

**FARKLI BİYOKÜTLELERE DEĞİŞİK ISIL
İŞLEMLER UYGULANMASI VE ELDE
EDİLEN ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Esin APAYDIN VAROL
Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Aralık-2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 040202**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Esin APAYDIN VAROL'un “Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 23.11.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. AYŞE EREN PÜTÜN
Üye :	Prof. Dr. MEHMET RIZA ALTIOKKA
Üye :	Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK
Üye :	Prof. Dr. EKREM EKİNCİ
Üye :	Prof. Dr. HÜRRİYET ERŞAHAN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI BİYOKÜTLELERE DEĞİŞİK ISIL İŞLEMLER UYGULANMASI VE ELDE EDİLEN ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Esin APAYDIN VAROL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN
2007, 199 sayfa

Bu çalışmada, seçilen dört farklı biyokütleden piroliz yöntemiyle sıvı ve katı ürünlerin elde edilmesi ve bunların karakterizasyonu araştırılmıştır. Serbest düşmeli reaktörde ve sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda katı ve sıvı ürün verimlerinin sabit yataklı reaktörde daha yüksek olduğu saptanmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine; 10 °C/dakika ısıtma hızında ve 550°C sıcaklıkta yapılan deneylerde soya küspesi kullanıldığında ulaşılmıştır. Mısır sapı ve yer fıstığı kabuğu sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi alifatik alt fraksiyonunun standart dizele eşdeğer olduğu görülmüştür. Katı ürünlere fiziksel aktivasyon uygulanmış, çam kozalağının ve yer fıstığı kabuğunun yüzey alanı yüksek aktif karbon üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir. Çam kozalağına uygulanan kimyasal aktivasyon ile mikro gözeneklere sahip, 1000 m²/g'ın üzerinde yüzey alanı olan aktif karbonlar elde edilebileceği saptanmıştır. Tüm aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden nikelin adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Uygun koşullarda çalışıldığında çevreye dost, yenilenebilir kaynak olan biyokütlenin pirolizi ile değerli sıvı ve katı ürünlerin elde edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Piroliz, Sıvı Ürün, Aktif Karbon, Karakterizasyon

ABSTRACT

PhD Dissertation

THERMAL CONVERSION OF DIFFERENT BIOMASS SAMPLES AND CHARACTERISATION OF THE PRODUCTS

Esin APAYDIN VAROL

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN
2007, 199 pages**

In this thesis, producing liquid and solid products from four different biomass samples via pyrolysis and characterisation of these products was investigated. Experiments performed with free falling reactor and fixed bed reactor showed that liquid and solid product yields were higher when fixed bed reactor was used. Maximum yield for liquid product was attained with soybean cake at 550°C pyrolysis temperature and with 10°C/min heating rate. Aliphatic subfractions of bio-oils obtained from corn stalks and peanut shells showed similarities with standard diesel. Physical activation was applied to all solid products and it was found that solid products obtained from pine cones and peanut shells could be used as raw materials for producing activated carbons having high surface areas. Chemical activation was applied to pine cones and it was found that producing microporous activated carbons with surface areas higher than 1000 m²/g could be possible. For all activated carbons, adsorption of nickel from aqueous solutions was investigated.

As a result, it was determined that pyrolysis of biomass gives valuable liquid and solid products under proper conditions.

Keywords: Biomass, Pyrolysis, Bio-oil, Activated Carbon, Characterisation

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve doktora çalışmalarım süresince beni yönlendiren, zamanını ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Çalışmalarım ile yakından ilgilenip, sürekli destek veren hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY'a ve destekleri ile yanımda olan Yrd. Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a,

Çalışmamın karakterizasyon aşamalarında laboratuvarların kullanımında gerekli izini ve desteği veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığına,

Tezimin deneysel kısımlarında; nükleer manyetik rezonans spektrumlarının alınmasında emeği geçen Arş. Gör. Özgür ALVER'e, SEM çekimlerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Emel ÖZEL'e ve Dr. Şeniz Reyhan KUŞHAN'a, katı ürünlerin yüzey alanlarının belirlenmesi sırasında yardımcı olan Göktuğ GÜNKAYA'ya, matematiksel ifadelerin çözümünde yardımcı olan Prof. Dr. Atalay BARKANA'ya, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi çalışmalarım da emeği geçen Yrd. Doç. Dr. Turgay TAY'a,

Yaşamım boyunca bana her konuda en büyük desteği veren, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime içtenlikle teşekkür ederim.

Esin Apaydın Varol

Aralık, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. BİYOKÜTLE	3
2.1. Çam Kozalağı.....	5
2.2. Soya Küşpesi.....	6
2.3. Mısır Sapı.....	7
2.4. Yer Fıstık Kabuğu.....	8
3. BİYORAFİNERİ-BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	10
3. 1. Biyokütleye Uygulanan Isıl Dönüşüm Süreçleri.....	11
4. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ	14
4.1. Piroliz Ürünleri	16
4.1.1. Gaz ürün.....	17
4.1.2. Sıvı ürün.....	17
4.1.3. Katı ürün	19
4.2. Piroliz Kinetiği.....	20
5. AKTİVASYON, AKTİF KARBON VE ADSORPSİYON	22
5.1. Fiziksel Aktivasyon.....	22

5.2. Kimyasal Aktivasyon.....	23
5.3. Aktif Karbon	24
5.3.1. Yüzey alanı ve gözenek yapısı.....	25
5.3.2. Kullanım alanları.....	26
5.4. Adsorpsiyon	28
6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN	
ANALİTİKSEL VE İNSTRÜMENTAL YÖNTEMLER	31
6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	31
6.2. X-Işını Difraktometresi (XRD).....	32
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
6.4. Sütun Kromatografisi.....	33
6.5. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS).....	34
6.6. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	34
6.7. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	36
6.8. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS).....	37
7. DENEYSEL YÖNTEMLER	38
7.1. Hammaddelerin Özellikleri.....	38
7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	38
7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini	38
7.1.3. Nem miktar tayini	39
7.1.4. Kül miktar tayini	39
7.1.5. Uçucu madde miktar tayini	40
7.1.6. Selüloz miktar tayini	40
7.1.7. Lignin miktar tayini	41
7.1.8. Yağ miktar tayini	41
7.1.9. Hammaddenin elementel analizi	42
7.1.10. Hammaddelerin TG analizleri.....	42
7.1.11. Hammaddelerin ¹³ C-NMR spektrumları	43

7.1.12. Hammaddelerin FT-IR spektrumları.....	43
7.1.13. Hammaddenin SEM görüntüsü ve EDX analizi	44
7.1.14. Hammadde küllerinin XRD analizi.....	44
7.2. Hammaddenin Pirolizi	44
7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	46
7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi	46
7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H - NMR ve ¹³ C - NMR spektrumları	46
7.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS kromatogramları	47
7.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması.....	47
7.3.5. Sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları	47
7.3.6. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları.....	48
7.4. Katı Ürünün Fiziksel Aktivasyonu.....	48
7.5. Çam Kozalağının Kimyasal Aktivasyonu.....	49
7.5.1. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının TG analizleri.....	49
7.6. Piroliz Katı Ürünlerinin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	50
7.6.1. Katı ürünlerin nem tayini	50
7.6.2. Katı ürünlerin uçucu madde tayini.....	50
7.6.3. Katı ürünlerin kül tayini.....	51
7.6.4. Katı ürünlerinin TG analizleri.....	51
7.6.5. Aktif karbonların nem tayini.....	52
7.6.6. Aktif karbonların kül tayini.....	52
7.6.7. Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların pH değerlerinin belirlenmesi.....	53
7.6.8. Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların elementel analizi.....	53
7.6.9. Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	53
7.6.10. Hammaddelerin, piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi	53
7.6.11. Katı ürünlerin ve aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	54

7.7. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	54
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
8.1. Hammaddelerin Analizi	56
8.1.1. Hammaddelerin TG analizleri.....	59
8.1.2. Hammaddelerin ¹³ C-NMR spektrumları.....	65
8.1.3. Hammaddelerin FT-IR spektrumları.....	66
8.1.4. Hammaddelerin SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.....	71
8.1.5. Hammadde küllerinin XRD analizi.....	73
8.2. Piroliz Sonuçları.....	75
8.2.1. Sabit yataklı reaktör piroliz sonuçları	76
8.2.2. İzotermal piroliz sonuçları	76
8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi.....	79
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	80
8.3.2. Sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları	85
8.3.3. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması	91
8.3.4. Piroliz sıvı ürününün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları	91
8.3.5. Piroliz sıvı ürünleri alifatik alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları.....	101
8.4. Piroliz İşlemlerinden Elde Edilen Katı Ürünlerin İncelenmesi.....	103
8.4.1. Katı ürünlerin TG analizleri	104
8.4.2. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları	106
8.4.3. Katı ürünlerin yüzey alanları.....	108
8.4.4. Katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDX analizleri	109
8.5. Piroliz Katı Ürününün Fiziksel Aktivasyonu.....	111
8.5.1. Aktif karbonların özellikleri.....	113
8.5.2. Aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	116
8.5.3. Aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi	121
8.5.4. Aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri	128
8.6. Çam Kozalağının Kimyasal Aktivasyonu.....	138

8.6.1. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının özellikleri	138
8.6.2. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının TG analizleri	139
8.6.3. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının FT-IR spektrumları	143
8.6.4. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının SEM görüntüleri ve EDX analizleri	146
8.6.5. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının küllerinin XRD analizleri	147
8.6.6. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının kimyasal aktivasyon dönüşüm yüzdeleri ve ürün verimleri	148
8.6.7. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerinin özellikleri.....	150
8.6.8. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	152
8.6.9. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları	154
8.6.10. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların özellikleri.....	157
8.6.11. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları	159
8.6.12. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.....	161
8.6.13. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri	166
8.7. Aktif Karbonların Adsorban Olarak Değerlendirilmesi.....	170
8.7.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi.....	170
8.7.2. Çözelti başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi.....	175
8.7.3. Adsorpsiyon süresinin etkisinin incelenmesi	178
8.8. Genel Sonuçlar	183

KAYNAKLAR	184
EK 1 - Bazı Elementlerin $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$ Ve $M\beta$ Değerleri.....	196
EK 2 - Standart Dizel FT-IR Spektrumu.....	197
EK 3 - Standart Dizel GC-MS Kromatogramı.....	198
EK 4 - Ticari Aktif Karbon FT-IR Spektrumu.....	199

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Biyokütlenin bileşenleri (Mohan ve ark., 2006)	3
2.2.	Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler	13
7.1.	Sabit yataklı piroliz deney düzeneği (Sürükleyici gaz (N ₂) ortamı)	45
7.2.	Serbest düşmeli piroliz deney düzeneği	46
8.1.	Çam kozalağı TG ve DTG eğrileri	60
8.2.	Soya küspesi TG ve DTG eğrileri	61
8.3.	Mısır sapı TG ve DTG eğrileri	61
8.4.	Yer fıstığı kabuğu TG ve DTG eğrileri	61
8.5.	Hammaddelerin ¹³ C-NMR spektrumları (a) Çam kozalağı, (b) Soya küspesi, (c) Mısır sapı, (d) Yer fıstığı kabuğu	66
8.6.	Çam kozalağı FT-IR spektrumu	67
8.7.	Soya küspesi FT-IR spektrumu	67
8.8.	Mısır sapı FT-IR spektrumu	68
8.9.	Yer fıstığı kabuğu FT-IR spektrumu	68
8.10.	Çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi	72
8.11.	Soya küspesi SEM görüntüsü ve EDX analizi	72
8.12.	Mısır sapı SEM görüntüsü ve EDX analizi	72
8.13.	Yer fıstığı kabuğu SEM görüntüsü ve EDX analizi	73
8.14.	XRD spektrumları (a) Çam kozalağı külü, (b) Soya küspesi külü, (c) Mısır sapı külü, (d) Yer fıstığı kabuğu külü	75
8.15.	Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları (a) Çam kozalağı, (b) Soya küspesi, (c) Mısır sapı ve (d) Yer fıstığı kabuğu	81
8.16.	Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin ¹³ C-NMR spektrumları (a) Çam kozalağı, (b) Soya küspesi, (c) Mısır sapı ve (d) Yer fıstığı kabuğu	82
8.17.	Çam kozalağı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	86
8.18.	Soya küspesi sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	87

8.19.	Mısır sapı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	87
8.20.	Yer fıstığı kabuğu sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	87
8.21.	Çam kozalağı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon.....	93
8.22.	Soya küspesi sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon.....	95
8.23.	Mısır sapı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon.....	97
8.24.	Yer fıstığı kabuğu sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon.....	99
8.25.	Çam kozalağı sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı	101
8.26.	Soya küspesi sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı	102
8.27.	Mısır sapı sıvı ürünü alifatik alt fraksiyonunu GC-MS kromatogramı	102
8.28.	Yer fıstığı kabuğu sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı	102
8.29.	Farklı biyokütlelerin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin TG eğrileri	106
8.30.	Çam kozalağı katı ürün FT-IR spektrumu	107
8.31.	Soya küspesi katı ürün FT-IR spektrumu	107
8.32.	Mısır sapı katı ürün FT-IR spektrumu	108
8.33.	Yer fıstığı kabuğu katı ürün FT-IR spektrumu	108
8.34.	Çam kozalağı katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi	110
8.35.	Soya küspesi katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	110
8.36.	Mısır sapı katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi	110
8.37.	Yer fıstığı kabuğu katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi	111

8.38.	Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	117
8.39.	Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	117
8.40.	Soya küspesi fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	118
8.41.	Soya küspesi fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	118
8.42.	Mısır sapı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	119
8.43.	Mısır sapı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	119
8.44.	Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	120
8.45.	Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C.....	120
8.46.	Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	122
8.47.	Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	122
8.48.	Soya küspesi fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	123
8.49.	Soya küspesinden fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi	123
8.50.	Mısır sapı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi	125
8.51.	Mısır sapı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	125
8.52.	Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	126

8.53.	Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermeleri.....	126
8.54.	Çam kozalağı katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	129
8.55.	Çam kozalağı katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	129
8.56.	Çam kozalağı katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	129
8.57.	Çam kozalağı katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	130
8.58.	Çam kozalağı katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	130
8.59.	Çam kozalağı katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	130
8.60.	Soya küspesi katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	131
8.61.	Soya küspesi katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	131
8.62.	Soya küspesi katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	131
8.63.	Soya küspesi katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	132
8.64.	Soya küspesi katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	132
8.65.	Soya küspesi katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	132
8.66.	Mısır sapı katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	134
8.67.	Mısır sapı katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	134

8.68.	Mısır sapı katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	134
8.69.	Mısır sapı katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	135
8.70.	Mısır sapı katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	135
8.71.	Mısır sapı katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi	135
8.72.	Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	136
8.73.	Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	136
8.74.	Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	136
8.75.	Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	137
8.76.	Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	137
8.77.	Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	137
8.78.	H ₃ PO ₄ ile doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG eğrileri.....	141
8.79.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG eğrileri.....	141
8.80.	ZnCl ₂ ile doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG eğrileri.....	141
8.81.	H ₃ PO ₄ ile doyurulmuş çam kozalağı FT-IR spektrumu.....	144
8.82.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı FT-IR spektrumu.....	144
8.83.	ZnCl ₂ ile doyurulmuş çam kozalağı FT-IR spektrumu	144
8.84.	H ₃ PO ₄ doyurulmuş çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	146
8.85.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	146
8.86.	ZnCl ₂ ile doyurulmuş çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	147

8.87.	(a) H_3PO_4 , (b) KOH, (c) $ZnCl_2$ ile doyurulmuş çam kozalağı küllerinin XRD spektrumları	148
8.88.	Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünleri FT-IR spektrumları; (a) H_3PO_4 , (b) KOH, (c) $ZnCl_2$	152
8.89.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı.....	154
8.90.	$ZnCl_2$ ile doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı.....	154
8.91.	H_3PO_4 ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları FT-IR spektrumları; (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C	159
8.92.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları FT-IR spektrumları; (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C	160
8.93.	$ZnCl_2$ ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları FT-IR spektrumları; (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C	160
8.94.	H_3PO_4 ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	163
8.95.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	163
8.96.	$ZnCl_2$ ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları adsorpsiyon izotermi.....	165
8.97.	H_3PO_4 ile doyurulmuş çam kozalağı (600 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	166
8.98.	H_3PO_4 ile doyurulmuş çam kozalağı (700 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	166
8.99.	H_3PO_4 ile doyurulmuş çam kozalağı (800 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	166
8.100.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı (600 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	167
8.101.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı (700 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	167
8.102.	KOH ile doyurulmuş çam kozalağı (800 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	168

8.103. ZnCl ₂ ile doyurulmuş çam kozalağı (600 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	168
8.104. ZnCl ₂ ile doyurulmuş çam kozalağı (700 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	169
8.105. ZnCl ₂ ile doyurulmuş çam kozalağı (800 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi	169
8.106. Çam kozalağı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)	172
8.107. Çam kozalağından kimyasal aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)	173
8. 108. Soya küspesi katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)	173
8. 109. Mısır sapı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)	174
8. 110. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)	175
8.111. Çam kozalağı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)	176
8.112. Çam kozalağından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)	176
8.113. Soya küspesi katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)	177

8.114. Mısır sapı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)	177
8.115. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi).....	177
8.116. Çam kozalağı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)	178
8.117. Çam kozalağından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)	179
8.118. Soya küspesi katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)	179
8.119. Mısır sapı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)	180
8.120. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi).....	180

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Biyokütlenin içerdiği mineraller (Mohan ve ark., 2006)	4
2.2. Biyokütle kaynakları, biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Klass, 1998)	12
4.1. Piroliz sıvı ürününü oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması (Branca ve ark., 2003).....	20
5.1. Bazı ticari aktif karbonların üretim şekli, kullanım alanları ve yüzey özellikleri (Cao ve ark., 2001)	27
8.1. Çam kozalağı ön analiz sonuçları ve bileşenleri	57
8.2. Soya küspesi ön analiz sonuçları ve bileşenleri	57
8.3. Mısır sapı ön analiz sonuçları ve bileşenleri	57
8.4. Yer fıstığı kabuğu ön analiz sonuçları ve bileşenleri	58
8.5. Kullanılan hammaddelerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri	58
8.6. Biyokütlelerin TG ve DTG sonuçları.....	62
8.7. Biyokütlelerin ısıl bozunma kinetiği	64
8.8. Hammaddelerin FT-IR sonuçları	69
8.9. Çam kozalağı piroliz ürün verimleri	78
8.10. Soya küspesi piroliz ürün verimleri	78
8.11. Mısır sapı piroliz ürün verimleri	78
8.12. Yer fıstığı kabuğu piroliz ürün verimleri	78
8.13. Farklı biyokütlelerin izotermal piroliz ürün verimleri	79
8.14. Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri ve molar gösterimleri.....	80
8.15. Piroliz sıvı ürünleri ¹ H-NMR sonuçları (Mohan ve ark. 2006; Pütün ve ark. 2005)	83
8.16. Piroliz sıvı ürünlerine ait ¹³ C-NMR sonuçları (Anonim 2007d).....	84
8.17. Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları	88
8.18. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları (% ağırlıkça)	91

