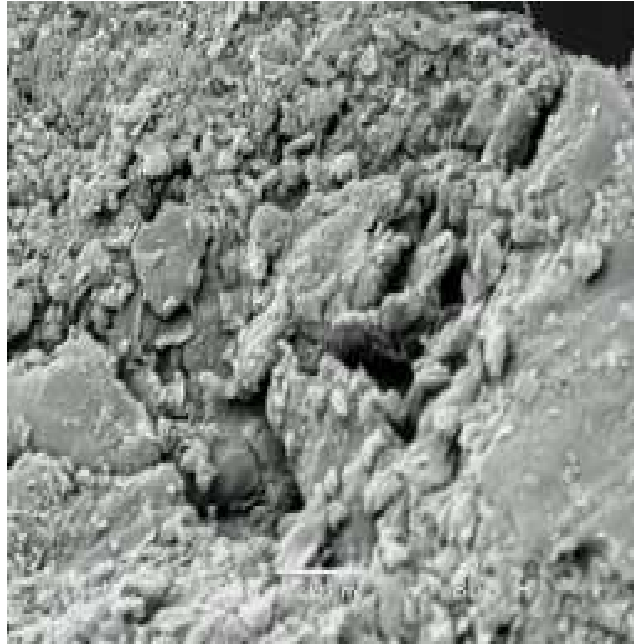
HÇ, AÇ ve bunların 350°C ile 850°C'de pirolizinden elde edilen çarlarının SEM fotoğrafları Şekil 7.27 ve Şekil 7.28'de verilmiştir. HÇ aktif karbonlarının SEM görüntüleri Şekil 7.29'da, AÇ aktif karbonlarının Şekil 7.30'da verilmiştir.



(a)

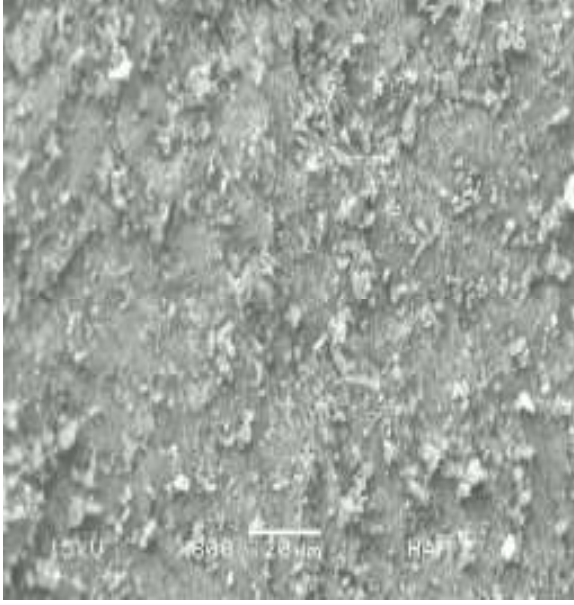


(b)

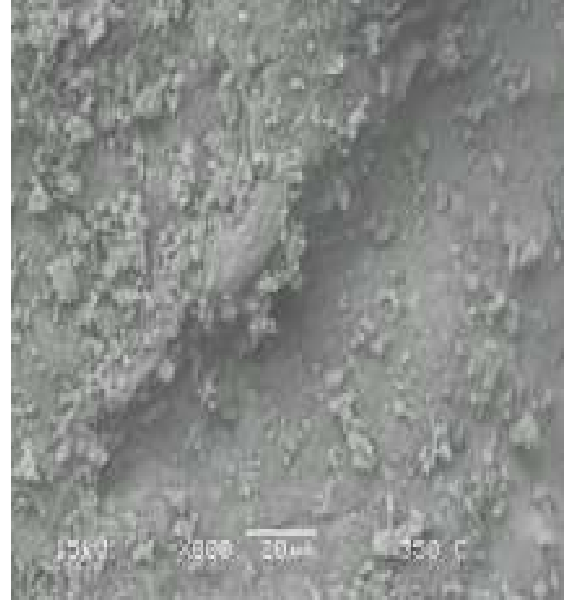


(c)

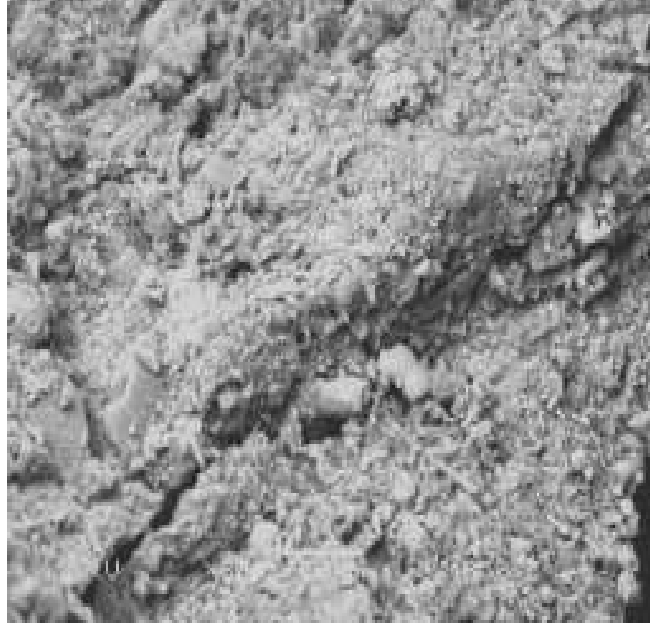
Şekil 7.27. HÇ ve çarlarının SEM görüntüleri (a: HÇ ($\times 300$), b: 350°C 'da elde edilen çar ($\times 800$), c: 850°C 'da elde edilen çar ($\times 800$)).