8.19. Çam kozalağı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları.....	94
8.20. Soya küspesi sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları.....	96
8.21. Mısır sapı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları.....	98
8.22. Yer fıstık kabuğu sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları.....	100
8.23. Farklı biyokütlerden elde edilen katı ürünlerin kaba analizleri	103
8.24. Farklı biyokütlerden elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri, üst ısıl değerleri ve molar gösterimleri.....	104
8.25. Farklı biyokütlerden elde edilen katı ürünlerin reaktiviteleri ve toplam kütle kayıpları.....	106
8.26. Farklı hammaddelerden elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları	109
8.27. Çam kozalağı fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri	112
8.28. Soya küspesi fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri	112
8.29. Mısır sapı fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri	112
8.30. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri	112
8.31. Çam kozalağı fiziksel aktivasyonundan elde edilen ürünlerin özellikleri	114
8.32. Soya küspesi fiziksel aktivasyonundan elde edilen ürünlerin özellikleri.....	114
8.33. Mısır sapı fiziksel aktivasyonundan elde edilen ürünlerin özellikleri	115
8.34. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyonundan elde edilen ürünlerin özellikleri	115
8.35. Çam kozalağından elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri.....	122
8.36. Soya küspesinden elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri	123
8.37. Mısır sapından elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri.....	125
8.38. Yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri.....	126
8.39. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalaklarının özellikleri.....	139
8.40. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG sonuçları	142
8.41. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı ısıl bozunma kinetiği.....	143
8.42. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı FT-IR sonuçları.....	145
8.43. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı piroliz ürün verimleri.....	149
8.44. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı yanma yüzdeleri.....	150

8.45. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünleri elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri ve molar gösterimleri.....	151
8.46. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı (600°C) sıvı ürünleri FT-IR sonuçları	153
8.47. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünleri GC/MS sonuçları	155
8.48. Çam kozalağından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların özellikleri	158
8.49. H ₃ PO ₄ ile doyurulmuş çam kozalağından elde edilen ürünlerin yüzey analizleri.....	162
8.50. KOH ile doyurulmuş çam kozalağından elde edilen ürünlerin yüzey analizleri.....	164
8.51. ZnCl ₂ ile doyurulmuş çam kozalağından elde edilen ürünlerin yüzey analizleri.....	165

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Çevreyi kirletmeyen yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için, uygulama alanı en geniş olanı biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde etmesi nedeni ile stratejik bir kaynak sayılmaktadır. Biyokütle doğrudan yanma ile enerji eldesinde kullanılabilmesi gibi çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak, fosil yakıtların yerine kullanılacak daha kullanışlı ve değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlara veya kimya endüstrisi için değerli ürünlere dönüştürülebilir. Isıl dönüşüm ile üretilen birincil ürünler genellikle hammaddeden daha çok kullanım alanına sahiptirler. Bu birincil ürünlerden daha sonra hidrokarbon yakıtlar, güç, kimyasal maddeler gibi ikincil ürünler elde edilebilir. Katı üründen elde edilebilecek önemli ikincil ürünler arasında aktif karbon gelir (Hall ve Rao 1999; Zaror ve Pyle 1982).

Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçlerinden olan piroliz, katı, sıvı, gaz ürün vermesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Hammaddenin özellikleri, ısıtma hızı, reaktör tipi, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz, katalizör gibi etkiler piroliz ürün dağılımını belirler. Yüksek kalorifik değere sahip sıvı ürün, kolay taşınabilir ve depolanabilir olması nedeniyle piroliz işlemlerinde çoğunlukla hedeflenen üründür. Elde edilen sıvı ürün doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği gibi iyileştirmeler sonrasında dizel eşdeğer ürünlerin de alınması olasıdır. Ayrıca, sıvı ürün içerdiği kimyasallar nedeniyle iyi bir kimyasal hammadde kaynağıdır (Qi ve ark. 2007).

Piroliz sonrasında elde edilen katı ürün yüksek ısıl değere sahip olup, yakıt olarak değerlendirilebilir. Katı ürünün kullanılabileceği diğer alan ise aktif karbon üretimidir. Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Bu aktifleştirme yöntemleri kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel aktivasyon ile hammadde öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısıl işleme tabi tutulur. Daha sonra inert gaz atmosferinde ve 800-1100 °C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Kimyasal

aktivasyonda ise hammadde öncelikle aktifleyici bir kimyasal ile doyurulur, daha sonra karbonu aktive etmek için 500-800 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Hangi yöntemle üretilirse üretilsin aktif karbon için en önemli parametrelerden biri yüzey alanıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Sharma ve ark. 2004).

Bu çalışmada, piroliz yöntemi ile farklı biyokütlelerden (çam kozalağı, soya küspesi, mısır sapı ve yer fıstığı kabuğu) sıvı ve katı ürünlerin elde edilmesi ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Biyokütlelere serbest düşmeli reaktörde izotermal piroliz ve sabit yataklı reaktörde yavaş piroliz uygulanmış, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin verimleri hesaplanmıştır. Yavaş pirolizle elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için sütun kromatografisi, FT-IR, GC-MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR uygulanmıştır. Katı ürünleri karakterize edebilmek için ise öncelikle ön ve elementel analizleri yapılmış; FT-IR, SEM, EDX uygulanmış, daha sonra da yüzey alanları saptanmıştır. Ayrıca, katı ürünlere karbondioksit ve su buharı ortamlarında üç farklı sıcaklıkta (600, 700 ve 800 °C) fiziksel aktivasyon uygulanmış ve elde edilen aktif karbonları karakterize edebilmek için katı ürünlere uygulanan yöntemler kullanılmıştır. Aktif karbonların özelliklerine bakıldığında, çam kozalağının aktif karbon eldesinde daha iyi bir hammadde olduğu saptanmış, bu nedenle de kimyasal aktivasyon (H₃PO₄, KOH ve ZnCl₂) uygulanmış ve aktif karbonların karakterizasyonu yapılmıştır. Son olarak da, tüm aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel(II) adsorplama yeteneklerine bakılmıştır.

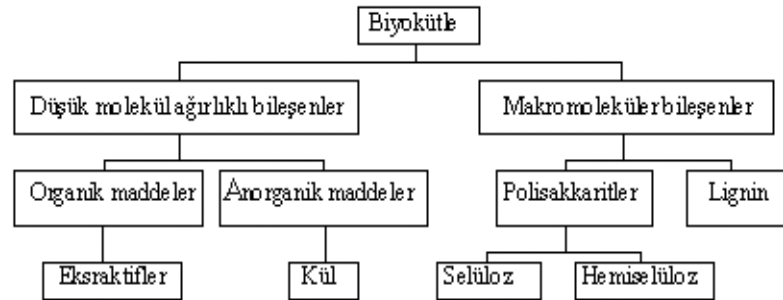
2. BİYOKÜTLE

Biyokütle terimi genel olarak yeryüzünde yetişen bitkileri ifade eder. Canlı bitkiler güneşten gelen enerjiyi fotosentez yöntemi ile karbonhidrat moleküllerine dönüştürdüğü için biyokütle organik bir yapıya sahiptir (McKendry 2002a).

Biyokütlenin kimyasal bileşimi geleneksel olarak kullanılan katı fosil yakıtlardan oldukça farklıdır. Özellikle odun ve diğer biyokütle kaynakları oksijen içeren organik polimer yapılardan meydana gelmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler ve oligomerler (% 65-75) ve lignin (% 18-35) biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Bunların yanı sıra düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve anorganikler de biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği biyokütlenin tipine göre farklılık göstermekle birlikte tüm biyoküteller için en temel üç ögeyi oluşturur (Şekil 2.1) (Mohan ve ark. 2006).

Selüloz bitkilerin hücre yapısında bulunur ve bitkilerin sert ve kuvvetli olmasını sağlar. Genel olarak odunlarda ağırlıkça % 40-50 civarında selüloz bulunur. Selüloz, yüksek molekül ağırlığına sahip (300000 ile 500000 arasında) olan lineer bir polimerdir, $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile simgelenir (Klass 1998; Mohan ve ark. 2006).

Hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$, bitki hücrelerinde duvar yapısını selüloz ve pektinlerle birlikte oluşturan polisakkarittir. Odunlarda ağırlıkça % 25-35 arasında bulunur. Hemiselüloz, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksilan gibi farklı mono sakkaritlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir (Klass 1998; Mohan ve ark. 2006).



Şekil 2.1. Biyokütlenin bileşenleri (Mohan ve ark. 2006)

Biyolütlenin ağırlıkça % 18-33'ünü oluşturan üçüncü bileşen lignindir. Selüloz yapısının arasına yerleşmiş olan lignin ağaca sertlik kazandıran özelliğe sahiptir. Benzen halkaları, metoksi-, hidroksi- ve propil grupları gibi dallanmış aromatik polimerler ligninin kimyasal yapısını oluşturur.

Biyokütleler az miktarda mineraller de içerirler ve bunlar kül analizi ile belirlenirler. Çizelge 2.1'de tipik bir biyokütlenin içerdiği mineraller verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyokütlenin içerdiği mineraller (Mohan ve ark. 2006)

Element	Ağırlıkça yüzde (kuru bazda)
Potasyum, K	0,1
Sodyum, Na	0,015
Fosfor, P	0,02
Kalsiyum, Ca	0,2
Magnezyum, Mg	0,04

Biyokütle bileşenleri arasında sayılabilecek son kısmı ise ekstraktifler oluşturmaktadır. Organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya toluen, hegzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden özütlenirler. Yağlar, alkaloidler, protein, fenolik bileşikler, pektin, terpenler, nişasta gibi organik bileşikler biyokütleden özütlenen yapılara örnek verilebilir (Mohan ve ark. 2006).

Biyokütle kaynakları klasik ve modern olmak üzere iki grupta incelenebilir. Klasik grupta ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıkları vardır. Modern biyokütle kaynakları ise bir sezonda ürün alınan enerji bitkileri, tarıma dayalı endüstriyel atıklardan oluşmaktadır.

Yer yüzünde biyokütle çok çeşitli şekillerde bulunur ancak genel olarak biyokütle türleri dört temel grupta toplanmaktadır. İlk grubu odunsu bitkiler oluşturmakta olup, odunsu ve otsu (mevsimlik) bitkiler ve odun endüstrisi atıkları ile ormansal atıklar bu gruba dahil edilmektedir. Tarımsal biyokütle grubunda genel olarak tarımsal alanlarda üretilen yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler (şeker kamışı gibi yüksek nem içerikli), nişastalı bitkiler ve hayvansal atıklar sıralanabilir. Deniz ve göllerde bulunan deniz otları, yosunlar, saz bitkileri ve bazı mikroorganizmalar ise sulu biyokütleler ismi altında incelenirler. Bu gruptaki

biyoküteller çok yüksek nem içeriğine sahip olmasına rağmen büyüme hızlarının çok yüksek olması nedeniyle son yıllarda daha fazla önem kazanmaktadır. Endüstriyel atık kaynaklı biyoküteller ise genel olarak gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıklarıdır ve şehirselleştirilmiştir (Çağlar 2004).

Dünyada en büyük potansiyele sahip kaynaklardan olan biyokütlenin yıllık üretiminin 220 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Farklı kullanım alanları olmasına rağmen, biyokütle özellikle az gelişmiş ülkelerde doğrudan yakma yöntemiyle verimsiz bir şekilde tüketilmektedir. Tarım ülkesi olan Türkiye’de de biyokütle verimli bir şekilde kullanılmamaktadır. Klasik biyokütle kaynaklarından olan odun ile bitki ve hayvan atıkları ısıtma ve pişirme amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır. Türkiye, biyokütle üretimi açısından gerek alan kullanılabilirliği gerekse iklim koşulları uygun olan bir ülkedir. 2000-2001 yılı verilerine göre ülkemizde 4,739 milyon ton hayvansal atık, 1,790 milyon ton odun ve bitkisel atık olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemiz gelecek planları içerisinde yerli enerji üretim kapsamında enerji bitkilerinin yetiştirilmesine, tarımsal yan ürünlerin ve kentsel organik atıkların değerlendirilmesine yer verilmelidir (Anonim 2001a; Anonim 2006a; Hall ve Rao 1999; Saraçoğlu 2001).

Bu çalışmada, dört farklı biyokütle kaynağı seçilerek ısı işlemler uygulanmıştır. Seçilen biyoküteller ormansal atık olan çam kozalağı, endüstriyel atık olan soya küspesi ve yer fıstığı kabuğu ve tarla atığı olan mısır sapıdır. Seçilen her bir biyokütle hakkında bilgiler aşağıdaki bölümlerde verilmektedir.

2.1. Çam Kozalağı

Dünya kara alanlarının % 30’nu kaplayan ormanlar 3,8 milyar hektardır. Ülkemizin ormanlık alanı ise 20,7 milyon hektar olup yurdumuzun genel alanının % 26,8’sini oluşturmaktadır. Ormanlarımızda yetişen asli ağaç türlerimiz; kestane, kayın, meşe, kızılçam, kavak, huş, ıhlamur, dişbudak, akçakaç, karaçam, çınar, söğüt, ceviz ve sığla gibi yapraklı ağaçlar ile çam, göknar, ladin, sedir, ardıç, servi ve porsuk gibi iğne yapraklı ağaçlardır (Anonim 2004a).

Ormanlardan elde edilen ürün çeşitleri; odun, yaprak, çiçek, meyve, tohum, reçine, kabuk, kök, çalı, ot, av hayvanı, su, toprak, kil, taş, kömür ve madenler

gibi çok sayıda ve değişik nitelikte hammaddelerdir. Bu maddeler niteliklerine ve pazar isteklerine göre çok değişik kullanım yerleri bulabilmektedir. Günümüzde modern orman işletmeciliği faaliyetleri sonucunda elde edilen orman ürünleri, Asli Orman Ürünleri ve Tali Orman Ürünleri olmak üzere 2 kategori altında toplanmaktadır. Çam kozalağı tali orman ürünleri arasında yer almaktadır (Anonim 2004b).

Çalışmada kullanılan kozalak karaçamdan sağlanmıştır. Karaçam, bütün kıyı bölgelerimizin dağlık kesimlerinde saf ya da karışık ormanlar kurar, hatta stebe kadar sokulur. Ülkemizde 2.527.685 hektar saf karaçam ormanı bulunmaktadır. Gövdesinin ve dallarının kalınlığı, gri ve derin çatlaklı kabuğu, iğne yapraklarının koyu yeşil rengi ile diğer çam türlerinden ayrılır. 30-35 m'ye kadar boylanabilir. Doğal olarak yetişen dört alt türü; Anadolu karaçamı (*P.nigra var. pallisiana*), Ehrami karaçam (*P.nigra var. pyramidata*), Ebe çamı (*P.nigra var seneriana, E.T*) ve büyük kozalaklı karaçam (*P.nigra var. yaltiriana E.T*) dır (Anonim 2004c).

Dünyada çam ağacı odunundan aktif karbon üretimi oldukça yaygındır. Pek çok farklı yöntem kullanılan üretimlerle buharla aktive edilmiş, kimyasalla (fosforik asitle) aktive edilmiş, harman yapılmış veya asitle yıkanmış aktif karbon tipleri piyasaya sürülmektedir ve kimya, ilaç, gıda, su sektörlerinde kullanılmaktadır.

2.2. Soya Küspesi

Soya, tohumlarında % 18 - 24 oranında yağ , % 40 civarında protein içeren ve toprağa organik madde ve azot sağlayan önemli bir çapa bitkisidir. Baklagiller içinde yer alan bitki türü olmasına rağmen bünyesinde yağ oluşu nedeniyle sınıflandırmada yağlı tohumlu bitkiler arasında sayılmaktadır. "Çok kullanımlı mucize bitki" olarak da adlandırılan soya fasulyesi, başlıca üç ana ürün çeşidi olarak kullanılmaktadır: yağ ürünleri (gliserol, rafine soya yağı, soya lesitini), tam soya ürünleri ve soya protein ürünleri (soya unu ve soya küspesi) (Anonim 2007a). Soyanın 160 farklı şekilde değerlendirildiği, dünya açlıkla savaşta en stratejik madde olduğu, gelecekte akaryakıt-biodizel kaynağı olacağı bilinmektedir.

Brezilya soya biodizel üretiminin, petrol tüketiminin %20'sini karşılmasını hedeflemiştir. Ayrıca soyadan, hidrolik ve makine yağı elde edilmesi de önemli miktarlara ulaşmıştır. Bu maddenin maliyetinin düşüklüğü, ekonomik önemini arttırmaktadır. Bu önemin bilincine varmış ülkeler, ulusal projeler yaparak soya üretimini arttırmakta ve değerlendirmektedir. Üretimi fazla olan ülkelerde soya küspesi hayvan yemi olarak önemli ölçüde değerlendirilmektedir. Özellikle, soya küspesi tavuk yemi olarak kullanılmaktadır. Soya üretimi arttıkça, bunu işleyen fabrikalar kurularak soya yağı, sabun, boya ve plastik endüstrisi başta olmak üzere çok sayıda ürün elde edilmektedir (KeShun 2004).

Türkiye'de soya fasulyesi gıda sektöründe yeni yeni yaygınlaşmaya başlayan kullanımı dışında ağırlıklı olarak yem sektöründe tüketilmektedir. Soya fasulyesi ve soya küspesi yem hammaddesi olarak çok önemli bir bitkisel protein kaynağıdır.

Dünya Soya Üretimi 2003 yılında 190,3 milyon tona ulaşmıştır. Dünyada en çok soya üreten ülkeler sırasıyla ABD (74,3 milyon ton), Brezilya (52 milyon ton), Çin (16,9 milyon ton) ve Hindistan'dır (4,9 milyon ton) ve bu dört ülke dünya üretiminin %89-90 'ını oluşturmaktadır.

Ülkemizde 1980 'li yıllara kadar Orta ve Doğu Karadeniz Bölgesinde I. ürün olarak ekimi yapılan soya fasulyesi giderek yerini mısır, çay, tütün gibi daha yüksek gelir getiren ürünlere bırakmış olup bu bölgede ekim alanları giderek azalmıştır. Günümüzde soya ekim alanlarının % 90'ı Adana iline aittir. 2001 yılı soya ekim alanı 17000 hektar olup soya üretimi 50000 ton civarındadır (Anonim 2005a; Anonim 2005b).

2.3. Mısır Sapı

Mısır (*Zea mays L.*) bitkisi gerek Dünya'da ve gerekse Türkiye'de bitkisel kökenli proteinlerin yeterli ve ekonomik üretimi için büyük önem taşımaktadır. Özellikle ülkemizde mısır tarımı hayvansal protein üretimine büyük ölçüde katkıda bulunmaktadır. Ayrıca mısırın tanesinden elde edilen nişasta, glikoz ve mısırözü yağı da ekonomide ham madde açısından büyük önem taşımaktadır.

Mısır, Dünya tahıl ekiliş ve üretiminde buğday ve çeltikten sonra üçüncü sırayı almaktadır. Dünyadaki ekiliş alanı yaklaşık 130 milyon ha, üretimde 475 milyon ton ve dekardan alınan verimde 370 kg civarındadır. Türkiye dünya ülkeleri arasında mısır ekiliş alanı açısından 7. sıradır (Anonim, 2005c).