(a)



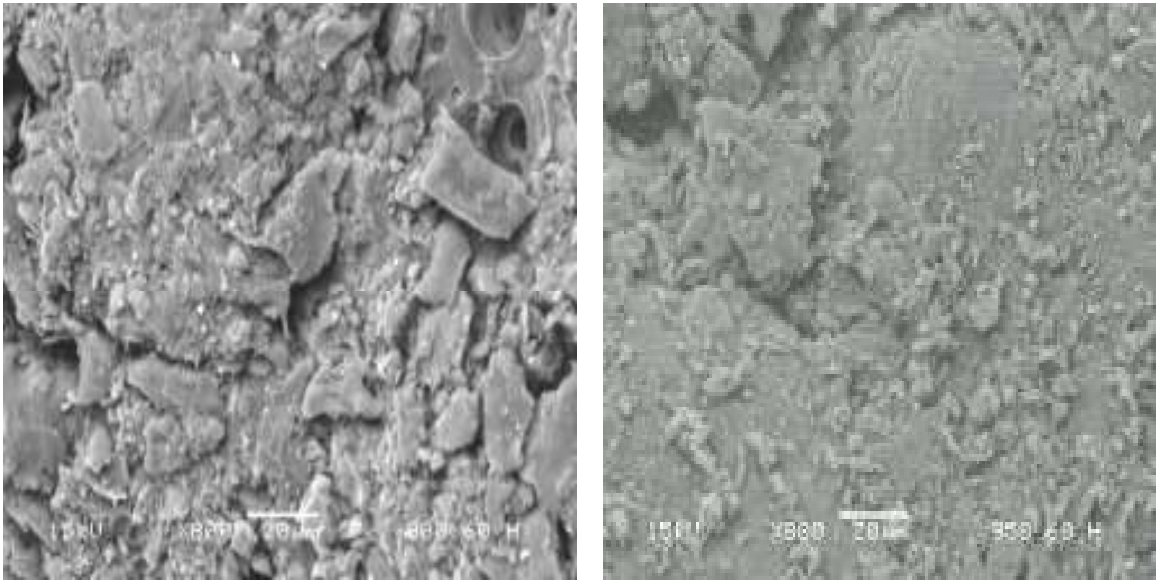
(b)



(c)

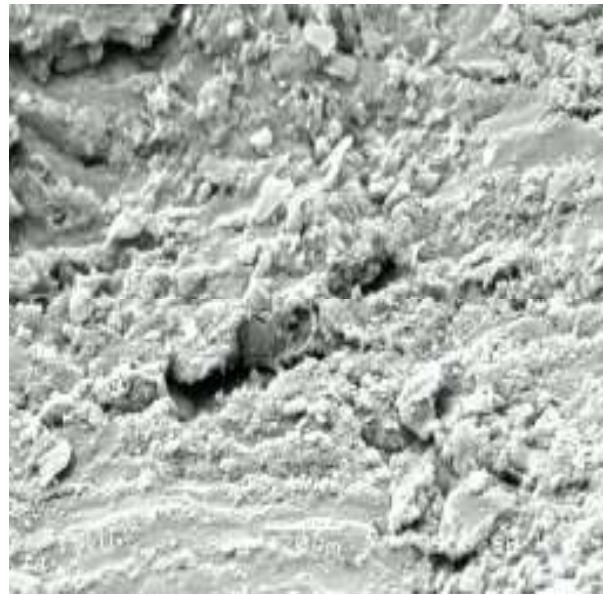
Şekil 7.28. AÇ ve çarlarının SEM görüntüleri (a: AÇ ($\times 800$), b: 350°C 'da elde edilen çar ($\times 800$), c: 850°C 'da elde edilen çar ($\times 800$)).

Şekil 7.27'e göre HÇ ve 350°C çarında belirgin bir gözenek yapısı gözlenmemektedir. Ancak 850°C çarında yüzeysel makro gözenek gelişimi göze çarpmaktadır. Şekil 7.28'e göre, AÇ'de de benzer durum söz konusu olup, 850°C çarında HÇ'de olduğu gibi yüzeysel makro gözenek gelişimi göze çarpmaktadır. Bu durumda piroliz ile gözenek yapısında önemli bir gelişme-değişme olmamaktadır. Çarların yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sonuçları da bunu doğrulamaktadır.