Coğrafi konum olarak Türkiye bölgede mısır üreticisi ülkelerin başında gelmektedir. Ülkemizde hemen hemen tüm bölgelerde az ya da çok mısır üretilmektedir.

Mısır bitkisi Türkiye’de buğday ve arpadan sonra en çok ekim alanı ve üretime (585 bin ha ekiliş, 2,5 milyon ton üretim ve 425 kg/da tane verimi) sahip bir sıcak iklim tahılıdır. Mısır üretimi özellikle ülkemizde sulanır alanların artmasına bağlı olarak son yıllarda önemli artışlar göstermiştir. 2004 yılında yaklaşık 545.000 hektar alana ekilmiş ve 3.000.000 ton ürün alınmıştır. 2004 yılı için ürün verimi 5.508 kg/ha olmuştur Toplam üretimin yaklaşık yarısının gerçekleştirildiği Akdeniz bölgesi verim bakımından Türkiye ve Dünya ortalama veriminin üzerindedir (Anonim 2005d).

2.4. Yer Fıstığı Kabuğu

Yer fıstığı (*Arachis hypogaea*), baklagiller (Fabaceae) familyasından olan, tohumlarında % 45-60 oranında yağ, % 20-30 oranında protein, % 18 oranında karbonhidrat, vitaminler ve madensel maddeler içeren, özellikle yağ sanayi ve çerez yapımı başta olmak üzere, sapı kuru ot ve kabuğu da çeşitli şekillerde değerlendirilen değerli bir bitkidir (Anonim 2007b).

Yerfıstığı bir baklagil bitkisi olduğu için, bitki kısımları da çok değerli bir hayvan yemidir. Yeşil yem olarak doğrudan hayvana verildiği gibi, kurutularak balya yapılmakta ve kış mevsiminde hayvanlara yedirilmektedir. Yerfıstığının kuru otunda % 11 protein, % 5 yağ, % 22 ham selüloz, % 42 azotsuz öz maddeler, % 10 kül ve % 10 su bulunmaktadır. Yerfıstığı saplarında % 7,1 oranında hazmolunabilir protein bulunması, yerfıstığı sapının yem değerini arttırmaktadır. Yerfıstığı meyvelerinden tohum çıkarılması ile geriye kalan kabuk da, % 6-7 ham protein, % 1-2 yağ, % 60-67 ham lif, % 35-45 selüloz, % 27-33 lignin ve % 2-4 kül bulunmaktadır. Bu nedenle yerfıstığı kabukları; sunta yapımında, yem dolgu

maddesi olarak, mantar yetiştiriciliğinde, yakacak olarak, yapay odun yapımında dolgu maddesi olarak, yapay kömür yapımında, sığır yetiştiriciliğinde kaba yem olarak, kümes hayvancılığı yetiştiriciliğinde değerlendirilmektedir.

Yer fıstığı Türkiye'de Trakya, Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerine üretilmektedir. Ülkemizde yer fıstığı 2004 yılında yaklaşık 26.000 ha alana ekilmiş ve 80.000 ton ürün alınmıştır. 2004 yılı için ürün verimi 3077 kg/ha olmuştur (Anonim, 2005d).

3. BİYORAFİNERİ - BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Yenilebilir ve çevre dostu bir kaynak olan biyokütleden yakıt, kimyasal malzemeler ve enerji üretilmesi ve bu amaçla farklı yöntemlerin bir arada kullanılır hale getirilmesi biyorafineri olarak adlandırılır. Biyorafinerilerde farklı ürünlerin bir arada elde edilmesi söz konusu olduğu için değişik biyokütlelerin bir arada kullanımı daha kolaydır. Bir biyorafineride amaç az miktarda değerli ürünler (kimyasallar), çok miktarda daha az değerli ürünler (sıvı yakıt), elektrik ve ısı enerjisi elde etmektir. Küresel ısınmaya neden olan karbondioksit başta olmak üzere diğer zararlı gazların atmosfere verilmediği biyorafinerilerde saklanması güç veya başka şekillerde kullanılması verimsiz olan biyokütlelerden yakıt ve enerji üretilmesi oldukça avantajlıdır. Biyorafinerilerde uygulanacak süreçlerin belirlenmesi için her bir sürecin tek tek tanımlanması gerekir (Chum ve Overend 2001; Klass 1998, Mckendry 2002b).

Genel olarak biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknikleri; termokimyasal dönüşüm teknikleri ve biyokimyasal dönüşüm teknikleri olmak üzere iki ana başlıkta incelenmektedir. Biyokütleden yararlı ürün elde edilmesinde kullanılan üçüncü teknoloji de mekanik ekstraksiyon (esterifikasyon)'dur. Çizelge 2.'de biyokütleyle uygulanan dönüşüm işlemleri ve bunların sonucunda elde edilen ürünler özetlenmiştir. Biyokütleyle uygulanan ısıl süreçler; doğrudan yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma, ve piroliz olarak dört ana kısma ayrılır. Biyokimyasal işlemler ise aerobik ve anaerobik fermentasyon, biyofotoliz ve enzimatik işlemler olarak sıranabilir. Aneorobik fermentasyon, ısıl bozunma, sentetik yakıt üretimi, doğrudan yakma (ısı ve elektrik enerjisi üretimi) en yaygın kullanılan yöntemlerdir. (McKendry 2002b; Çağlar 2004).

Biyokütleden yakıt ve bazı değerli kimyasalların üretimi için geliştirilen süreçler kullanılan biyokütlenin özelliklerine göre farklılıklar göstermektedir. Bu teknolojilerin seçiminde biyokütlenin bileşimi, yoğunluğu, nem içeriği, ısıl değeri ve fiziksel özellikleri rol almaktadır. Örneğin kül miktarı çok yüksek olan bir biyokütlenin doğrudan yanma işleminde kullanılması çok doğru olmayabilir. Biyokütlelerin nem içeriği de yöntem seçimini etkiler. Alglerin pek çoğu % 97

civarında nem içerirler, bu durumda ön kurutma yapılmadan doğrudan piroliz veya gazlaştırma uygulanamaz. Sürece kurutma gibi fazladan bir işlem eklenmesi, anaerobik fermentasyonun uygulanmasını daha avantajlı hale getirir. Bunun yanı sıra, odun gibi lignoselülozik maddeler için ön kurutma uygulanmaksızın hemen hemen tüm ısıl dönüşüm yöntemleri uygulanabilir. Biyokütleden enerji elde etmek amacıyla uygulanan işlemlerden en yaygın olanı, doğrudan yakmadır. Bu şekilde ısı, buhar veya elektrik elde edilebilir. Kısaca, herhangi bir biyokütle için teknik ve ekonomik açılardan en uygun dönüşüm yöntemini seçmenin biyokütle özellikleri ve süreç gereksinimleri ile ilişkili bir çok parametreye bağlı olduğu söylenebilir (Cheremisinoff ve ark. 1980; Klass 1998).

3. 1. Biyokütleyle Uygulanan Isıl Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleden yararlı ürün eldesinde kullanılan ısıl yöntemler piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve yanmadır. Bu yöntemlerin her biri farklı ürün verir. Şekil 2.2’de biyokütleyle uygulanan ısıl yöntemler ve bunların sonucunda oluşan ürünler gösterilmiştir.

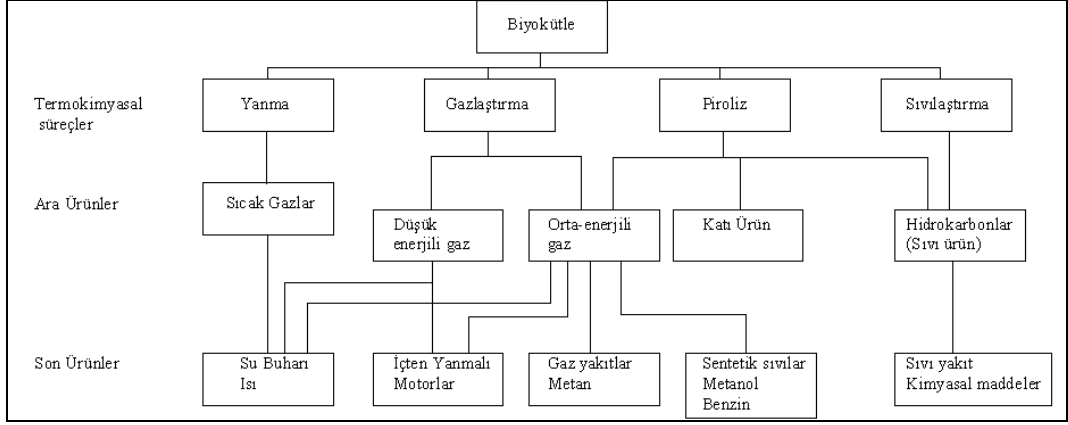
Biyokütleyle uygulanan ısıl işlemler içerisinde en yaygın olanı yanmadır. Yanma, biyoküttelede depolanmış bulunan kimyasal enerjinin ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılır. Her çeşit biyokütlenin yanması olanaklıdır. Fakat doğrudan yanma nem içeriği % 50’den fazla olan kaynaklarda ön kurutma işlemi gerektirdiği için tercih edilmez. Gazlaştırma, biyokütlenin genellikle 700-1000°C sıcaklıklara kadar oksijensiz ortamda ısıtılması ile yakıt olarak kullanılmak amaçlı gaz ürün elde edilmesidir. Bu işlem sonrasında geriye yalnızca kül kalır. Gazlaştırma temel olarak iki adımda gerçekleşir: (i) uçucuların uzaklaşması, (ii) kalan katının bozunarak gazlaşması. İkinci adımda katının bozunması için ortamda oksitleyici bir ajanın bulunması gerekir ve bu da genellikle CO₂ veya su buharı olur (Cetin ve ark., 2004). Üretilen düşük ısıl değerdeki gaz doğrudan yakılabilir, ya da gaz motorları, gaz türbinlerinde kullanılabilir. Piroliz; biyokütlenin oksijensiz ortamda ortalama 500°C’ye ısıtılması ile katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesidir. Sıvılaştırma ise biyokütlenin düşük sıcaklık ve yüksek hidrojen basınçları kullanılarak sıvı

hidrokarbonlara dönüştürülmesi işlemidir. Sıvılaştırma, yüksek basınç ve hidrojen ortamı gerektirmesi gibi nedenlerle çok tercih edilen bir yöntem değildir (McKendry 2002b).

Isıl dönüşüm ile üretilen birincil ürünler genellikle hammaddeden daha değerlidirler ve daha çok kullanım alanına sahiptirler. Bu birincil ürünlerden daha sonra hidrokarbon yakıtlar, güç, kimyasal maddeler gibi ikincil ürünler elde edilebilir (Brigdewater ve Grassi 1991).

Çizelge 2.2. Biyokütle kaynakları, biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Klass 1998)

Biyokütle Kaynağı		Dönüşüm süreci		Ürün
Ormansal kaynaklar	<i>Fiziksel işlemler</i>	Briketleme	<i>Enerji</i>	Elektrik
Ağaçlar		Kurutma		Su buharı
Bitkiler		Ekstraksiyon		Isı
Otlar		Boyut küçültme	<i>Katılar</i>	Katı ürün
Sulu ortam bitkileri	Karbonizasyon	Katı yakıt		
Yosunlar	<i>Isıl işlemler</i>	Kimyasal hidroliz	<i>Gazlar</i>	Aktif karbon
Mikroalgler		Yanma		Hidrojen
Atık biyokütle		Kraking		Hafif hidrokarbonlar
Tarımsal atıklar		Hidrojenleme		Düşük ısılı gazlar
Ormansal atıklar		Piroliz		Metan
Endüstriyel atıklar		<i>Mikrobal-Biyokimyasal işlemler</i>		Aerobik fermentasyon
Evsel atıklar	Anareobik fermentasyon		Etanol	
	Biyofotoliz		Ester	
	Enzimatik işlemler		Eter	
				Gliserid
				Yüksek ağırlıklı hidrokarbonlar
				Metanol
				Yağlar
				Kimyasal maddeler



Şekil 2.2. Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler

4. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ

Piroliz havasız (oksijensiz veya inert) ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıklara ısıtılması işlemidir. Isıtma veya kısmi yanma olan piroliz, biyokütleden ikincil yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır. Saklanması, depolanması zor ve pahalı olan biyokütle ve atıklar; taşınması, depolanması ve yakılması daha kolay olan sıvı ürünlere piroliz yoluyla dönüştürülebilirler (Bridgwater ve Grassi 1991; Çağlar 2004).

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Ancak bu konuda en çok kabul gören kurama göre öncelikle birincil uçucular oluşur. Bu buharların özellikleri ısıtma hızına göre değişim gösterir. Daha sonra bu birincil buharlar yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürünlere dönüşürler. Katran ve gaz ürünlerin özellikleri sıcaklığın ve zamanın fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atıklara 500 °C'de piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek gelişigüzel yerleşirler. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda gaz ürün (karbon atom sayısı<4), sıvı ürün (karbon atom sayısı<20) ve katı ürün (uzun karbon zincirleri) olmak üzere üç farklı fazda toplanabilirler. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır. Piroliz ürünleri; güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler (Bridgwater ve Grassi 1991).

Gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimleri uygulanan piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz işlemleri yavaş piroliz ve hızlı-ani piroliz olmak üzere iki başlıkta toplanır. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır. Kalma süresinin uzun olduğu yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi maksimum düzeydedir. Yüksek miktarda sıvı ürün elde edilmek istendiğinde ise, yüksek ısıtma hızında çalışılmalıdır (Bridgwater ve Grassi 1991).

Hızlı piroliz, biyokütleden sıvı ürün veriminin yüksek olması amaçlandığında kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin uygulanması için gerekli koşullar: (1) çok yüksek ısıtma hızları ($>1000^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$), (2) öğütülmüş biyokütle (parçacık boyutu $<1\text{mm}$), (3) iyi bir sıcaklık kontrolü (500°C), (4) piroliz buharlarının hızlıca soğutulmasıdır. Bu yöntem ile elde edilen sıvı ürünler yüksek oranlarda oksijenli bileşikler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerirler. Bu nedenle sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılmalarından önce karakterize edilmeleri ve kalitelerinin artırılması gerekir (Tsai ve ark. 2007).

Biyokütle pirolizinde oluşan ürünlerin verim dağılımları hammaddenin cinsine ve uygulanan piroliz yöntemlerine bağlıdır. Hammaddenin nem içeriği, selüloz-lignin oranı, anorganik bileşenleri ve parçacık boyutu pirolizde en önemli etkenlerdendir.

Parçacık boyutu ile nem içeriği birbirini etkileyen parametrelerdir. Biyokütle pirolizinde kullanılan hammaddeler sadece bileşim olarak değil; aynı zamanda fiziksel yapısı, parçacık boyutu gibi faktörler nedeniyle de heterojen bir yapıya sahiptirler. Bu parametrelerden parçacık boyutu, hammaddeye uygulanan öğütme ve eleme gibi ön işlemlerle homojen hale getirilebilir. Ön kurutma ile de nem istenilen değerlere indirebilir. Hammadde neminin giderilmesi daha fazla enerji gerektirdiği gibi nemin uzaklaşması sırasında gereken enerji hedeflenen piroliz sıcaklığına ulaşmayı geciktirir. Yavaş ısıtma hızlarında, küçük parçacık boyutlarındaki hammaddeye uygulanan pirolizde nem, temel piroliz reaksiyonlarının başlamasından önce uzaklaşır ve böylelikle piroliz reaksiyonlarını etkilemez. Büyük parçaların (çapları 20cm 'den büyük) pirolizi söz konusu olduğunda yüzeyde bulunan nem ilk etapta uzaklaşmasına rağmen iç bölgelerde kalan nem piroliz reaksiyonları ile birlikte uzaklaşır ve katı yüzeyinde kırılmalara yol açar (Zaror ve Pyle 1982).

Hammaddelerin anorganik içerikleri de piroliz sırasında dehidrasyon ve katılaşma tepkimelerini hızlandırarak katı ürün oluşumunu arttırırken, katran oluşumunu azaltır. Bu nedenle piroliz ürün verimini etkileyen parametrelerdendir (Bonelli ve ark. 2001).

Pirolizi etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri de uygulanan piroliz koşullarıdır. Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı piroliz koşullarını oluşturur. Örneğin

yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde gaz ürün verimi yükselirken, düşük ısıtma hızlarında ve düşük sıcaklıklarda katı ürün verimi daha yüksek olur. Biyoküteller genellikle 150 °C'ye kadar dayanıklıdır, bu sıcaklığa kadar sadece dehidrasyon ile içeriğindeki nemi kaybeder. Selülozik kısımların bozunması 300 °C civarında başlar ve 350 °C'den sonraki sıcaklıklarda karbon içeriği yüksek olan katı ürün oluşmaya başlar. Sıcaklık 450 °C olduğunda sıvı ürün verimi yükselmeye başlar ve sıcaklık 700 °C'lere geldiğinde gazlaşma tepkimeleri sonucunda sıvı ve katı ürün verimleri azalırken gaz ürün verimi artar (Bridgwater ve Grassi 1991; Zaror ve Pyle 1982).

4.1. Piroliz Ürünleri

Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen ürünler genel olarak iki grupta incelenirler. Birincisi karbon içeriği bakımından zengin olan katı ürün, ikincisi de yoğunlaşabilen veya gaz ürün olarak alınan piroliz ile biyokütleden ayrılan uçuculardır. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları kullanılan biyokütleye uygulanan piroliz koşullarına göre farklılık gösterir (Zaror ve Pyle 1982).

Biyokütlenin bileşimi oldukça karmaşıktır. Bu nedenle piroliz sonucunda her biyokütleden elde edilen ürünlerin bileşimi farklılık gösterir. Ancak biyokütlenin ağırlıklı olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluştuğu bilindiğinde, oluşan ürünlerin sınıflandırılması kolaylaşır. Hemiselüloz 220 – 320 °C arasında, selüloz 250 – 360 °C arasında ve lignin 180 – 500 °C arasında bozunurlar. Selüloz, biyokütlerde ağırlıkça en fazla bulunan bileşendir ve bu nedenle selülozun bozunması konusunda yapılan çalışmalar daha fazladır. Selülozun pirolizi sonucunda oluşan kimyasal ürünler CO, CO₂, levoglukosan, H₂, aldehytler, organik asitler ve katı üründür. Hemiselülozun bozunmasında ilk olarak polimerik yapı suda çözünebilir parçalara bölünür ve ardından çok kısa zincirlere veya monomerik parçalara bölünür. Hemiselülozun pirolizi sonucunda elde edilen ürünler selüloz ile karşılaştırıldığında daha az katran oluştuğu, daha fazla gaz ürün oluştuğu, levoglukosan oluşmadığı söylenebilir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı üründe asetik asit, 2-furaldehit ve formaldehit dikkat çeker. Son bileşen olan ligninin ise ısıl bozunması 180 – 500 °C arasında gerçekleşir ve lignin esas olarak

katı ürün oluşumunda görev alır. Ligninin pirolizinde oluşan uçucular ise fenoller, metanol, asetik asit ve aseton gibi bileşikler ile CO, metan ve etan gibi gaz ürünlerdir (Williams ve Besler 1993).