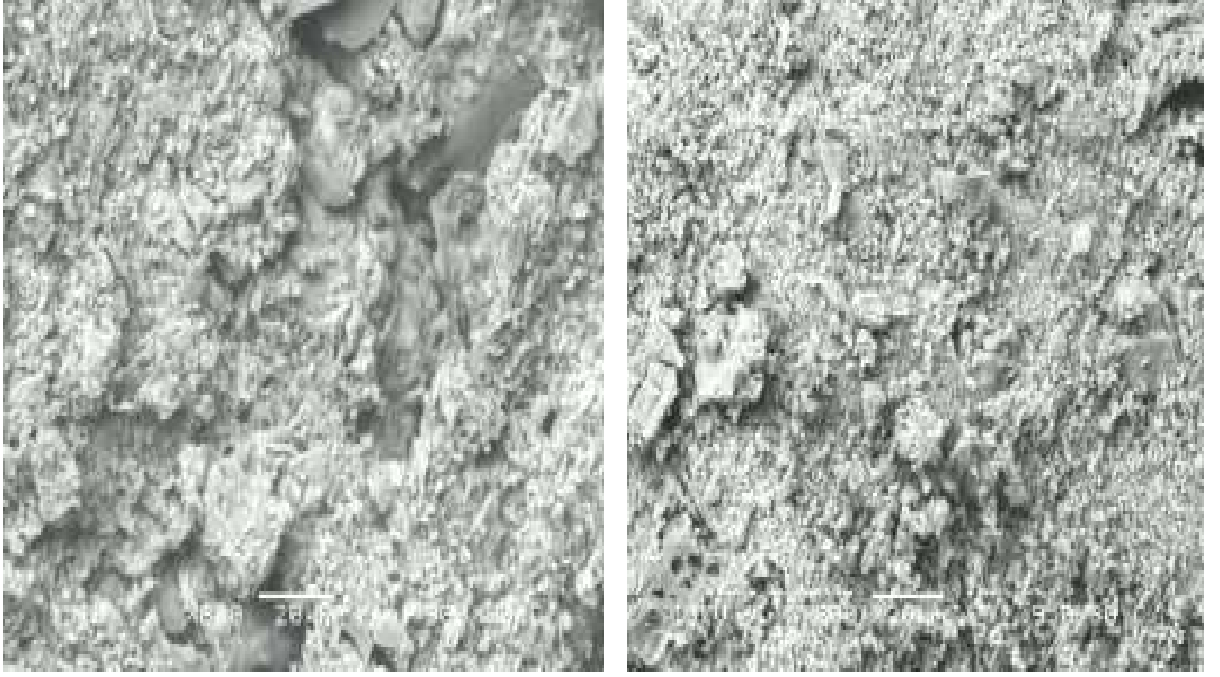
(a)

(b)



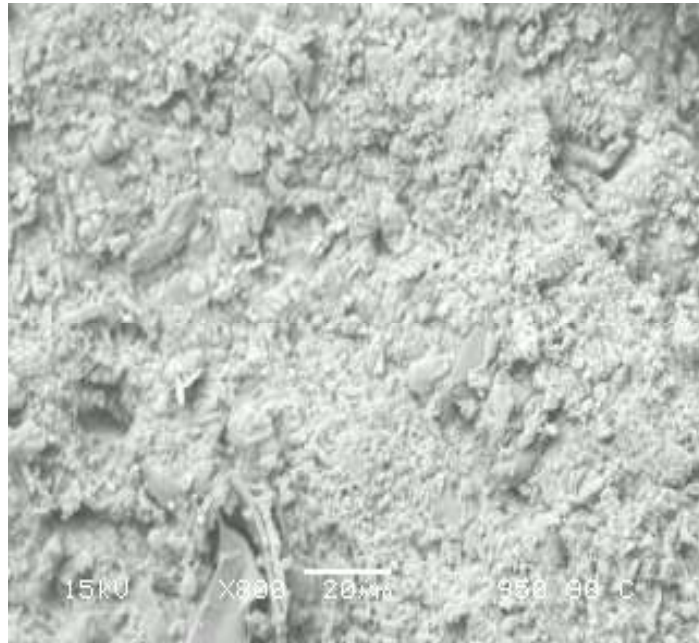
(c)

Şekil 7.29. HÇ aktif karbonlarının SEM görüntüleri (a: 900°C, 60 dk aktivasyon ($\times 800$), b: 950°C, 60 dk aktivasyon ($\times 800$), c: 950°C, 90 dk aktivasyon ($\times 800$)).



(a)

(b)



(c)

Şekil 7.30. AÇ aktif karbonlarının SEM görüntüleri (a: 900°C, 60 dk aktivasyon (×800), b: 950°C ,60 dk aktivasyon (×800), c: 950°C, 90 dk aktivasyon (×800)).

Şekil 7.29'a göre HÇ aktif karbonlarında, Şekil 7.30'a AÇ aktif karbonlarında bunların orijinallerine ve çarlarına göre belirgin bir gözenek gelişimi göze çarpmaktadır. Bu durum özellikle HÇ ve AÇ'nin 900oC, 60 dk şartlarında üretilen aktif karbonlarında daha belirgindir.

Ancak Aktif karbonların SEM görüntülerinin düşük çözünürlükte olmasından dolayı yüzey alanı artışları ile paralel bir gözenek gelişmesi SEM görüntülerinde açıkça seçilememektedir. Daha yüksek çözünürlükteki fotoğraflarla bu gelişmenin görülebileceği umulmaktadır.

7.5. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmanın bulguları ışığında bazı genel sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmiştir.

- 1- Bu çalışmada seçilen hammaddeler ucuz ve bilhassa AÇ bağlamında aynı zamanda boldur. Ticari aktif karbonların maliyetleri göz önüne alındığında bu bol ve ucuz kaynakların aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi hem ekonomik hem de atıksu arıtım çamurlarının bertarafı açısından yararlı olacaktır.
- 2- CO₂ varlığında yapılan fiziksel aktivasyonu ile, özellikle HÇ aktif karbonlarında yüzey alanı gelişimi bağlamında olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuç çevresel kaygılar nedeniyle kimyasal aktivasyonun olumsuzluğuna karşı bir alternatiftir. Ancak HÇ aktif karbonlarının yüzey özellikleri daha mükemmelleştirilebilir. AÇ aktif karbonları için yüzey özellikleri çok iyileştirilememiştir. Bu nedenle HÇ ve AÇ'den, daha mükemmel adsorban özelliklerine sahip aktif karbonlar üretimi için su buharı gibi diğer fiziksel aktivasyon ajanları ve kimyasal aktivasyon denenebilir.
- 3- AÇ'nin yüksek kül içeriği üretilen aktif karbonlarının yüzey özelliklerinin iyileşmesini kısıtlamış olabileceğinden, özellikle AÇ için olmak üzere her iki

hammadede kül giderme gibi ön işlemlerin yüzey özelliklerinin iyileşmesine etkisi incelenebilir.