Sıvı ürün kolaylıkla taşınabilir olduğu için pirolizde genellikle hedeflenen üründür. Katı ürün ise, hem doğrudan briket şeklinde hem de sıvı ürün veya suyla karıştırılarak karışım halinde yakıt olarak kullanılabilir. Gaz ürün hidrokarbonlardan oluşur ve yüksek ısı değerine sahiptir. Sıvı ve katı ürünlerin de yığın yoğunlukları ve ısı değerleri yüksektir (Karaosmanoğlu ve Çulcuoğlu 2001).

4.1.1. Gaz ürün

Biyokütle pirolizinden elde edilen gaz ürün CO, CO₂, H₂, CH₄, ve az miktarlarda C₂H₄, C₂H₆ içerir. Piroliz sonucunda elde edilen gaz ürün genellikle 15-22 MJ/m³ üst ısı değerine sahiptir. Genellikle biyokütle kükürt içermediğinden SO_x gibi çevreye zararlı ürünler piroliz sonunda oluşmaz (Li ve ark. 2007).

Gaz ürünün ısı değeri bir biyokütle pirolizinde veya biyorafineri ünitesinde yakıt olarak kullanılmaya yeterlidir. Ayrıca, gazlaştırma sürecinde hammaddenin kurutulmasında, güç santrallerinde, yakıt hücrelerinde veya gaz yakıtla çalışan motorlarda kullanılabilir (Bridgwater ve Grassi 1991; Gonzalez ve ark. 2005).

4.1.2. Sıvı ürün

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyo-yağ, katran, piroliz yağı, piroliz sıvısı gibi isimlerle adlandırılır. Sıvı ürün kolay kullanımı nedeniyle piroliz ürünleri arasında tercih edilenidir. Depolama ve taşınma maliyeti düşüktür.

Sıvı ürün elementel bileşim olarak biyokütleyle benzerlik gösterir. Isı değeri 25-30 MJ/kg civarlarında olup, biyokütlenin ısı değerinden yüksektir.

Sıvı ürün (katran) koyu kahverengi, viskozitesi yüksek, oksijenli bileşikler içeren organik bir sıvıdır ve polisiklik hidrokarbonlar, fenoller, yağ asitleri, karbonik bileşikler gibi karmaşık yapıda organik kimyasallar içerir. Karmaşık yapının nedeni, biyokütledeki ligninin kontrolsüz bir şekilde bozunmasından kaynaklanan fenolik bileşiklerdir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) eksik

yanma sonucunda oluşan, iki ile beş aromatik halkanın birleşiminden meydana gelen, insan sağlığı için kanserojen etkileri nedeniyle tehlikeli olan bileşiklerdir (Bru ve ark. 2007; Tsai ve ark. 2007). Detaylı incelenecek olursa katranı oluşturan organik bileşikler su, guaiacoller, kathekoller, syringoller, vanilin, furankarboksialdehitler, eugenol ve izoeugenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitler olarak sıralanabilir. Ayrıca, hidroksialdehitler, hidroksiketonlar ve fenolik bileşikler katranın kimyasal yapısının büyük bir bölümünü oluşturur. Katranda bulunan oligomerik bileşiklerin büyük bir kısmı ligninin, geriye kalan kısmı selülozun pirolizi sonucunda oluşurlar (Mohan ve ark. 2006). Oluşan oligomerik bileşiklerin molekül ağırlıklarının dağılımı ısıtma hızı, reaksiyon süresi, parçacık boyutu, sıcaklık ve kullanılan biyokütleyle göre farklılık göstermekle birlikte genellikle 60 ile 300 arasında değişir. Katranın kimyasal analizinin tam olarak yapılabilmesi imkansızdır. Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS) oluşan bileşiklerin dağılımlarının belirlenmesi için kullanılan yaygın yöntemlerden birisidir (Branca ve ark. 2003; Karagöz ve ark. 2005). Ancak çoğu zaman tüm oligomerik bileşiklerin tanınması için tek başına yeterli değildir. Bu durumda genellikle yüksek basınç sıvı kromatografisi-elektrospray kütle spektroskopisi (HPLC/ES-MS) kullanılır (Mohan ve ark. 2006).

Oksijen miktarının yüksek olması (% 40 civarında) ve hammaddenin neminden gelen ve reaksiyonlar sonucunda oluşan bir miktar su içermesi piroliz sıvı ürününün geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir. Oksijen organik asit, alkol, aldehit, keton ve fenol biçimlerinde bulunur. Geleneksel yakıtlara benzer sıvı ürünler elde edebilmek için oksijenin yükseltgenmesi, suyun uzaklaştırılması gerekir. Sıvı ürün içerisinde hidrojen miktarı azaldıkça aromatik bileşenlerin miktarı artar. Petrol türevi yakıtlarla karşılaştırıldığında, biyokütleden elde edilen piroliz sıvı ürününü düşük oranda kükürt içermesi ve vanadyum ve nikel içermemesi nedeniyle çevreyle dost bir yakıttır. Ancak yine de sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılması durumunda açığa çıkacak gazlar çevreye zararlı, kirletici gazlardır (Tsai ve ark. 2007).

Biyokütlenin neminden kaynaklanan ve piroliz reaksiyonları sonucu oluşan su da piroliz ürünlerindedir. Su fazı oldukça fazla miktarda organik madde içerir. Bu nedenle proses tasarımlarında göz önünde bulundurulması

gereken önemli bir unsurdur. Sıvı ürünün içerisindeki su, sıvı ısı değerini ve viskozitesini düşürür, asitlik oranını etkiler. Sıvı ürün içinde bulunan suyun buharlaştırılması veya damıtma ile ayrılması, ölçülmesi olanaksızdır. Çünkü suyun buharlaşma sıcaklığı 100°C civarındadır ve bu sıcaklıklarda sıvı ürünlerde fiziksel ve kimyasal değişimler görülür (Bridgwater ve Grassi 1991).

Sıvı ürünlerin pH değerleri düşüktür. Bunun nedeni bileşimlerinde organik asit (formik asit ve asetik asit) bulunmasıdır. Örneğin odundan elde edilen sıvı ürünlerin pH değeri 3 civarındadır (Bridgwater ve Grassi 1991).

4.1.3. Katı ürün

Biyokütlenin pirolizi ile katı ürün üretimi (kok kömürü) amaçlandığında lignin içeriği yüksek hammaddeler ve ortalama piroliz sıcaklıkları tercih edilir. Pirolizin oksijensiz ortamda gerçekleştirilmesi ürün kalitesi açısından önemlidir (Zaror ve Pyle 1982).

Piroliz yöntemi ile kok kömürü üretimi amaçlandığında ağırlıkça % 30'lara varan verimlere ulaşılmaktadır. Hızlı pirolizde ise, katı ürün verimi oldukça düşüktür, hatta çoğu zaman sıfıra yakındır. Katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabildiği gibi sıvı ürün ve/veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir. Kül içeriklerinin fosil katı yakıtlara göre düşük olması ve yakıldıklarında atmosfere ek CO₂ gibi zararlı gazların salınımının olmaması katı ürünlerin avantajları arasındadır. Katı ürünlerin bir başka kullanım şekilleri de karbon içeriklerinin yüksekliği nedeniyle doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak değerlendirilmesidir. (Bridgwater ve Grassi 1991).

Çizelge 4.1. Piroliz sıvı ürününü oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması (Branca ve ark. 2003)

Karbohidratlar	Furanlar	Fenoller	Guaiakoller
Hidroksiasetaldehit	Asetilfuran	Fenol	Guaiac
Hidroksipropan	Furaldehit	2-Metil 4-propilfenol	Eugenol
Levoglukosan	5-Metilfurfural	2-Metil fenol	İzoegenol
Formik asit	2-Furankarboksialdehit	3,5-dimetilfenol	Vanilin
Propionik asit	Furfurilik alkol	4-Metilfenol	
Etilsiklopentenolon		2,4 dimetilfenol	
		4-Etilfenol	
		2-Metoksi 4-metilfenol	

4.2. Piroliz Kinetiği

Biyokütle piroliz kinetiğinin bilinmesi uygun piroliz sistemlerinin tasarımı için gereklidir. Biyokütlenin ısıl davranışı, kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır. Bunun dışında, ısıtma hızı, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi deneysel faktörler de biyokütlenin ısıl bozunmasında etkilidir.

Lignoselülozik maddelerin ısıl bozunması çok sayıda paralel ve ardışık karmaşık kimyasal tepkimeleri içerir. Bu nedenle piroliz kinetiğinin tam olarak açıklanması çok güçtür. Biyokütle pirolizi söz konusu olduğunda ise hammaddenin heterojen yapısı oluşan tepkimelerin açıklanmasını daha da zorlaştırır. Yapılan çalışmalar, pirolizin 2 adımın birleşmesi ile oluştuğunu gösterir. Birincil tepkimeler; katı ürünün, H₂O ve CO₂'nin oluşumuna neden olan dehidrasyon ve katılma reaksiyonlarını içerir. Biyokütlenin pirolizinde birincil reaksiyonların 200-400°C arasında gerçekleştiği kabul edilir. Sıcaklık 400°C üzerine çıkarıldığında, ikinci adımda, yanıcı uçucuların oluştuğu depolimerizasyon ve volatilizasyon reaksiyonları yer alır (Zaror ve Pyle 1982; Avenell ve ark. 1996; Fisher ve ark. 2002).

Biyokütlenin ısıl bozunma kinetiği genellikle birinci dereceden bir tepkime olarak kabul edilir ve aşağıdaki eşitlik ile çözümlenir:

$$-\frac{dm}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)m \quad (4.1)$$

Burada m kütle, t zaman; A eksponantal katsayı, E görünür aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabitidir. Bu eşitliğin analitik olarak çözümlenmesi, reaksiyon aktivasyon enerjisinin hesaplanması güçtür. Termogravimetrik analiz, piroliz kinetiğinin çalışılmasında en yaygın kullanılan yöntemdir. Termogravimetrik analiz ile elde edilen veriler eşitlik yardımıyla düzenlendiğinde eksponantal katsayı ve görünür aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Bu konuda yapılan farklı çalışmalar sonucunda biyokütle piroliz kinetiğinin seçilen biyokütleyle, ısıtma hızına, son sıcaklığa, piroliz ortamına, başlangıç kütlelerine, parçacık boyutuna ve alıkonma süresine bağlı olduğu sonucuna varılır. Tüm parametreler sabit tutulduğunda, seçilen biyokütlenin bileşimi nedeniyle piroliz kinetiğinde net bir sonuca ulaşmak mümkün değildir. Biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğinin kinetik parametreler üzerinde etkisi büyüktür. Bu konuda yapılan farklı yaklaşımlardan bir tanesi de bu bileşenlerin birbirinden bağımsız bozunduğudur. Tüm çalışmalara rağmen, biyokütle piroliz kinetiği ancak çeşitli varsayımlarla açıklanabilmektedir. Tam çözüme ulaşılması heterojen bir yapıya sahip olan biyokütle için imkansız gözükmektedir (Balcı ve ark. 1993; Williams ve Besler 1993; Sorum ve ark. 2001; Zaror ve Pyle 1982).

5. AKTİVASYON, AKTİF KARBON VE ADSORPSİYON

Karbonca zengin olan organik maddelerin fiziksel veya kimyasal işlemden geçirilerek aktif hale getirilme işlemi aktivasyon olarak bilinir.

1900'lü yılların başından bu yana aktif karbon üretimi benzer yöntemlerle uygulanmaktadır. Bu yöntemler fiziksel aktivasyon (gaz aktivasyonu) ve kimyasal aktivasyon olarak iki ana başlıkta incelenebilir. Bu yöntemler ile geniş yüzey alanına sahip, adsorplama kapasitesi yüksek aktif karbonlar üretmek mümkündür. Aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemlerin olumsuz yönleri de vardır. Aktivasyon işlemlerinde kullanılan kimyasalların çoğu çevreye zararlı ve toksiktir. Üretim sonrası kalan kimyasalların saklanması, depolanması veya geri kazanımları önemli bir sorundur. Ayrıca karbonizasyon işlemi sırasında orijinal maddenin yaklaşık % 70'inin uçucu madde olarak açığa çıkar. 2000'li yılların başında dünyada yılda 700.000 ton aktif karbon üretildiği göz önünde tutulursa çoğunluğu CO₂ olmak üzere yaklaşık 500.000 ton uçucunun atmosfere verilmesi de bir başka sorundur. Bir başka dezavantaj ise aktif karbon üretimi sırasında gerekli olan enerjinin büyüklüğüdür (Anonim, 2004d; Ioannidou ve Zabaniotou 2007; El-Sheikh ve ark. 2004; Girgis ve ark. 2002).

5.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon hammaddenin 800 – 1000 °C sıcaklıklarına ısıtılması ve oksitleyici gazlar yardımıyla aktivasyonun gerçekleştirilmesi işlemidir. Yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğu için ısı aktivasyonu olarak da adlandırılır. Fiziksel aktivasyona verilen bir başka isim de aktivasyon sırasında ortama oksitleyici gaz gönderildiği için gaz aktivasyonudur.

Genellikle fiziksel aktivasyon, piroliz ve aktivasyon olmak üzere iki basamaktan oluşur. Aktive edilecek hammadde öncelikle piroliz işlemine tabi tutulur. Piroliz sırasında uçucu maddenin uzaklaşması ile mikro gözenekler oluşur. İkinci adımda uygulanan aktivasyon işleminde aktifleyici gazlar piroliz işleminde oluşan gözeneklerin içerlerine dolarak karbon ile tepkimeye girerler. Bu sırada kalan uçucular da uzaklaşarak geniş yüzey alanına ve mikro ve mezo gözeneklere

sahip aktif karbonu oluştururlar. Aktifleme basamağında en çok kullanılan gazlar karbondioksit, su buharı veya ikisinin karışımıdır. Aktifleme sırasında oluşan endotermik tepkimeler aşağıdaki Şekilde gosterilebilir:



Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gozenek yapısına sahiptirler. Hem sıvı hem de gaz fazdan, molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir Şekilde kullanılırlar (Balcı 1992; Ioannidou ve Zabaniotou 2007; Lua ve ark. 2006; San-Miguel ve ark. 2003; Zhang ve ark. 2004).

5.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyonda, hammadde öncelikle bir kimyasal ile doyurulur ve ardından 400- 700 C sıcaklıklara kadar ısıtılır. Çinko klorür uzun yıllardan beri bu amaçla kullanılan kimyasalların başında gelir. Yüksek maliyetli olması bir dezavantaj olarak görülse de uygulamalara halen devam edilmektedir. Fosforik asit de en yaygın kullanılan aktifleyici kimyasallardan biridir. Geri kazanımının kolay olması endüstride tercih edilme nedenidir. Bunların yanı sıra diğer asitler, alkali tuzlar ve metal tuzları da kimyasal aktivasyonda kullanılırlar. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal-hammadde oranı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, yanma yüzdesi gibi faktörler aktif karbon miktarını ve kalitesini etkiler. Kimyasal aktivasyon düşük sıcaklıklarda uygulanması ve iyi ürünler vermesi nedeniyle fiziksel aktivasyondan daha elverişli gibi görünse de kullanılan kimyasalların tamamen geri kazanılamaması, bu nedenle çevreye zararlı olması ve yüksek maliyetli olması gibi etkenler yüzünden ilk sırada tercih edilen yöntem değildir (Baquero ve ark. 2003; Basso ve ark. 2002; Girgis ve ark. 2002; Jagyoten ve Derbyshire 1998; Martinez ve ark. 2006; Tseng ve Tseng 2005).

5.3. Aktif Karbon

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar; çevre dostu, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahip olan grafit yapısında malzemelerdir. Aktif karbonlar; çözültideki molekül ve iyonları, gözenekleri aracılığıyla iç yüzeylerine doğru çekebilmeleri ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmalarından dolayı adsorban olarak adlandırılırlar (Balcı 1992; El-Sheikh ve ark. 2004).

Aktif karbonlar bileşim olarak % 87-97 oranında karbon içermekte olup, geri kalanı ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot olabilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste kullanılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Küçükgül 2004).

Aktif karbonun yapısı karmaşıktır ve temelde amorf yapıdan oluşmaktadır. Aktif karbondaki grafitik bölüm çoğunlukla 6-7 tabakadan oluşmaktadır ve her bir bölümün ortalama çapı yaklaşık olarak 10 nm'dir. Tabakalar yoğun ve düzenli hegzagonal halkalardan oluşmaktadır ve iki bitişik tabaka 0,335 nm aralık ile ayrılmaktadır. Tabaka üzerindeki iki komşu karbon atomunun mesafesi 0,142 nm'dir. Grafit bölümün boyutu inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta (>1000 °C) grafitizasyon işlemi ile arttırılabilir (Kalpaklı 2002; Küçükgül 2004).

Aktif karbon üretiminde, lignoselülozik temelli tarımsal atıklar, petrol türevi polimerik materyaller ve fosil yakıtlar hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Farklı hammaddeler farklı ürünler vereceğinden istenilen ürün özelliklerine bağlı olarak bir seçim yapılır. Hemen hemen her türlü karbon içerikli maddeden aktif karbon üretmek mümkün olsa da ticari olarak en yaygın kullanılan hammaddeler kömür, odun, talaş, hindistan cevizi kabuğu ve petrol atıklarıdır (Cao ve ark. 2001; Vamvuka ve ark. 2006). Yüksek yüzey alanı ve iyi bir gözeneklilik için lignoselülozik maddeler hammadde olarak tercih edilirken, katalitik amaçlı kullanımda kömür, fiber yapıda aktif karbon için polimerik temelli elyaf yapısındaki hammaddeler tercih edilir. Şeker kamışı, çeltik sapı, soya bitkisi kabukları, pirinç kabukları, vişne-şeftali çekirdeği (Duran-Valle ve

ark. 2005) fındık, ceviz, badem, antep fıstığı gibi kabuklu yemişlerin kabukları (Bonelli ve ark. 2001; Hayashi ve ark. 2002; Lua ve ark. 2004), gibi tarımsal atıklar ile hayvansal atıklar (Qian ve ark. 2007), atık lastikler (San Miguel ve ark. 2003) ve tekstil endüstrisi atıkları (Williams ve Reed 2004) aktif karbon üretiminde alternatif ve ucuz birer kaynaktır.

Piyasadaki ticari aktif karbonlar kullanım alanına bağlı olarak toz, granül ve pellet formlarında üretilirler. Granüler Aktif Karbon (GAC); 0,2-5,0 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküllerden oluşur ve sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz Aktif Karbon (PAC); ağırlıklı olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Pellet Aktif Karbon (Pellet AC) ise basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5,0 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Çoğunlukla kimyasal aktivasyon yöntemi ile toz haldeki aktif karbonlar elde edilir. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha çok gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır (Benaddi ve ark. 2000; Kalpaklı 2002; Küçükgül 2004; Phan ve ark. 2006).

5.3.1. Yüzey alanı ve gözenek yapısı

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m^2/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça

etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. İdeal yapıdaki bir aktif karbonda gözenekler $0,2-1,0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ civarındadır. Yüzey alanı ise $400-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise 0,3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir (Küçükgül 2004; Morgan ve Fink 1989).

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

1. Makro gözenekler($r > 25 \text{ nm}$)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)
3. Mikro gözenekler($0,4 < r < 1 \text{ nm}$)
4. Submikro gözenekler($r < 0,4 \text{ nm}$) olarak sınıflandırılabilirler (Küçükgül 2004).