- 4- AÇ'nin kül içeriğinin katalitik etkiye sahip olup olmadığı incelenebilir.
- 5- Sadece piroliz sonucu elde edilen çarlarda önemli bir yüzey özellikleri iyileşmesi ve tatminkar bir metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi elde edilememiştir. Ancak, piroliz şartlarının gözden geçirilmesi ve/veya çarların başka kirleticiler (fenolik, diğer boyalar gibi) için denenmesi, çarların aktivasyon yapmadan tek adımda üretildiği göz önüne alınırsa yararlı olacaktır.
- 6- Bu çalışmada piroliz ürünlerinden sadece katı üzerine yoğunlaşmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanma kapsamında piroliz gaz ve sıvı ürünleri üzerinde de çalışılması yararlı olabilir.
- 7- Bu çalışmada ortak pirolizin katı verimi üzerine önemli bir sinerjik etki yapmadığı belirlenmiştir. Ancak bol miktarda ortaya çıkan atıksu arıtım çamurlarının değerlendirilmesi açısından ortak piroliz avantajlıdır. Ayrıca ortak pirolizin diğer ürünlerin (sıvı ve gaz) verim ve bileşimlerine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adamiec, J., 2002, Drying of waste sludges in a fluidized bed dryer with a mixer, *Drying Technology*, 20(4&5), 839-853.
- Ahmad, A.L., Loh, M.M., and Aziz, J.A., 2007, Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption, *Dyes and Pigments*, 75, 263-272.
- Alaya, M.N., Girgis, B.S., and Mourad, W.E., 2000, Activated carbon from some agricultural wastes under action of one-step steam pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, 7, 509-517.
- Al-Shabib, W., and Marshall, R.J., 2003, Fatty acid content of the seeds from 14 varieties of date palm (*Phoenix dactylifera*), *International Journal of Food Sciences and Technology*, 38, 709-712.
- Alten, A., ve Erdin, E., 2006, İzmir kenti katı atık ve arıtma çamurlarının birlikte kompostlaştırılabilirliğinin incelenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8, 2, 11-20.
- Akyarlı, A., ve Şahin, H. 2005, Arıtma çamurlarının bertarafında kireç kullanımı, *Birinci Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu*, 23-25 Mart 2005, İzmir.
- Akpınar, D., 1998, Endüstriyel atık sularındaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon/ bisorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 167 s.
- ASTM, 1983, Standart test method for moisture content of wood, *ASTM Annual Book of American Society For Testing Materials and Standards*, Easton, MD, USA, D 2016-74.
- ASTM, 1983, Standart test method for ash content of wood, *ASTM Annual Book of American Society For Testing Materials and Standards*, Easton, MD, USA, D 1102-84.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- ASTM, 1983, Standart test method for volatile matter of wood, ASTM Annual Book of American Society For Testing Materials and Standards, Easton, MD, USA, D 1715-85.
- Aşık, B., ve Katkat, V., 2004, Gıda sanayi arıtma tesisi atığının (arıtma çamuru) tarımsal alanlarda kullanım olanakları, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 18, 2, 59-71.
- Atkins, P., 2002, Physical chemistry, Oxford University Press, 1150 p.
- Aydın, S., 2004, Atıksu arıtma tesisi çamurlarının değişik amaçlarla kullanımının araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 123 s.
- Aydın, S., Güneysu, S., ve Arayıcı, S., 2007, Arıtma tesisi çamurlarından piroliz ile elde edilen adsorbentlerin tekstil atık sularından KOI ve renk giderimi için kullanılmasının araştırılması, Ekoloji Dergisi, 16, 64, 43-48.
- Ballice, L., 2002, Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-lignite and Şırnak-asphaltite from Turkey, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63, 267-281.
- Başbüyük, M., and Foster, C. F., 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red BL-N) on to live activated sludge system, Process Biochemistry, 38, 1311-1316.
- Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Drina, N.E., and Attia, H., 2004, Date seeds : chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction, Food Chemistry, 84, 577-584.
- Berkem, A.R., ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya, Bölüm 19, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1111 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Biol, B., ve Sarıdede, M. N., 2006, Özel alüminalar-2 alüminyum hidroksit ve aktif alüminalar, Metalurji Dergisi, 144. sayı.
- Blasi, C.D., 2008, Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, Progress in Energy and Combustion, (in press).
- Boonamnuayvitaya, V., and Sea-Ung, S., 2005, Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde separation and purification, Technology, 42, 159-168.
- Brigwater, A.V. and Cottam, L.M., 1992. Cost and opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, biomass for energy, Elsevier Applied Science, 679-692.
- Cai, J., Wang, Y., Zhou, L., and Huang, Q., 2008, Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere, Full Processing Technology, 89, 21-27.
- Casajus, C., Abrego, J., Marias, F., Vaxelaire, J., Sanchez, L., and Gonzalo, A., 2009, Product distribution and kinetic scheme for the fixed bed thermal decomposition of sewage sludge, Chemical Engineering Journal, 145, 412-419.
- Choma J., Jaroniec M., 1987, Materials Chem. Phys. 18, 409.
- Çetin, F., 1995, Çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle bazı silikatların yüzey alanlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 94 s.
- Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Pastrana, J., and Rodriguez, J.J., 2004, Improved solid fuels from co-pyrolysis of a high sulphur content coal and different lignocellulosic wastes, Fuel, 83, 1585-1590.
- Das, S., Sharma, S., and Choudhury, R., 2002, Non-coking coal to coke: use of biomass based blending material, Energy, 27, 405-414. Daud W.M.A.W., and Ali W.S.W., 2004, Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell, Bioresource Technology, 93, 63-69.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Demirbaş, A., 2006, Production and characterization of bio-chars from biomass via pyrolysis, *Energy Sources, Part A*, 28, 413-422.
- Dhaouadi, H., M'Henni, F., 2008, Vat dye sorption onto crude dehydrated sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, (in press).
- Dominguez, A., Menendez, J.A., Inguanzo M., and Pis J.J., 2005, Investigations into the characteristics of oil produced from microwave pyrolysis of sewage sludge, *Fuel Processing Technology* 86, 1007- 1020.
- Dominguez, A., Menendez, J.A., Inguanzo, M., and Pis, J.J., 2006, Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating, *Bioresource Technology*, 97, 1185-1193.
- Dönmez, Z., 2006, Genişletilmiş freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin zeolitler üzerinde uygulaması, *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir*, 88 s.
- Duman, S.S., ve Şenel S., 2004, Kitosan ve veteriner alandaki uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10, (3-4), 62-72.
- El-Hendawy, A. A., Samra, S.E., and Girgis, B.S., 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids And Surfaces*, 180, 209-221.
- El Qada, E.N., Allen, S.J., and Walker, G.W., 2008, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chemical Engineering Journal*, 135, 174-184.
- Eken, S., 2007, Seyitömer linyiti ve çam kabuğunun ortak pirolizinden elde edilen katıların adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir*, 86 s.
- Erdoğan, B., 2005, Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamalar, *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir*, 49 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Eroğlu, V., 2002, Atıksuların tavsiyesi, Su Vakfı Yayınları, 223 s.
- Fayadh, J.M., and Al-Showiman, S.S., 1990, Chemical composition of date palm (phoenix dactylifera L.), J. Chem. Sos. Pak., 12, 84-103.
- Feng, B., and Bhatia, S. K., 2003, Variation of the pore structure of coal chars during gasification, Carbon, 41, 507-523.
- Filibeli A., ve Kaynak, G. E., 2006, Arıtma çamuru miktarının azaltılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan ön işlemler, İTÜ Dergisi, 16, (1-3), 3-12.
- Fytili, D., and Zabaniotou, A., 2008, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 116-140.
- Gasco, G., Mendez, A., and Gasco, J.M., 2005, Preparation of carbon-based adsorbents from sewage sludge pyrolysis to remove metals from water, Elsevier Applied Science, 180, 245-251.
- Gasco, G., Cueto, M. J., and Mendez, A., 2007, The effect of acid treatment on the pyrolysis behavior of sewage sludge, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 80, 496-501.
- Genç, N., 2005, Tarımsal yan ürünlerin atıksu arıtımında adsorbant olarak kullanılabilirliği, Journal of Engineering and Natural Sciences, 2, 110-113.
- Girgis, B.S., El- Hendawy, A.A., 2002, Porosity Development in Activated Carbons Obtained from Date Pits Under Chemical Activation with Phosphoric Acid, Microporous and Mesoporous Materials, 52, 105-117.
- Güven, Y., 2005, Hurma suyu üretim teknolojisinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 64 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Güzel, B., 2005, Bazı yöresel killerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 85 s.
- Hasar, H., 2003, Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, *Journal of Hazardous Materials*, 97, 49-57.
- Haykiri-Acma., H., and Yaman, S., 2007, Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis, *Fuel*, 86, 373-280.
- Hwang, H.R., Choi, W.J., Kim, T.J., Kim, J.S., and Oh, K.J., 2008, The preparation of an adsorbent from mixtures of sewage sludge and coal-tar pitch using an alkaline hydroxide activation agent, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 83, 220–226.
- Ioannidou, O., and Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11,1966-2005.
- Jeyaseelan, S., and Lu, G.Q., 1996, Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge, *Water Science and Technology*, 34, 499-505.
- Jindarom, C., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rirkksomboon, T., and Rangsunvigit, P., 2007, Surface charecterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge, *Chemical Engineering Journal*, 133, 239-246.
- Jones, J.M., Kubacki, M., Kubic, K.,. Rossa, A.B., and Williams, A., 2005, Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 502-511.
- Kadirvelu, K., Kayipriya, M., Karthika C., Radhika, M., Vennilamani, N., and Pattabhi, S., 2003, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 87, 129-132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Kanan, N., and Sundaram, M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51, 24-40.
- Küçükgül, Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 3, 41-56.
- Köseoğlu, E., 2005, Tarımsal yan ürünlerden kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden katyon adsorpsiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi. Malatya*, 73 s.
- Krogmann, U., Boyles, L.S., Martel, C.J., and McComas A.K., 1997, Biosolids and sludge management, *Water Env Res*, 69, 534-549.
- Lillo-Rodenas, M.A., Ros, A., Fuente, E., Montes-Moran, M.A., Martin, M.J., and Linares-Solano, A., 2008, Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides, *Chemical Engineering Journal* 142, 2, 168–174.
- Lin, S.H., and Juang, R.S., 2009, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, 90,1336-1349.
- Liptak, B.G., and Bouis, P.A., 2000, *Hazardous waste and solid waste*, Lewis Publishers, CRC Press LLC, 288 p.
- Lua, A.C., and Yang, T., 2004, Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbon derived from pistachio-nut shells, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 276, 364-372.
- Malik, P.K., 2004, Dye removal from wastewaters using activated carbon developed from sawdust; adsorption equilibrium and kinetics, *Journal Of Hazardous Materials*, 113,81-88.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Meesri, C., and Moghtaderi, B., 2002, Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass/coal blends under low and high heating rate regimes, *Biomass and Bioenergy*, 23, 55-66.
- Mei, C.H., Chien, C.T., De, P.S., and Lung, C.H., 2009, Adsorption Characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbents and activated carbon fibers, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1384-1390.