5.3.2. Kullanım alanları

Aktif karbon mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile geniş kullanım alanına sahip bir adsorbandır. Aktif karbon gerek sıvı faz, gerekse gaz faz uygulamalarında endüstriyel boyutta havalandırma proseslerinde, gaz maskelerinde, tıp ve eczacılıkta, katalizör olarak sentez sanayinde, renk koku, tat ve diğer arzu edilmeyen organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesinde, sigara endüstrisinde, nükleer santraller, emisyon ortamındaki SO_2 gideriminde, kimyasal ve farmostatik ilaçların saflaştırılmasında, altın ve gümüşün geri kazanılmasında ve elektrik elektronik endüstrinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Aktif karbonların en yaygın kullanım alanları su arıtımıdır. Sularda renk, koku ve tat gibi istenmeyen özelliklere neden olan organiklerin giderilmesinde iyi sonuç verirler. Aktif karbonların bu denli olumlu yönlerinin yanı sıra su arıtımında aktif karbon filtrelerin de yeterli olmadığı durumlar söz konusudur. Mikropların, sodyum/nitrat içeren bileşiklerin ve sertliğin

giderilmesinde aktif karbonlar kullanılamazlar. Çizelge 5.1’de ticari olarak üretilen aktif karbonların üretim şekilleri ve kullanım alanları verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi aktif karbon üretiminde geleneksel hammaddelerden yararlanılmaktadır ve elde edilen ürünler çok farklı alanlarda kullanılmaktadır (Ariyadejwanich ve ark. 2003; Cao ve ark. 2001; Ioannidou ve Zabaniotou 2007; Kalpaklı 2002).

Çizelge 5.1. Bazı ticari aktif karbonların üretim şekli, kullanım alanları ve yüzey özellikleri (Cao ve ark. 2001)

Aktif karbon	Hammadde	Aktivasyon yöntemi	Fiziksel formu ve kullanım şekli	Yüzey alanı BET (m²/g)	Mikro gözenek hacmi (cm³/g)	Mezo gözenek hacmi (cm³/g)
Calgon F-300	Kömür	Su buharı	Pelet, koku ve renk giderimi	901	0,38	0,10
Asbury #5597	Odun	Su buharı	Toz, şeker endüstrisi	907	0,36	0,22
B-S 207A	Kömür	Su buharı	Pelet, gıda endüstrisi	977	0,42	0,09
Norit Darco KBB	Odun	Kimyasal	Toz, renk giderimi	1605	0,50	0,90
Pica PX714	Odun	Kimyasal	Toz, koku giderimi	1730	0,58	0,69

5.4. Adsorpsiyon

Gaz fazında veya sulu çözeltilerde çevresel olarak son derece zararlı etkilere sahip kimyasal bileşiklerin giderilmesi veya geri kazanılmasında sıkça kullanılan yöntemlerin başında adsorpsiyon gelmektedir. Adsorpsiyon atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması işlemidir. Adsorpsiyon işlemi genellikle gözenekli katıların kullanıldığı sabit yataklarda yürütülür. Sabit yatak adsorpsiyon uygulamalarında en çok kullanılan gözenekli katılardan biri aktif karbondur.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan ve adsorplayıcı iki bileşen vardır. Adsorplananlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorplayıcıdır. İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorplanan ve adsorplayıcı etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler (Tantekin 2006). Aktif karbonların yüzey kimyaları adsorpsiyonda yüzey alanları ve gözenek yapıları kadar etkilidir. Yüzey grupları içerisinde oksijen ve hidrojen içeren gruplar bulunması adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Bu tip fonksiyonel gruplar hammaddeden kaynaklanacağı gibi, aktivasyon sırasında veya sonrasında yüzeyde oluşabilir. Yüzeyde oksijen karboksil, fenol, lakton, aldehit, keton, kinin, hidrokinin veya anhidrit gibi farklı formlarda bulunabilir (Mohammed ve ark. 2006).

Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşir. İlk olarak gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan adsorplayıcıya da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci adımda adsorplananın adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur. Üçüncü adım ise adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketi içerir. Adsorplanan gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir ve bu da son adımı oluşturur (Kılıçer 2006; Tantekin 2006)

Adsorpsiyon işlemi çözeltilerde bulunan moleküller ile adsorplayıcı yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı başlıkta incelenebilir.

i) Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda, van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan moleküller arası düşük çekim kuvvetleri yüzeye tutunmayı sağlar. Etkin kuvvetler van der Waals kuvvetleri olduğu için bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıftır ve adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir noktaya bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve rejenerasyon kolaydır (Kılıçer 2006; Tantekin 2006).

ii) Kimyasal adsorpsiyon: Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Yüzey üzerinde adsorplanan madde monomoleküler tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Bu nedenle adsorpsiyon tersinmezdir ve rejenerasyon güçtür. Rejenerasyon için adsorbanın çok yüksek sıcaklıklara ısıtılması gibi işlemler uygulanır. (Kılıçer 2006; Tantekin 2006).

iii) İyonik adsorpsiyon: seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Kılıçer 2006; Tantekin 2006).

Adsorpsiyon işleminin tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklanması güçtür. Aynı anda birden fazla tipte adsorpsiyonun gerçekleşmesi söz konusu olabilir.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler adsorpsiyon işlemlerinde kullanılırlar. Gazların adsorpsiyonunda basıncın artırılmasıyla adsorpsiyon artar. Çözeltilerde ise adsorpsiyon hızı ve miktarı adsorplanan maddenin derişimine, sıcaklığa ve ortam pH'ına bağlıdır. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon işlemlerinde deneysel izoterm verilerini değerlendirmek için Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitlikleri yaygın olarak kullanılır. Bu eşitliklerin dışında literatürde geliştirilmiş çok sayıda denkleğe rastlanır. Her biri farklı durumlarda kullanılan eşitliklerden bazıları, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Temkin, Toth, Sips olarak sıralanabilir (Ho 2002; İleri ve ark. 1993).

Ağır metal kirliliği önemli bir çevre sorunudur. Bu metaller içerisinde kurşun, çinko, bakır, kobalt, kadmiyum, krom, nikel, arsenik, civa ve gümüş gibi metal iyonları kalıcı etkilerinden dolayı canlı sistemleri ve çevre sağlığı yönünden önem taşımakta olup, belirli bir sınırı aşınca da toksik etki göstermektedir (Sağlam ve Cihangir 1995). Atık suların içerdiği ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme işlemleri yaygın olarak kullanılmakla birlikte, çok düşük derişimler için karbon adsorpsiyonu, membran prosesleri, filtrasyon ve iyon değişimi gibi yöntemler önerilmektedir (Küçükğül ve Kutlu 2006). Biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların adsorplayıcı olarak kullanıldığı sistemler atık sulardan ağır metallerin giderimi işlemlerinde yer almaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar seyreltik çözeltilerde aktif karbonların olumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir (Kadirvelu ve ark. 2001; Seco ve ark. 1997; Yardim ve ark. 2003).

6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL VE İNSTRÜMENTAL YÖNTEMLER

Uygulanan ısı işlemlerden sonra elde edilen ürünlerin incelenmesinde kullanılan instrumental ve analitiksel yöntemler arasında termogravimetrik analiz, sütun kromatografisi, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi, infrared spektroskopisi, proton ve karbon 13 nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) spektroskopileri, atomik absorpsiyon spektrometresi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışınları difraktometresi (XRD) sayılabilir.

6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan yöntemlerin tümüne termal analiz yöntemleri (TA) denir.

Termogravimetrik analiz ise termal analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda oluşan kütle kayıpları, genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıyla meydana gelir.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

6.2. X-Işını Difraktometresi (XRD)

X-Işını difraksiyon (XRD) spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen ultraviyole ışıandan daha kuvvetli fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. X-Ray Difraktometreler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Detektör ve ışın doğası da önemli etkenlerdendir. Cihazın çalışma prensibi örneğe X ışını göndererek kırılma ve dağılma verilerinin toplanması şeklindedir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analizlenebilmektedir. XRD'yi çok kullanışlı yapan etken kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır (Klug ve Alexander, 1974).

6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir (Anonim, 2007c). Taramalı Elektron Mikroskobu; optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apartürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları

toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla aynı anda tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca örnek atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu örnek karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, örneğin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Analizi (EDX) olarak bilinir. Örnek üzerine odaklanan elektron demeti, örnek atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, örnek atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak örnek yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır, dedektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektron miktarı, örneğin atom numarasıyla orantılıdır (Anonim 2007c).

6.4. Sütun Kromatografisi

Kromatografi, çeşitli maddelerin, hareketli bir faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. Kromatografi yardımıyla başka yöntemlerle birbirlerinden ayrılmaları çok zor ve hatta olanaksız olan maddeleri saf olarak ayırmak olasıdır.

Adsorpsiyon kromatografisi maddelerin değişik oran ve kuvvette adsorbe olmaları esasına dayanır. Çeşitli maddelerin adsorbe edilme sıralarını asitler >

alkoller > karboniller > esterler > hidrokarbonlar şeklinde göstermek olasıdır. Ama bu sıra adsorbe edenin özelliğiyle az veya çok değişir.

Bu yöntemle olan çalışmalarda sabit faz olarak ince ezilmiş kalsiyum karbonat , alüminyum oksit, talk, silikajel gibi maddeler, hareketli faz olarak da, su, alkol, aseton, kloroform, nitrobenzen, toluen, benzen gibi çözücüler kullanılır. Gerek hareketli, gerekse sabit fazların seçimi oldukça ampiriktir. Hangi hareketli fazla, hangi sabit fazın iyi sonuç verdiği denenerek bulunur (Gündüz 2002).

6.5. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile, bir gaz kromatografadan elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve yapay karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur.

GC-MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksektir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir (Erdik 1993; Message 1984).

6.6. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi, piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm; dalga sayıları 4000 – 400 1/cm arasında olan ışıklardan yararlanır. İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır (Gündüz 2002).

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur. Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarıdır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır (Gündüz 2002).

İnfrared spektroskopisi yapı analizinde de kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler (Gündüz 2002; Smith 1996).

Katı maddelerin spektrumları katı halde nujol veya potasyum bromür içinde veya çözelti haline getirilerek alınır. KBr, IR alanında absorpsiyon yapmadığı için tercih edilmesine rağmen kolay nem kapalı bir madde olduğundan OH bölgesinde pik vererek spektrumun karışmasına neden olabilir. Katı örneklerden disk hazırlamakta kullanılan genel yöntem toz haline getirilmiş örneklerle KBr'nin 1/100 oranında karıştırılması ve uygun basınçta sıkıştırılmasıdır. Katı bir maddenin spektrumunun alınmasında kullanılan diğer bir yöntem de onu uygun bir çözücüde derişik bir çözelti (%0,1-1,0 gibi) haline getirmektir. Örnek sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir. Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları da özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınır (Gündüz 2002; Smith 1996).

Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600-1200 $1/cm$ aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600 $1/cm$ dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri incelenir (Bellamy 1975; Gündüz 2002; Smith 1996).

6.7. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküldeki atom çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromagnetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır (Erdik 1993). NMR spektroskopisi daha çok organik maddelerin, biyokimyasal moleküllerin, koordinasyon bileşikleri yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. En önemli uygulamalarından biri de fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılmasıdır. Bu şekilde belirlenen başlıca gruplar alkoller, fenoller, aldehitler, aminler, amitler, olefinler, asetilenler, karboksilik asitler olarak sıralanabilirler (Gündüz 2002).

NMR spektrometresinde standart olarak genellikle tetrametilsilan (TMS) kullanılır. Bu maddenin standart olarak seçilmesinin nedeni ucuz olması, kimyasal maddeler ile reaksiyona girmemesi, kaynama noktası düşük olduğu için spektrum alındıktan sonra kolayca ortamdan uzaklaşması ve 12 tane eşdeğer protona sahip olduğundan çok az kullanıldığında bile şiddetli sinyal vermesidir. ¹H-NMR, moleküldeki hidrojen atomlarının yerlerini ve birbirlerine olan komşuluk durumlarını, ¹³C-NMR ise moleküldeki karbon iskeletinin durumunu ve şeklinin bulunmasına yarar (Gündüz 2002).

¹H-NMR spektrumları yapı tayininde kullanılan en önemli spektrumlardan birisidir. Proton türlerinin kimyasal kayma aralıklarından yararlanılarak NMR spektrumundan yapı tayini yapılabilir. Metil, metilen ve metin protonları aynı bölgede soğurma yaparken (0,0-2,0 ppm), asetilenik, benzilik, allilik, esterler, asitler, karboniller, hidroksilik protonlar, 2,0-3,0 ppm arasında pik verirler. Vinilik protonlar 4,5-6,0 ppm arasında görülürken aromatik veya fenolik protonların 6,0-9,0 ppm arasında görüldüğü bilinmektedir (Erdik 1993; Gündüz 2002).

¹³C-NMR spektrumu da proton NMR spektrumu gibi genel olarak yapı tayininde kullanılır. Bu tayinlerde kimyasal kayma değerlerinden yararlanılır. Genel olarak alkanların kimyasal kaymaları 4-50 ppm, alkenlerinki ise 105-150 ppm arasında olurken aromatik karbon atomlarının kimyasal kaymaları 100-150 ppm arasında gözlenir (Erdik 1993; Gündüz 2002).

6.8. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi çok hassas bir yöntem olup, eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Yaklaşık 60 kadar metal ve yarı metal bu yöntemle tayin edilebilmektedir. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbens yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Bu eğriden yararlanılarak bilinmeyen örneklerin nicelikleri belirlenir (Gündüz 2002).

7. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde tez çalışması sırasında uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Hammaddelerin ön analizleri, piroliz ve aktivasyon işlemleri, elde edilen katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonları hakkında bilgiler verilecektir.

7.1. Hammaddelerin Özellikleri

Çalışmada kullanılan çam kozalağı, mısır sapı ve yer fıstığı kabuğu örnekleri Ankara-Eskişehir yakınlarından; soya küspesi Adana-Ceyhan'da bir yağ fabrikasından alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri laboratuarda kuru ve gölge ortamda kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır.

7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Değirmende öğütülen hammadde, Retsh–Vibra elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir ve ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.

7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulur. Örnek ve kap tartılır. Yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 873-82).

$$\text{Yığın yoğunluğu} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (7.1)$$

Burada;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Numune ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

7.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \times 100 \quad (7.2)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konular, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100-105^{\circ}\text{C}$ ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı $580^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (7.3)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C±20°C deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (7.4)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

7.1.6. Selüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 ml 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül 103±2°C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, 550±15°C de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (TS 324).

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (7.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

7.1.7. Lignin miktar tayini

Nem oranı belirlenmiş olan örnekten 1 g alınır ve önce 4 saat %95'lik etil alkolle, sonra 6-8 saat alkol-benzen karışımı (1 hacim etil alkol + 2 hacim benzen) ile özütlenir. Özütlemeyen sonra 50 ml alkolle yıkanır. Örnek bir behere aktarılır. Üzerine 400 ml sıcak su eklenir ve 100°C sıcaklıktaki su banyosunda 3 saat bekletilir. Süzülür, 100 ml sıcak suyla ardından 50 ml alkolle yıkanır. Örnek havada kurumaya bırakılır. Havada kuruyan örnek, küçük bir behere alınır, 15 ml soğuk %72'lik H₂SO₄ çözelti eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılır. Örnek 1 litrelik balona alınır, üzerine 560 ml saf su eklenir, ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek 500 ml sıcak suyla yıkanır. Örnek, daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir kroze alınır, sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Kroze içinde kalan lignin miktarı olarak tartılır (ASTM D 1106-84).

7.1.8. Yağ miktar tayini

Hammadde mekanik bir öğütücü ile 1 mm delik büyüklüğündeki bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütülür. Öğütülmüş olan örnekten 10 g alınır, kartuşun içine yerleştirilir. Kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak sokslet ekstraksiyon cihazına konulur. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü eklenir. Dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımı alınır ve çözücüsü uzaklaştırılır. Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\text{Yağ miktarı} = \frac{m_1}{m_o} \times 100 \quad (7.6)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı

m_o = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

7.1.9. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir. Karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenen maddelerin üst ısıl değerleri (ÜİD) Dulong Eşitliği ile hesaplanır (Harker ve Backhurst 1981).

$$\text{Üst Isıl Değer (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8\left(H - \frac{O}{8}\right) + 94,2S \quad (7.7)$$

Eşitlikte C, H, O ve S kuru külsüz bazda karbon, hidrojen , oksijen ve kükürdün ağırlıkça yüzdeleridir.

7.1.10. Hammaddelerin TG analizleri

Hammaddelerin ısıl bozunmalarının incelenmesi amacıyla termogravimetrik analizleri TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi'nde bulunan Linseis Thermowaage L 81 marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Tartımı alınan örnekler cihazın krozesine yerleştirilmiş ve 10°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C'ye kadar ortamda 50cm³/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek ısıtılmıştır. 900°C'ye gelindiğinde kütle kaybı olmayıncaya kadar örnekler bu sıcaklıkta tutulmuştur. Elde edilen TG verilerinin türevleri alınarak DTG eğrileri oluşturulmuştur.

Termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesinde Eşitlik 7.8'de verilen tepkime hızı denklemi kullanılabilir.

$$-\frac{dm}{dt} = km^n \quad (7.8)$$

Burada;

m : t anındaki örnek ağırlığı (mg)

k : tepkime denge sabiti

n : reaksiyon derecesi

t : zaman (dakika)

k_o , hız sabiti Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak açık halde yazılırsa Eşitlik 7.8 aşağıdaki hali alır;

$$-\frac{dm}{dt} = k_o e^{-\frac{E_a}{RT}} m^n \quad (7.9)$$

Burada;

k_o : frekans faktörü ($\text{mg}^{-(n-1)}/\text{dakika}$)

E_a : aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

R : ideal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

T : sıcaklık (K)

Eşitlik 7.9'un doğal logaritması alınarak ve birinci dereceden tepkime varsayımı yapılarak;

$$\ln \left(\frac{-\frac{dm}{dt}}{m} \right) = \ln k_o - \frac{E_a}{RT} \quad (7.10)$$

Eşitlik 7.10 elde edilir ve eşitlikten görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanabilir.

7.1.11. Hammaddelerin ^{13}C -NMR spektrumları

Hammaddelerin katı hal ^{13}C - NMR spektrumları A.Ü. BİBAM'da bulunan Bruker Ultrashields 500 Plus model NMR cihazı ile alınarak kimyasal bileşimi incelenmiştir.

7.1.12. Hammaddelerin FT-IR spektrumları

Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Bruker Tensor 27 marka ve model FTIR cihazı ile alınmıştır. Spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler basılmıştır.

7.1.13. Hammaddenin SEM görüntüsü ve EDX analizi

Hammaddelerin yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlar'ında bulunan Jeol Cam Scan ve EVO 50 mikroskopları ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır. Tüm örneklerin EDX analizleri de yapılarak içerdikleri elementler belirlenmiştir.