- Menendez, J.A., Inguanzo, M., and Pis, J.J., 2002, Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge, *Water Research*, 36, 3261-3264.
- Menendez, J.A., Dominguez, A., Inguanzo, M., and Pis, J.J., 2004, Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 657-667.
- Menendez, J.A., Dominguez, A., Inguanzo, M., and Pis, J.J., 2005, Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: vitrification of the solid residue, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 406-412.
- Mohamed, A., Abdulkarim, Naif A., Darwish, Yehia M. Magdy, and Dwaidar A., 2002, Adsorption of phenolic compounds and methylene blue onto activated carbon prepared from date fruit pits, *Engineering Life Sciences*, 2, 6, 161-165.
- Onay, Ö., Beis, S.H. and Koçkar, Ö.M., 2001, Fast Pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor, *Journal Of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 995-1007.
- Öztürk, İ., Timur, H., ve Koşkan, U., 2005, Atıksu arıtımının esasları 2005: evsel , endüstriyel atıksu arıtımı ve arıtma çamurlarının kontrolü, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara, 459 s.
- Park, J.M., Lee, S.B., Kim, J.P., Kim, J.M., Kwon, O.S., and Jung, D., II, 2009, Behavior of PAH's from sewage sludge incinerators in Korea, *Waste Management*, 29, 690-695.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Pinto, F., Lopes, H., Andre, R.N., Dias, M., Gülyurtlu, I., and Cabrita, I., 2007, Effect of experimental conditions on gas quality and solids produced by sewage sludge cogasification. 1. sewage sludge mixed with coal, *Energy & Fuels*, 21, 2737-2745.
- Qian, Q., Machida, M. and Tatsumoto, H., 2007, Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation, *Bioresource Technology*, 98, 353-360.
- R10, S., Le Coq, L., Faur, C., Lecomte D., and Le Clorec, P., 2006, Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment, *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 84(B4): 258–264.
- Ros, A., Lillo-Rodenas, M.A., Fuente, E., Montes-Moran, M.A., Martin, M.J., and Linares-Solano, A., 2006, High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors, *Chemosphere*, 65, 132–140.
- Rozada, F., Otero, M., Garcia, A.I., and Moran, A., 2007, Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres, *Dyes and Pigments*, 72, 47-56.
- Rozada, F., Otero, M., Moran, A., and Garcia, A.I., 2008, Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials, *Bioresource Technology*, 99, 14, 6332–6338.
- Rulkens, W., 2008, Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assesment of the various options, *Energy&Fuels* 22, 1, 9-15.
- Salihoğlu, N.K., Pınarlı, V., and Salihoğlu G., 2007, Solar drying in sludge management in Turkey, *Renewable Energy*, 32, 1661-1675.
- Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 672 s.
- Şenvar., C., 1989, *Temel Kimya*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 265 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Seredych, M., and Bandosz, T.J., 2006, Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: The role of surface chemistry, *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 379–388.
- Seredych, M., and Bondosz, T.J., 2007, Sewage sludge as a single precursor for development of composite adsorbents/catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 128, 59-67.
- Sharypov, V.I., Marin, N., Benegoutsova, N.G., Kuznetsov, B.N., Membrado, L., Cebolla, V.L., Marin, N., and Weber, J.V., 2003, Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures Part 3: characterisation of heavy products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67,325-340.
- Shreve, R.N., and Brink, J.A., 1983, *Kimyasal Proses Endüstrileri*, Cilt 1, (Çev. E. Çataltaş), İnkilap Yayınları, İstanbul, 567 s.
- Sricharoenchaikul, V., Pechyen, C., Aht-ong, D., and Aton, D., 2008, Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (*Jatropha curcas* L.) *Waste, Energy and Fuels*, 22, 31-37.
- Tanyolaç, A., ve Çelebi, S.S., 1992, *Endüstriyel atıksu arıtımı*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, 200 s.
- Tekir, O., 2006, Fındık zürufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 65 s.
- Tez, Z., ve Gümgüm, B., 1996, Teknik alüminyumoksit yardımıyla atık sulardan fosfat giderilmesi ve geri kazanılması, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 19, 15-18.
- Thcoboglanous W.M., 1991, *Wastewater engineering treatment-disposal-reuse* 3rd. Ed. McGraw-Hill Int., USA, 241 p.
- Tiftik, B.E., 2006, Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 123 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Toprak, H., 2002, Aktif çamur sürecinin işletilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No:257, Çevre Mühendisliği Bölümü, 121-130.
- Toraman, Y., ve Topal, H., 2003, Katı atık ve arıtma çamurlarının değerlendirilmesinde alternatif termal teknolojiler ve uygulamaları, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 18, 1, 19-3.
- Wartelle, L. H., Marshall, W.E., Toles, C.A., and Johns, M.M., 2000, Comparison of nutshell granular activated carbons to commercial adsorbents for the purge-and-trap gas chromatographic analysis of volatile organic compounds, Journal of Chromatography A, 879, 169-175.
- Wei, Y.S., Fan, Y.B., Wang, M.J., and Wang, J.S., 2000, Composting and compost application in China, Resources, Conservation and Recycling, 30, 277-300.
- Vamvuka, D., Kakaras E., Kastanaki, E., and Grammelis, P., 2003, Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, Fuel 82, 1949-1960.
- Yang, R.T., 2003, Adsorption: fundamentals and applications, Wiley-Interscience, 410 p.
- Yaman, S., 2004, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, Energy Conversion and Management, 45, 651-671.
- Yener, J., ve Aksu, Z., 1999, Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, Engineering and Environmental Science, 23, 93-104.
- Yılğın, M., Duranay, N.D., Pehlivan, D., 2004, Odunun flash pirolizi, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, (baskıda).
- Yörükoğulları, E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 58 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

Yu, L., And Zhong, Q., 2006, Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 359–366.

Yuan, W., and Bandosz, T.J., 2007, Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents, *Fuel*, 86, 2736-2746.

Zhang, L., Masui, M., Mizukoshi, H., Ninomiya, Y., Koketsu, J., and Kanaoka, C., 2008, Properties of water-soluble and insoluble particulate matter emitted from dewatered sewage sludge incineration in a pilot-scale ash melting furnace, *Fuel*, 87, 964–973.

Zhou, L., Wang Y., Huang Q., and Cai J., 2006, Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 87, 963–969.

www.buski.gov.tr / Kasım 2007

www.fao.org.tr / Kasım 2007

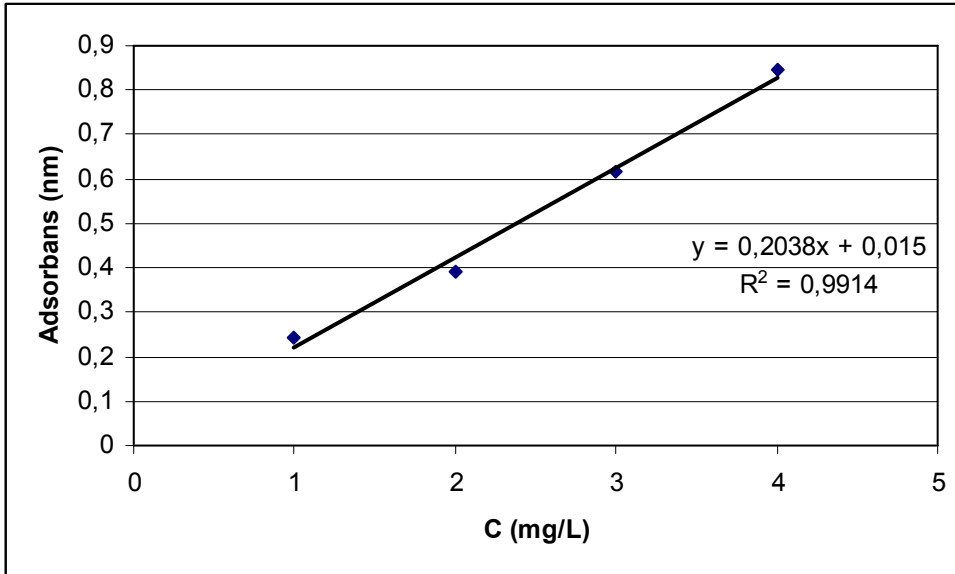
www.balikesir.edu.tr/Kasım 2007

www.türkçebilgi.com / Ocak 2008

www.bilgilik.com / Ocak 2008

EKLER

EK 1: Metilen Mavisi Çalışma Doğrusu



EK 2: İyot Numarası Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

2.1. Nişastalı İndikatör Çözeltisi

50 cm³'lük bir beherin içinde 25 cm³ su, 2 mg cıva2 iyodür ve 2,5 g suda eriyebilen toz nişasta karıştırılır. Oluşan süspansiyon kaynamakta olan 1 lt suya karıştırılarak ilave edilir. Yeterince çözününceye kadar kaynatılır. Ortam sıcaklığına geldikten sonra berrak kısım cam kapaklı bir şişeye alınır.

2.2. Potasyum İyodat (KIO₃) / İyodür Standart Referans Çözeltisi (0.03941 N)

Potasyum iyodür (KI)'den 45 gram alınarak 1000cm³'lük balonun içinde 200 cm³ su ile çözülür. Etüvde 1 saat süre ile 125+1°C sıcaklıkta kurutulmuş ve desikatörde soğutulmuş potasyum iyodattan 1,4057 g çözeltiliye ilave edilir. İyice çözüldükten sonra 1000 cm³ su ile seyreltilir.

2.3. Sodyum Tiyosülfat (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) Çözeltisi (0,038637 N)

1000 cm³'lük işaretli bir balonun içinde 9,79 gram sodyum tiyosülfat penhidrat 500 cm³ civarında suda çözülür, 1000 cm³'e su ile seyreltilir. 25 cm³'ü alınır ve potasyum iyodat –iyodür çözeltisi ve nişastalı indikatör çözeltisi kullanılarak titre edilir. Sodyum tiyosülfatın normalitesi (6.4.2.3) eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$N_1 = (25 \times 0,3941) / V_1$$

V₁: Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (cm³).

N₁: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi, (N).

2.4. İyot Çözeltisi (Standart Çözelti) (0,047291 N)

57 gram potasyum iyodür 1000 cm³'lük balon jofede 30 cm³ su ile çözülür. 6,01 gram iyot hemen aynı kaba eklenir. Çözelti çalkalanarak ve yavaşça su ilave edilerek 1000 cm³'e seyreltilir. 24 saat bekletilir. 25 cm³ çözelti ayarlı sodyum tiosülfat çözeltisi ile titre edilir. Eşitlik (6.4.2.4) ile derişimine geçilir.

$$N_2 = (V_2 \times N_1) / 25$$

V₂: Titrasyonda harcanan sodyum tiosülfat çözeltisinin hacmi, (cm³).

N₂: İyot çözeltisinin (standart çözelti) normalitesi (N).