7.1.14. Hammadde küllerinin XRD analizi

Tüm hammaddelerin içerdiği minerallerin belirlenmesi amacıyla küllerinin XRD analizleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Rigaku X-Ray Diffractometer XRD cihazı ile yapılmıştır. 0 ile 90° arasında 2°/dakika tarama hızıyla toz haline getirilmiş olan küllerin XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

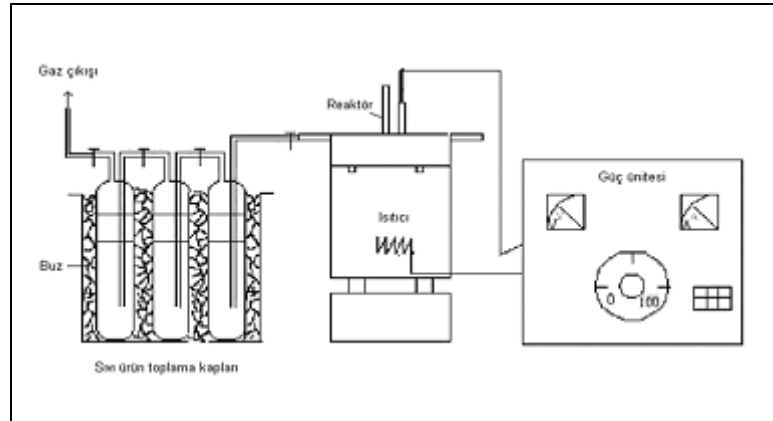
7.2. Hammaddenin Pirolizi

Hammaddelerin pirolizi sabit yataklı reaktörde (Şekil 7.1) gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 350 cm³ hacindedir ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Deneylerde 0,425<D_p<1,25 mm parçacık boyutunda 20 g hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısı-çift ile denetlenmiştir. Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır. Piroliz süresince reaktöre 50 cm³/dakika akış hızında azot gazı gönderilmiştir.

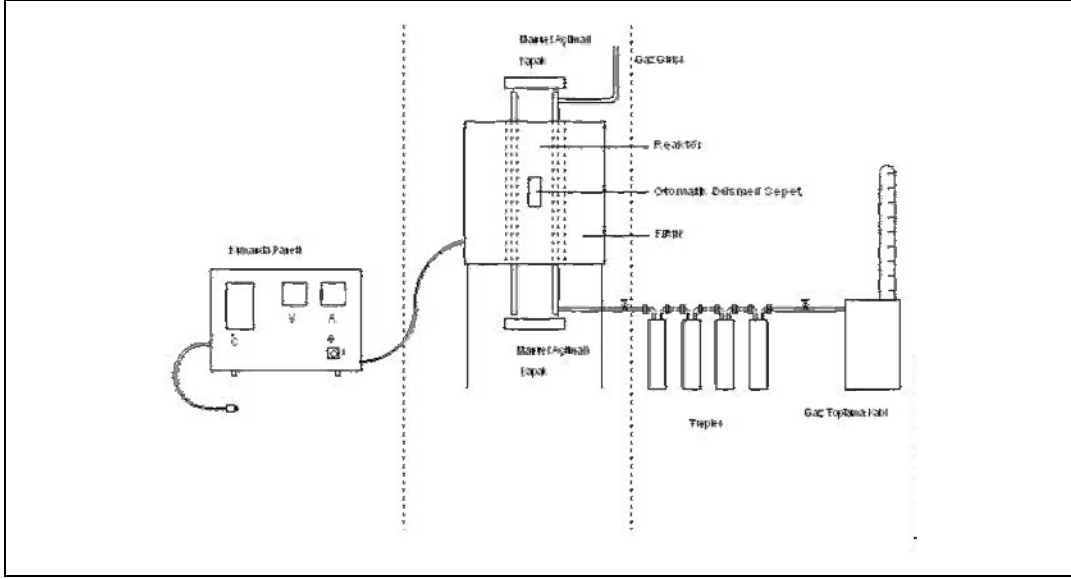
İzotermal piroliz işlemini gerçekleştirmek üzere tasarımı yapılmış olan serbest düşmeli piroliz reaktörü Şekil 7.2’de görülmektedir. Sepet içinde tartımı alınmış $0,425 < D_p < 1,25$ mm parçacık boyutunda biyokütle (10 g) reaktör istenen sıcaklığa ulaştığında üst kapaktan reaktörün içine bırakılmıştır. İstenilen süre boyunca (1 saat) sabit sıcaklıkta reaktör içinde tutulan örnek, piroliz işlemi sona erdiğinde alt kapak açılarak sepet alınmıştır. Deney süresi boyunca $200 \text{ cm}^3/\text{dakika}$ akış hızında azot gazı reaktöre gönderilmiştir.

Her iki uygulama için piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün–su karışımı, diklorometan çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, Na_2SO_4 ’dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan (veya izotermal koşulda çalışıldığında alt kapaktan alınan) katı ürün, doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır.

Sabit yataklı reaktörde elde edilen sıvı ve katı ürünler karakterizasyonu yapılmak üzere ayrılmıştır. Sıvı ürünler sütun kromatografisi yöntemiyle alt fraksiyonlara ayrıştırılırken, katı ürüne aktifleşme basamağı uygulanarak aktif karbon olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.



Şekil 7.1. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği (Sürükleyici gaz (N_2) ortamı)



Şekil 7.2. Serbest düşmeli piroliz deney düzeneği

7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

Piroliz sıvı ürünün C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ^1H - NMR ve ^{13}C - NMR spektrumları

Piroliz sıvı ürünün yapısında bulunan hidrojenlerin ve karbonların ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ^1H -NMR spektrumları ve ^{13}C - NMR spektrumları A.Ü. BİBAM'da bulunan Bruker Ultrashields 500 Plus model NMR cihazı ile alınarak kimyasal bileşimi incelenmiştir.

7.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS kromatogramları

Piroliz sıvı ürünlerine gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik–Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan HP 6890 Gaz Kromatografisi (GC) - 5973 Kütle Spektroskopisi (MS) ile 30mx0.32mmx0.25µm ölçülerinde HP 5 model kolon kullanılarak uygulanmıştır ve elde edilen piklerin tanınmasında Wiley 475 kütüphanesinden yararlanılmıştır.

7.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Piroliz sıvı ürününün içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70–230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C de 8 saat aktive edilmiştir. Kromatografi için, 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm içi çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun $\frac{3}{4}$ ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, sıvı üründen yaklaşık 1 g tartılmış ve 100 ml n-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulup, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 200'er ml pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son da polar bileşikler alınmıştır.

7.3.5. Sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik–Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 model cihaz ile alınmıştır.

7.3.6. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları

Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarına gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik–Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan HP 6890 Gaz Kromatografisi (GC) - 5973 Kütle Spektroskopisi (MS) ile 30mx0.32mmx0.25µm ölçülerinde HP 5 model kolon kullanılarak uygulanmıştır

7.4. Katı Ürünün Fiziksel Aktivasyonu

Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlere sabit yataklı reaktörde fiziksel aktivasyon uygulanmıştır. Piroliz sonrasında reaktör içinde kalan katı ürün azot gazı ortamında oda sıcaklığına kadar doğal olarak soğutulmuş, ardından 50 cm³/dk akış hızı ile azot gazı geçirilerek aktivasyon sıcaklığına getirilmiş ve bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca su buharı veya karbondioksit gazı ortamlarında aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi 600, 700 ve 800°C'de yapılmıştır. Reaktör yine azot ortamında doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, bağlantıları açılarak aktif karbon alınmıştır.

Katı ürüne dönüşüm yüzdesi ve aktifleme basamağında yanma oranı aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{w_i - w_c}{w_i} \times 100 \quad (7.11)$$

$$\% \text{ Yanma} = \frac{w_c - w_{ac}}{w_c} \times 100 \quad (7.12)$$

Burada;

w_i : reaktöre beslenen hammadde miktarı (g)

w_c : elde edilen katı ürün miktarı (g)

w_{ac} : elde edilen aktif karbon miktarı (g).

7.5. am Kozalağının Kimyasal Aktivasyonu

am kozalağı hammadde olarak alınarak; fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile doyorulmuştur. Kimyasallar ile doyorulan kozalıklara sabit yataklı reaktörde 10°C/dakika ısıtma hızıyla 600, 700 ve 800°C son sıcaklıklarda azot ortamında piroliz uygulanmış ve elde edilen katı ve sıvı ürünün karakterizasyonu yapılmış ve bu basamak kimyasal aktivasyon olarak adlandırılmıştır.

H₃PO₄ ile emdirme için % 85'lik fosforik asitten 3,707 M'a seyreltilmiş ve 100 ml çözelti ile 100 g am kozalağı karıştırılıp 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından 85 °C sıcaklığındaki etüvde 72 saat boyunca kurutularak aktivasyon için hazır hale getirilmiştir.

am kozalağının KOH ile doyorulması için 50 g potasyum hidroksit 100 g am kozalağı ile karıştırılarak emdirme için 250 ml saf su eklenerek karıştırılmış ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 85 °C sıcaklığındaki etüve 72 saat süresince kurutulmuştur.

Çinko klorür ile doyurma işleminde de 50 g ZnCl₂ saf suda çözünerek 100 g am kozalağı ile karıştırılarak 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve ardından 85 °C sıcaklığındaki etüve 72 saat süresince kurutulmuştur.

Aktivasyon sonrasında elde edilen katı ürün (aktif karbon) kimyasallarından arındırılması amacıyla 100 °C sıcaklıkta saf su ile yıkanmıştır. Çinko klorür ile doyorulmuş am kozalaklarından elde edilen aktif karbonlar saf su ile yıkanmadan önce 500 ml 0,5 M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Tüm aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 105 °C sıcaklıkta tutulan etüvde kurutulmuştur.

7.5.1. Farklı kimyasallar ile doyorulmuş am kozalağının TG analizleri

Üç farklı kimyasal ile doyorulmuş am kozalağının ısıl bozunmalarının incelenmesi amacıyla TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi'nde bulunan Linseis Thermowaage L 81 marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

kullanılmıştır. Tartımı alınan örnekler cihazın krozesine yerleştirilmiş ve 10°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 1100°C'ye kadar ortamdan 50cm³/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek ısıtılmıştır. 1100°C'ye gelindiğinde kütle kaybı olmayıncaya kadar örnekler bu sıcaklıkta tutulmuştur. Elde edilen TG verilerinin türevleri alınarak DTG eğrileri oluşturulmuştur. Görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü Eşitlik 7.10 kullanılarak hesaplanmıştır.

7.6. Piroliz Katı Ürünlerinin ve Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla elde edilen katı ürünlerin nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon değerleri ASTM D 1762-84 ile belirlenir.

Fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların nem ve kül içerikleri ASTM D 2867-83 ve ASTM D 2866-83 ile belirlenir.

7.6.1. Katı ürünlerin nem tayini

Boş bir kapaklı porselen kroze alınır, 750°C'ye ısıtılmış fırında 10 dakika bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra, 1 saat desikatörde soğutulur ve hassas terazide boş kroze ve kapağının tartımı alınır. Krozeye 0,1 mg hatayla 1 g örnek koyulur. 105°C'de etüvde 2 saat bekletilir, desikatörde bir saat soğutulur ve tartılır. Katı üründe nem yüzdesi aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$\% \text{ Nem} = \left[\frac{(A - B)}{A} \right] \times 100 \quad (7.13)$$

Burada; A = örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

B = Kurutulmuş örneğin ağırlığı, (g)

7.6.2. Katı ürünlerin uçucu madde tayini

Nemi giderilmiş örnek ile uçucu madde tayinine devam edilir. Krozenin kapağı kapatılarak 950°C'ye ısıtılmış fırında üç aşamada ısıtılır. Öncelikle fırın

kapağının en ucunda (300°C) 2 dakika, sonra fırın ağzında (500°C) 3 dakika ve en son fırın içinde fırın kapağı kapatılarak 6 dakika ısıtılır. Örneğin alev almamasına dikkat edilir. Desikatörde 1 saat soğutulur ve tartımı alınır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$\% \text{ Uçucu Madde} = \left[\frac{(B - C)}{B} \right] \times 100 \quad (7.14)$$

Burada; C = 950°C’de alınan örneğin ağırlığı, (g)

7.6.3. Katı ürünlerin kül tayini

Uçucu madde tayininde kullanılmış olan kroze kapaksız bir şekilde içinde numune ile 750°C’ye getirilmiş fırında 6 saat bekletilir. 1 saat desikatörde soğutulduktan sonra tartımı alınır. Son iki tartım arasındaki fark 0,0005 g oluncaya kadar 1’er saat ısıtılıp, soğutulup, tartılmaya devam edilir. Numunedeki kül miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$\% \text{ Kül} = \left(\frac{D}{B} \right) \times 100 \quad (7.15)$$

Burada; D = kül ağırlığı, (g)

7.6.4. Katı ürünlerinin TG analizleri

Piroliz katı ürünlerine iki farklı şekilde termogravimetrik analiz uygulanmıştır. Katı ürünlerin ısıl bozunmalarının incelenmesi amacıyla termogravimetrik analizleri TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi’nde bulunan Linseis Thermowaage L 81 marka termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. 10 ± 1 mg olarak tartılan örnekler cihazın krozesine yerleştirilmiş ve 10°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 1100°C’ye kadar ortamda 50cm³/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek ısıtılmıştır. 1100°C’ye gelindiğinde kütle kaybı olmayıncaya kadar örnekler bu sıcaklıkta tutulmuştur. Elde edilen TG verilerinin türevleri alınarak DTG eğrileri oluşturulmuştur. Katı ürünlerin reaktivitelerinin belirlenmesi amacıyla ise yine aynı cihazda 10 ± 1 mg tartılan örnekler 10°C/dakika ısıtma hızıyla 500°C’ye kadar 50 cm³/dakika akış hızında azot gazı

geçirilerek ısıtılmıştır. Sıcaklık 500°C'ye ulaştığında azot gazı oksijen ile değiştirilerek tam yanmanın gerçekleşmesi sağlanmıştır. Kütle kaybı olmayıncaya kadar oksijen gazı geçirilmeye devam edilmiş, ardından soğuma sırasında ortama tekrar azot gazı gönderilmiştir. Elde edilen verilerden katı ürünlerin reaktiviteleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R_{\max} = -\frac{1}{m_o} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max} \quad (7.16)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada;

R_{\max} : maksimum reaktivite (mg.mg⁻¹ dakika⁻¹)

m_o : katı ürünün başlangıç ağırlığı (mg)

$(dm/dt)_{\max}$: maksimum kütle kayıp hızı (mg/dakika)

7.6.5. Aktif karbonların nem tayini

Nemi belirlenecek örnek sabit tartıma getirilmiş kapaklı krozede 1-2 g olacak şekilde 0,1 mg hassasiyetle tartılır. 150±5 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde kapakları açılarak kurutulur. Etüvden alınan örnekler kapakları kapalı şekilde desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme sabit tartıma gelene dek devam edilir. Aktif karbondaki nem miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\% \text{ Nem} = \left[\frac{(C - D)}{(C - B)} \right] \times 100 \quad (7.17)$$

Eşitlikte, B : kroze ve kapağının ağırlığı (g)

C : aktif karbon ve kapaklı krozenin ağırlığı (g)

D : kuru örnek ve kapaklı krozenin ağırlığı (g)

7.6.6. Aktif karbonların kül tayini

Kül miktarı belirlenecek aktif karbon örnekleri 150 °C'deki etüvde 3 saat tutularak nemi giderilir. Tartımı 0,1 mg hassasiyetle alınan örnek 650 ± 25 °C sıcaklıkta fırında sabit tartıma gelene dek bekletilir. Desikatörde soğutulan örnek tartılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kül miktarı belirlenir.

$$\% \text{ K\u00fcl} = \left[\frac{(D - B)}{(C - B)} \right] \times 100 \quad (7.18)$$

Burada; B : krozenin ağırlığı (g)
 C : kroze ve aktif karbonun ağırlığı (g)
 D : kroze ve k\u00fcl\u00fcn ağırlığı (g)

7.6.7. Piroliz katı \u00fcr\u00fcnlerinin ve aktif karbonların pH değerlerinin belirlenmesi

Piroliz sonrasında elde edilen katı \u00fcr\u00fcnlerin, fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların pH değerlerinin belirlenmesi i\u00e7in 0,500 g \u00f6rnek tartılarak \u00fczerine 20 ml 100°C'de saf su eklenir ve 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra pH metre ile s\u00fcz\u00fclen suyun pH'ı \u00f6l\u00e7\u00fcl\u00fcr.

7.6.8. Piroliz katı \u00fcr\u00fcnlerinin ve aktif karbonların elementel analizi

Piroliz katı \u00fcr\u00fcnlerinin ve t\u00fcm aktif karbonların C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Anadolu \u00dcniversitesi M\u00fchendislik – Mimarlık Fak\u00fcltesi Kimya M\u00fchendisliği B\u00f6l\u00fcm\u00fc Laboratuvarı'nda Carlo Erba EA 1108 cihazında ger\u00e7ekleştirilmiştir.

7.6.9. Piroliz katı \u00fcr\u00fcnlerinin ve aktif karbonların FT-IR spektrumları

Katı \u00fcr\u00fcnlerin ve aktif karbonların i\u00e7erdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları Anadolu \u00dcniversitesi Malzeme Bilimi ve M\u00fchendisliği B\u00f6l\u00fcm\u00fc Laboratuvarları'nda bulunan Bruker Tensor 27 marka ve model FT-IR cihazı ile alınmıştır. Spektrumu alınacak \u00f6rnekler \u00f6nceden kurutulmuş KBr ile % 1 \u00f6rnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler basılmıştır.

7.6.10. Hammaddelerin, piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi

Piroliz işlemi ile elde edilen katı ürünlerin ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome Autosorb 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. 30-70 mg olarak tartılan örnekler ilk aşamada outgassing işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de N₂ adsorpsiyon izotermi alınmıştır. Örneklerin yüzey alanları BET eşitliği ile hesaplanmıştır. P/P₀, bağıl basınç değeri 0,995 olduğunda toplam gözenek hacmi bulunmuş, v-t eğrilerinden yararlanılarak mikro gözenek alanları hakkında bilgi edinilmiştir.

7.6.11. Katı ürünlerin ve aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri

Katı ürünlerin ve aktif karbonların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Jeol Cam Scan ve EVO 50 mikroskopları ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır. Tüm örneklerin EDX analizleri de yapılarak içerdikleri elementler belirlenmiştir.

7.7. Adsorpsiyon Çalışmaları

Farklı hammaddelerin pirolizinden elde edilen katı ürünler, fiziksel aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlar ve çam kozalağının kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerde bulunan nikeli adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Model Ni çözeltisi için, Nikel(II) nitrat heksahidrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O) ile 1000 ppm'lik stok Ni²⁺ çözeltisi hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon alışmaları üç grupta yapılmıştır. İlk grupta adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 0,025 – 0,6 g arasında 6 farklı miktarda adsorban tartılarak 50 ml 10 ppm metal çözeltisi ile 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzölerek çözeltide bulunan metal miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir.

İkinci grupta, en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği adsorban miktarı seçilerek çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi denenmiştir. 5, 10, 25 ve 50 ppm'lik metal çözeltileri oda sıcaklığında adsorban ile 1 saat süresince bekletilmiş ve süzölerek çözeltinin derişimi belirlenmiştir.

En son grupta, adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisi belirlenmiştir. 10 dakika ile 180 dakika arasında 8 farklı adsorpsiyon süresi denenmiştir.

Tüm adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçeklemiştir. Deneyler kesikli olarak yapılmış ve karıştırma uygulanmamıştır.

Atomik absorpsiyon ölçümleri Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Varian SpectraA model spektrometre ile yapılmıştır.

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada biyokütle olarak ormansal atık olan çam kozalağı, endüstriyel atık olan soya küspesi, tarla atığı olan mısır sapı ve yer fıstığı kabuğu seçilmiş; sabit yataklı reaktörde, düşük ısıtma hızında piroliz ve serbest düşmeli reaktörde izotermal piroliz uygulandığında elde edilen ürün verimleri hesaplanmıştır. Sabit yataklı reaktörde uygulanan pirolizden elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu bölümde sırasıyla hammaddelerin özellikleri, ısıl bozunma kinetikleri, piroliz ürün verimleri, sıvı ürünün karakterizasyonu, katı ürünün karakterizasyonu, katı üründen fiziksel yöntemle aktif karbon eldesi ve aktif karbonun karakterizasyonu, çam kozalağından kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu ve son olarak elde edilen aktif karbonların nikeli adsorplama kapasiteleri verilecektir.

8.1. Hammaddelerin Analizi

Piroliz işlemi uygulanacak hammaddeler havada kurutulmuş, öğütülmüş, altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Hammaddelere ön ve elementel analizler uygulanmıştır.

Çam kozalağı için ortalama parçacık boyutu 1,2 mm olarak hesaplanmıştır ve deneylerde 0,425-1,25 mm arasında parçacık boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Bu parçacık boyutuna uygulanan yığın yoğunluğu deneylerine göre, çam kozalağının yığın yoğunluğu 302 kg/m^3 olarak bulunmuştur. Ardından hammaddeye ön analizler uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda çam kozalağının ekstraktif, selüloz, lignin ve yağ içeriklerinin sırasıyla % 9,8; 59,7; 27,5 ve 2,25 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 8.1).

Piroliz işlemi uygulanacak soya pres küspesi için ortalama parçacık boyutu 0,8 mm olarak hesaplanmış ve deneylerde 0,425-1,25 mm arasında parçacık boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Bu parçacık boyutunda yığın yoğunluğu 630 kg/m^3 olarak bulunmuştur. Çizelge 8.2’de hammaddeye uygulanan ön analiz

sonuçları verilmiştir. Hammaddenin selüloz ve lignin içeriklerinin düşük, protein içeriğinin (%44,4) ise yüksek olması dikkat çekmektedir.

Deneylede kullanılan mısır sapı için ortalama parçacık boyutu 1,2 mm olarak belirlenmiştir ve 0,425-1,25 mm arasında parçacık boyutuna sahip örnekler piroliz işlemleri için kullanılmıştır. Bu parçacık boyutunda yığın yoğunluğu 90,8 kg/m³ olarak bulunmuştur. Çizelge 8.3'de hammaddeye uygulanan ön analiz sonuçları verilmiştir. Hammaddenin selüloz içeriğinin yüksek olması dikkat çekmektedir.

Yer fıstığı kabuğu için ortalama parçacık boyutu 1,2 mm olarak belirlenmiştir ve 0,425-1,25 mm arasında parçacık boyutuna sahip örnekler piroliz işlemleri için kullanılmıştır. Bu parçacık boyutunda yığın yoğunluğu 76,8 kg/m³ olarak bulunmuştur. Çizelge 8.4'de hammaddeye uygulanan ön analiz sonuçları verilmiştir. Hammaddenin lignin içeriğinin yüksek olması dikkat çekmektedir.

Çizelge 8.1. Çam kozalağı ön analiz sonuçları ve bileşenleri (Alındığı gibi)

Analiz	% Ağırlıkça	Analiz	% Ağırlıkça
Nem	8,8	Selüloz	59,8
Kül	1,4	Lignin	27,5
Uçucu Madde	71,7	Yağ	2,3
Sabit Karbon	18,1	Ekstraktifler	9,7

Çizelge 8.2. Soya küşpesi ön analiz sonuçları ve bileşenleri (Alındığı gibi)

Analiz	% Ağırlıkça	Analiz	% Ağırlıkça
Nem	8,4	Selüloz	5,0
Kül	5,6	Lignin	4,7
Uçucu Madde	71,6	Yağ	2,2
Sabit Karbon	14,4	Ekstraktifler	8,7

Çizelge 8.3. Mısır sapı ön analiz sonuçları ve bileşenleri (Alındığı gibi)

Analiz	% Ağırlıkça	Analiz	% Ağırlıkça
Nem	8,1	Selüloz	64,7
Kül	10,8	Lignin	6,5
Uçucu Madde	67,4	Yağ	2,0
Sabit Karbon	13,8	Ekstraaktifler	14,6

Çizelge 8.4. Yer fıstığı kabuğu ön analiz sonuçları ve bileşenleri (Alındığı gibi)

Analiz	% Ağırlıkça	Analiz	% Ağırlıkça
Nem	5,1	Selüloz	62,4
Kül	2,2	Lignin	26,4
Uçucu Madde	70,1	Yağ	0,8
Sabit Karbon	22,6	Ekstraaktifler	9,9

Çizelge 8.5. Kullanılan hammaddelerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri

Bileşen (% ağırlıkça) *	Hammadde			
	Çam kozalağı	Soya küspesi	Mısır sapı	Yer fıstığı kabuğu
C	56,47	55,89	50,61	52,73
H	6,55	6,57	6,31	6,10
N	0,37	9,29	0,67	1,33
O**	36,61	28,25	42,41	39,84
H/C	1,38	1,40	1,48	1,38
O/C	0,486	0,38	0,63	0,57
Molar gösterimi	CH _{1,382} N _{0,005} O _{0,487}	CH _{1,400} N _{0,142} O _{0,379}	CH _{1,48} N _{0,011} O _{0,629}	CH _{1,378} N _{0,022} O _{0,567}
Üst Isıl değeri (MJ/kg)	21,95	23,28	18,57	19,45

* Kuru külsüz temel

** Farktan hesaplanmıştır.

Tüm hammaddelerin kuru külsüz temelde hesaplanan elementel analiz sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan üst ısıl değerleri Çizelge 8.5’de verilmiştir. Hammaddelerin atomik hidrojen/karbon oranlarının 1,3 ile 1,5 arasında değiştiği görülmektedir. Lignoselülozik maddeler için H/C değerinin 1,4 civarında olması gerektiği bilinmektedir (Tillman ve ark. 1981). Soya küspesinin azot içeriğinin yüksekliği dikkat çekmektedir. Üst ısıl değerleri ise 19 ile 23,5 MJ/kg arasında değişmektedir ve en düşük değerden en yükseğe mısır sapı, yer fıstığı kabuğu, çam kozalağı ve soya küspesi olarak sıralanmaktadır.

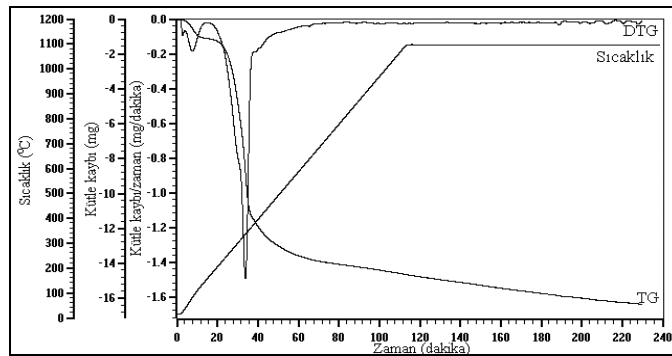
8.1.1. Hammaddelerin TG analizleri

Hammaddelerin ısıl bozunmaları termogravimetrik analizleri yapılarak incelenmiştir (Şekil 8.1-8.4). Biyokütlelerin ısıl bozunmaları kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır ve her biyokütle için farklılık gösterir (Sorum 2001). Ancak genel olarak biyokütlenin ısıl bozunma eğrisi üç ana bölüme ayrılabilir. 80-120 °C arasında görülen birinci kütle kaybı hammaddelerde bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşur. İkinci bölüm ise piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150 °C’den başlayan kütle kaybı 400 °C’ye kadar devam eder. Son bölümde ise kütle kaybı giderek azalır ve neredeyse sabit bir hal alır (Zhang ve ark. 2006). Bu şekilde ifade edilebilen kütle kaybının daha detaylı açıklanması için biyokütlenin esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluştuğunu hatırlamak gerekir. Daha önce bu konuda yapılan çalışmalardan nem kaybından sonra dikkat çeken ikinci pikin hemiselüloza, hemen ardından gelen ve omuz şeklinde gözükten üçüncü pikin selüloza ve en son yayvan bir şekilde görülen pikin yüksek sıcaklıklarda bozulan lignine ait olduğu bilinmektedir. Her bir bileşen için yapılan termogravimetrik analiz deneyleri bu bileşenlerin bozunma sıcaklıkları hakkında bilgi verir. Hemiselüloz 250-350 °C arasında, selüloz 325-400 °C arasında ve lignin 200-720 °C arasında bozunur (Reed ve Williams 2004; Williams ve Besler 1993; Fisher ve ark. 2002).

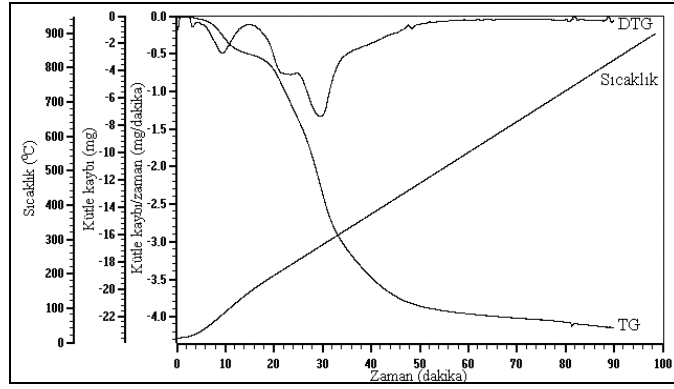
Şekil 8.1-8.4’de verilen ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde biyokütlelerin tamamında benzer bozunmalar gerçekleştiği söylenebilir. İçerdikleri nemler

uzaklaştırıldıktan sonra piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı TG eğrilerinden görülebilir. Piroliz reaksiyonları biyokütlelere göre farklılık göstermekle birlikte 165-200 °C arasında başlamaktadır. Burada kütle kaybı hızlı bir şekilde gerçekleşir. Selüloz ve hemiselüloz polimerleri parçalanarak ortamdan uzaklaşırlar. Ani kütle kaybı 365-400 °C sıcaklıkları arasında sonlanır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlar ve 550 °C civarında neredeyse sabitlenir. Bu yavaş bozunma lignine aittir. Lignin bileşenler içinde en son bozunandır ve katı ürün oluşumunda etkilidir. Çizelge 8.6'da biyokütlenin bozunmaları sırasında meydana gelen piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları verilmiştir.

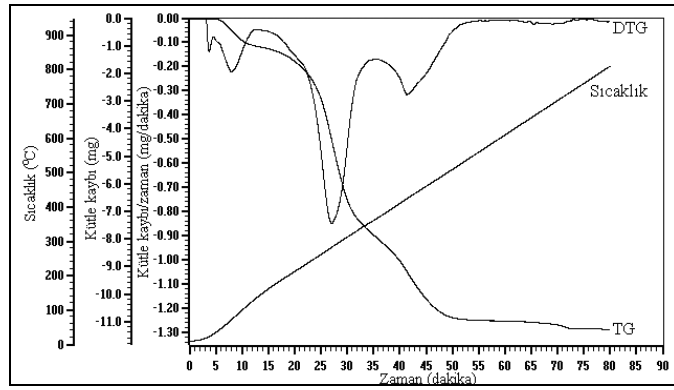
Bu çalışmada termogravimetrik analiz deneyleri tek bir ısıtma hızında (10 °C/dakika) ve parçacık boyutunda (0,425<Dp<1,25 mm) son sıcaklık 900 °C olduğunda ve 50 cm³/dakika akış hızında azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiş, farklı parametrelerin etkileri denenmemiştir. Ancak biyokütlenin termogravimetrik analizinde ısıtma hızı, parçacık boyutu, ortamdan geçirilen inert gazın akış hızı, ilk örnek ağırlığı ve son sıcaklık gibi parametreler etkili olduğu bilinmektedir. Szabo ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada iki farklı biyokütlenin termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiş ve parçacık boyutunun TG eğrisine etkileri incelenmiştir. 0,5 mm ve 0,08 mm olmak üzere iki farklı parçacık boyutu denendiğinde termogravimetrik analiz sonuçlarında bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Williams ve Besler (1993) tarafında yapılan çalışmada ise pirinç kabuklarının farklı ısıtma hızlarında termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Isıtma hızının 5 °C/dk'den 80 °C/dk'ye artırılması ile biyokütle bileşenlerinin bozunma sıcaklıklarının da yükseldiği görülmüştür.



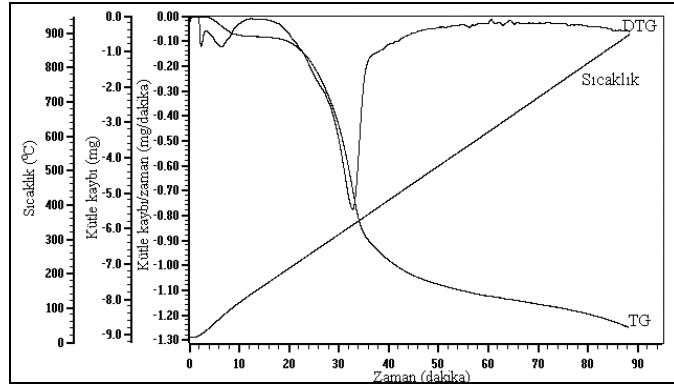
Şekil 8.1. Çam kozalağı TG ve DTG eğrileri



Şekil 8.2.Soya küspesi TG ve DTG eğrileri



Şekil 8.3. Mısır sapı TG ve DTG eğrileri



Şekil 8.4. Yer fıstığı kabuğu TG ve DTG eğrileri

Çizelge 8.6. Biyokütelerin TG ve DTG sonuçları

Biyokütle	Toplam Kütle Kaybı (% Ağırlıkça)	T_{1a}[*] (°C)	T_{1max}^{**} (°C)	T_{1b}^{***} (°C)	T_{2a} (°C)	T_{2b} (°C)	T_{3a} (°C)	T_{3b} (°C)	T_{4a} (°C)	T_{4b} (°C)
Çam kozalağı	84,4	51	90	164	202	329	329	386	387	486
Soya küspesi	76,1	41	97	162	177	240	265	355	355	492
Mısır sapı	80,8	35	76	134	166	232	232	286	376	544
Yer fıstığı kabuğu	77,4	65	75	124	175	291	290	348	378	500

*T_a: bozunmanın başladığı sıcaklık

**T_{max}=Bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık

***T_b: bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

Bu kısımda her bir biyokütlenin piroliz kinetiği incelenecektir. En çok kabul gören yaklaşıma göre biyokütle pirolizinde ilk bozunmalar 200-400°C arasında gerçekleşir. Bu bozunma sırasında uçucular açığa çıkar ve geride katı ürün kalır. Kinetik hesaplamaları genellikle piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği bu bölge üzerinde yoğunlaşır (Fisher ve ark. 2002).

Çizelge 8.7’de her bir biyokütle için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri verilmiştir. Lignin içeriği % 27,5 olan çam kozalağının aktivasyon enerjisi diğer biyokütle örneklerine göre yüksektir. Lignin içerikleri ile aktivasyon enerjileri birlikte incelenecek olursa, biyokütlenin lignin miktarının artmasıyla aktivasyon enerjisinde artış olduğu görülür. Soya küspesi 42 kJ/mol değeriyle en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Deneysel olarak belirlenen kinetik parametreler son sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi piroliz koşullarına ve hammaddenin özelliklerine bağlıdır. Bu çalışmada olduğu gibi, piroliz koşulları sabit tutulduğunda hesaplanan aktivasyon enerjilerinde en önemli etken biyokütlenin yapısında bulunan bileşenlerdir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerinin her biyokütle için farklı olması kinetik parametrelerdeki değişimin en önemli nedenidir. Ayrıca biyokütlenin kül miktarı ve içeriği de reaksiyon hızını etkiler. Kül içerisinde bulunan elementler piroliz sırasında katalizör işlevi görerek selüloz, hemiselüloz ve ligninin parçalanma reaksiyon hızlarını etkilerler.

Literatürde biyokütle bileşenleri için farklı koşullarda uygulanan termogravimetrik analizler sonucunda farklı aktivasyon enerjisi değerlerine ulaşmak mümkündür. Ancak genel olarak varılan sonuç aktivasyon enerjisinin selüloz>hemiselüloz>lignin şeklinde arttığıdır (Williams ve Besler, 1993). Pirinç kabuklarının piroliz kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada reaksiyon mertebesi 1 olduğu varsayımı yapılmış ve tüm aktivasyon enerjisi 108,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışmada ayrı ayrı yapılan deneyler ile hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunma kinetikleri de incelenmiştir. Isıtma hızı 5 °C/dakika olduğunda aktivasyon enerjileri hemiselüloz için 258,8, selüloz için 197,8, lignin için 92,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Williams ve Besler 1993). Teng ve ark. (1997), Teng ve Wei (1998) pirinç kabuklarının piroliz kinetiğini incelemişlerdir. Pirinç kabuğunun bozunmasının dört bölgeye ayrıldığı çalışmada

ilk kütle kaybı (nem) için aktivasyon enerjisi 48, ikinci bölgede (hemiselüloz) için aktivasyon enerjisi 154, üçüncü bölge (selüloz) için 200 ve son bölge (lignin) için 33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çalışmada reaksiyonların birinci dereceden olduğu varsayımı yapılmıştır. Sorum ve ark. (2001) ise gazete kağıdı, atık kağıt gibi selülozik maddelerin kinetik parametrelerini DTG eğrisinde görülen pikleri ayrı ayrı inceleyerek belirlemişlerdir. Her bir bileşenin diğerinden bağımsız bozunduğu varsayımı yaptıkları çalışmada reaksiyonlar birinci dereceden olduğunda gazete kağıdı için birinci, ikinci ve üçüncü bozunmalar için aktivasyon enerjilerini sırasıyla 96,7; 246,1 ve 47,4 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Benzer koşullarda geri dönüşüm kağıdı için bu değerler 136,2, 214,0 ve 36,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bir başka çalışmada badem kabuğu ve fındık kabuğunun ısı bozunmalarında tüm aktivasyon enerjileri yaklaşık 92 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Balcı ve ark. 1993). Della Rocca ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada ise iki farklı ağaç endüstrisi atıkları için aktivasyon enerjileri 59,4 ve 55,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çam kozalağının kinetiği Haykiri-Acma ve Yaman (2007) tarafından çalışılmış ve aktivasyon enerjisi 33,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

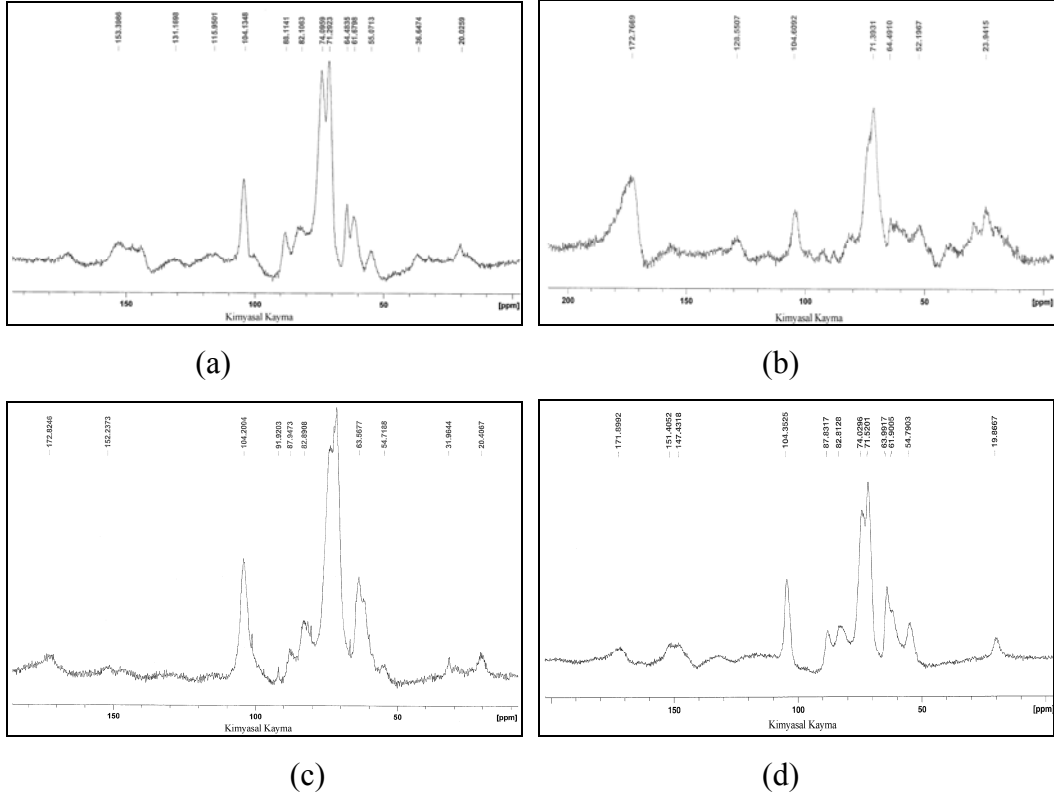
Birinci dereceden reaksiyon varsayımı yapılarak çözümlenen kinetik eşitlikler sonucunda farklı biyokütleler için farklı değerlere ulaşılmıştır. Bu da biyokütle piroliz kinetiğinin ne denli karmaşık olduğunun bir göstergesidir. Biyokütle içeriğinin de karmaşık yapıda olması ve özellikle eser miktarda da olsa farklı elementlerin yapıda bulunması kinetik parametrelerdeki tutarsızlığın temel nedenleridir (Williams ve Besler 1993). Çizelge 8.7’de verilen farklı biyokütlelere ait kinetik parametreler bu bilgileri desteklemektedir.

Çizelge 8.7. Biyokütlelerin ısı bozunma kinetiği

Biyokütle	Görünür Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol)	Frekans faktörü, lnk₀ (1/dakika)
Çam kozalağı	66,52	10,72
Soya küspesi	42,02	6,20
Mısır sapı	55,70	9,37
Yer fıstığı kabuğu	60,60	9,61

8.1.2. Hammaddelerin ¹³C-NMR spektrumları

Isıl işlem uygulanan dört farklı hammaddenin karbon iskeletlerinin belirlenmesi amacıyla ¹³C NMR spektrumları alınmıştır. Bilindiği üzere biyokütle genel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Şekil 8.5’de görülen NMR spektrumları bu lignoselülozik yapıyı desteklemektedir. Selülozun yapısında bulunan altı farklı karbonun verdiği pikler tüm hammaddeler için belirgin bir şekilde görülmektedir. 104 ppm civarında C1; 71-74 ppm’de C-2,3,5; 82-88 ppm’de C-4; 61-65 ppm arasında C-6 karbonlarının varlığını gösteren pikler yer almaktadır. Hemiselülozun yapısında bulunan asetat grupları 19,5-20,5 ppm arasında metil karbon, 171,5-173 ppm arasında karboksil karbon olarak kendilerini göstermekte olup, hemiselülozun yapısında bulunan diğer karbonlar, selüloz ile aynı bölgelerde soğurma verdiklerinden selüloz pikleri ile çakışmaktadırlar. Lignin ise aromatik yapıya sahip olup, 115-150 ppm kayma gerilimi aralığında görülen tüm pikler bu aromatikliği doğrulamaktadır. Ligninde bulunan metoksi grupları 54-56 ppm arasında görülürken, alifatik karbonlar selüloz ve hemiselülozdan kaynaklanan piklerle çakışmaktadır. Soya küspesi dışında diğer hammaddelerin ¹³C-NMR spektrumları birbirine oldukça benzemektedir. Soya küspesi azot içeriği en yüksek olan hammaddedir ve azotlu bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumu ile benzer bir durum göstermektedir. Metil aminlerin (CH₃-N) kimyasal kayma aralığı 5-40 ppm arasında olup, soya küspesinde 23 ppm civarında gözlenen pikler diğer hammaddelerle karşılaştırıldığında oldukça şiddetlidir (Atalla ve VanderHart, 1999; Freitas ve ark. 2001; Gündüz, 2002; Kawashima ve ark. 1997; Shen ve Zhang 2005; Sun ve ark. 2000).



Şekil 8.5. Hammaddelerin ¹³C-NMR spektrumları (a) Çam kozalağı, (b) Soya küspesi, (c) Mısır sapı, (d) Yer fıstığı kabuğu

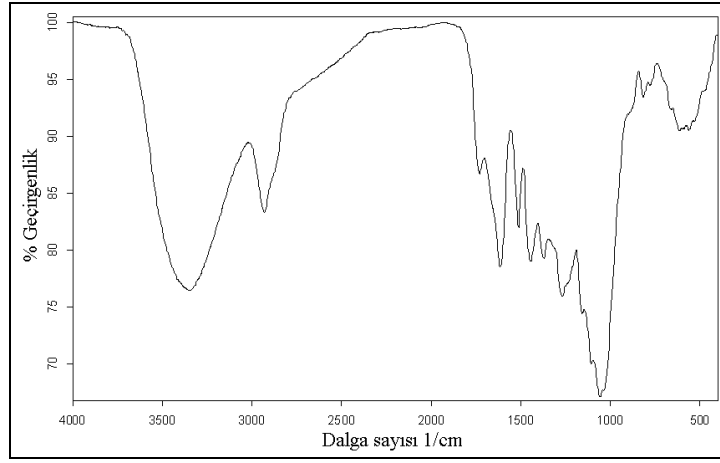
8.1.3. Hammaddelerin FT-IR spektrumları

Şekil 8.6 - 8.9'da çam kozalağı, soya küspesi, mısır sapı ve yer fıstığı kabuğuna ait FT-IR spektrumları, Çizelge 8.8'de ise FT-IR sonuçları verilmiştir. Hammaddelerde fonksiyonel grupların kalitatif olarak belirlenmesi amacıyla alınan FT-IR spektrumları farklı lignoselülozik maddeler için alınan sonuçlarla benzerlik göstermektedir (Duran-Valle ve ark. 2005; El-Hendawy 2006; Farinella ve ark. 2007; Sharma ve ark. 2004).

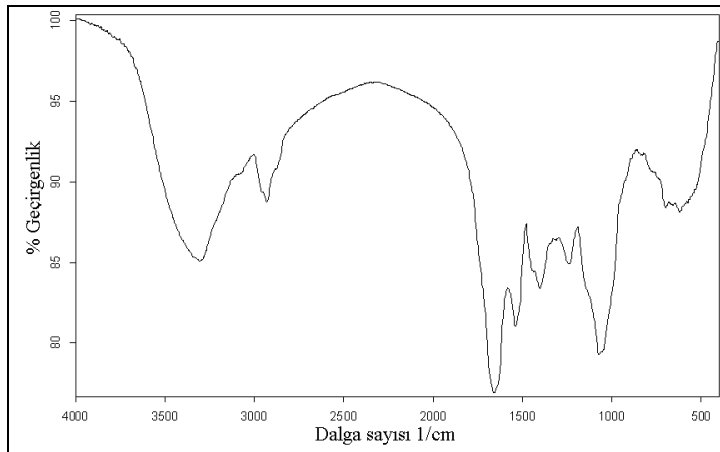
Tüm hammaddeler için 3300-3400 1/cm de görülen geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 1/cm'de görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 1/cm civarında görülen şiddetli piklerin aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklandığı Çizelge 8.8'de verilmektedir. Biyokütlenin bileşiminde bulunan

lignin aromatik yapıları oluşturur ve spektrumlarında 1060 1/cm civarında görülen şiddetli C-O titreşim pikleri ligninin varlığını desteklemektedir.

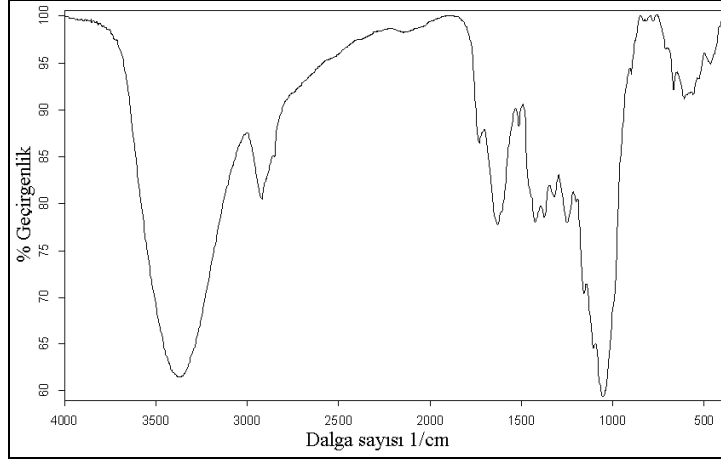
Spektrumlar tek tek incelendiğinde soya küspesinin diğer hammaddelere göre daha farklı bir yapıda olduğu görülmektedir. Azot içeriğinin diğer hammaddelere göre fazla olması C=N titreşimlerinden kaynaklanan piklerin C=C titreşimleri ile çakışarak 1652 1/cm'de daha şiddetli ve daha yayvan pik vermesine neden olmaktadır. Ayrıca, lignin içeriğinin diğer hammaddelere göre daha az olması aromatikliğin görüldüğü 1700-1400 1/cm arasında daha sade bir görünüme neden olmaktadır.



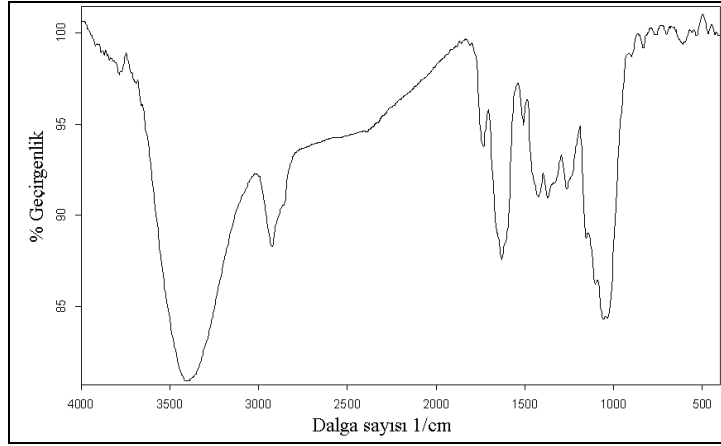
Şekil 8.6. Çam kozalağı FT-IR spektrumu



Şekil 8.7. Soya küspesi FT-IR spektrumu



Şekil 8.8. Mısır sapı FT-IR spektrumu



Şekil 8.9. Yer fıstığı kabuğu FT-IR spektrumu

Çizelge 8.8. Hammaddelerin FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	Çam kozalağı	Soya küspesi	Mısır sapı	Yer fıstığı kabuğu
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3347	3305	3376	3406
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	2930	2930	2918	2925
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	1731	1660	1730	1734
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1614	1652	1630	1632
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1514	1539	1514	1509
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1448	1441	1423	1423
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1374	1405	1376 1318	1373
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	1270	1241	1248	1266

Çizelge 8.8. (Devam) Hammaddelere ait FT-IR sonuçları

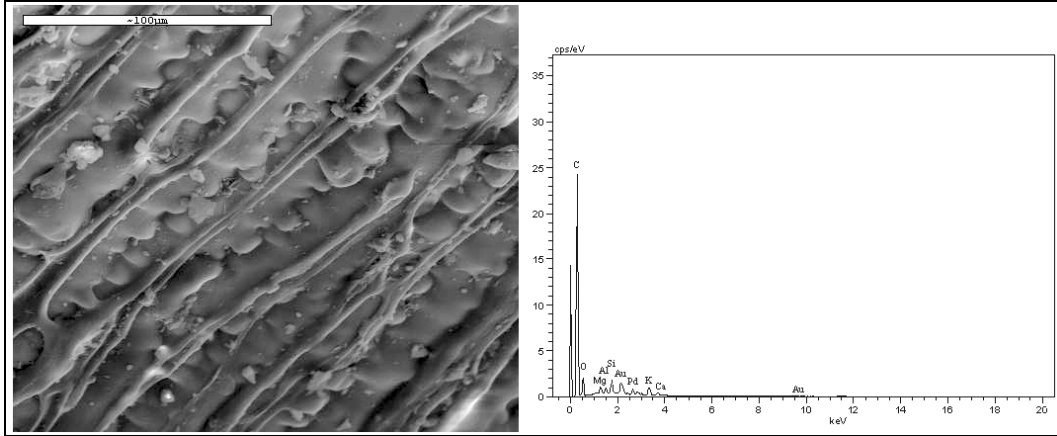
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1161	1149	1158	1153 1105
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	1060	1072	1053	1059
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	820	830	817 773	893 835 759

8.1.4. Hammaddelerin SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları

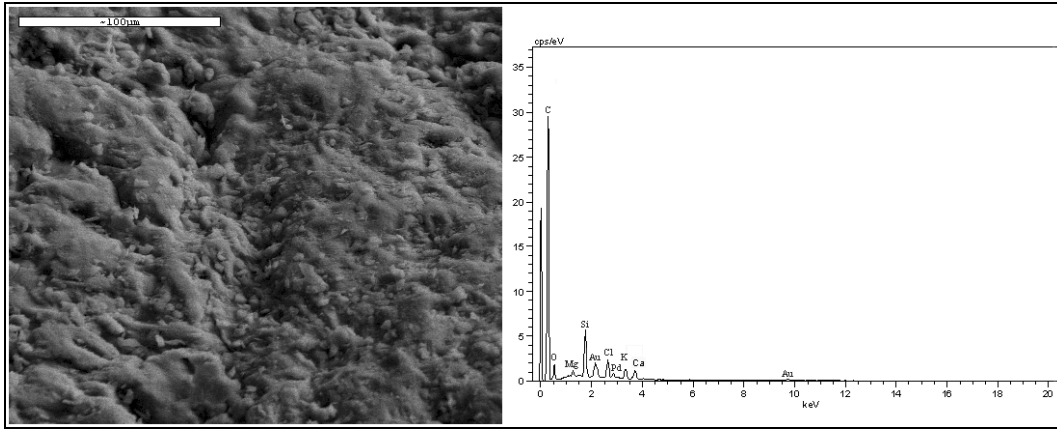
Tüm hammaddelerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları Şekil 8.10 – 8.13’de verilmektedir. Hammaddelerin genel olarak çok gözenekli olmayan bir morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. Yüzey alanlarının oldukça düşük değerlerde ($0,5-2 \text{ m}^2/\text{g}$) olması bu morfolojiyi desteklemektedir. Çam kozalağı ve mısır sapının SEM fotoğrafları (Şekil 8.10 ve Şekil 8.11) birbirine benzerlik göstermektedir. Kanallar halinde yan yana bir dizilim söz konusudur. Farklı açılardan alınan görüntüler bu kanalların içlerinin de dolu olduğunu göstermiştir. Soya küspesinin SEM görüntüsü (Şekil 8.12) düzensiz, girintisiz çıkıntısız bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tüm hammaddeler içinde petek dokusu görünümü ile en farklı morfoloji yer fıstığı kabuğuna aittir (Şekil 8.13). Karbonizasyon veya aktivasyon uygulanmadığı halde bu şekilde bir görünüme sahip olması şaşırtıcıdır. Ancak yüzey alanı sonucu makro gözeneklerin ağırlıklı olduğunu ve bu denli girintili çıkıntılı bir morfolojiye sahip olmasına rağmen yer fıstığı kabuklarının da diğer hammaddeler gibi düşük yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir.

EDX analizi hammaddelerin bileşiminde bulunan elementlerin tayininde kullanılan bir yöntemdir. EDX analizinin temelinde her bir elementin yaydığı X ışın değerlerinin birbirinden farklı olması yatar. Ek-1’de çalışmada tespit edilen elementlerin X ışınlarının $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$ ve $M\beta$ değerleri verilmiştir. Hammaddelerin homojen bir yapıya sahip olmaması nicel sonuçların her noktada farklı olmasına neden olmaktadır. Ancak nitel olarak biyokütlelerin özellikle inorganik bileşimi hakkında fikir vermektedir ve kül içerikleri ile karşılaştırma yapmaya olanak sağlamaktadır.

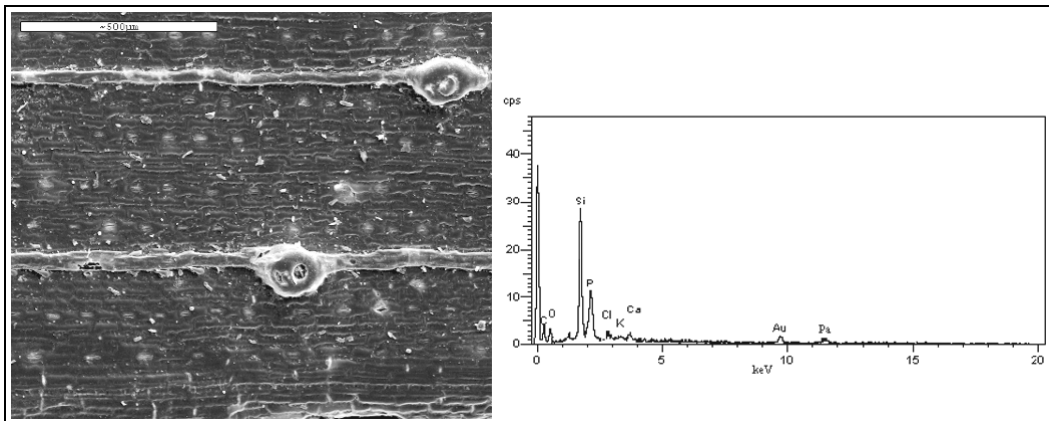
Şekil 8.10 – 8.13’de verilen EDX sonuçları, yetiştirilme koşullarından kaynaklanan farklılıklar göz önünde tutulursa, tüm hammaddelerin hemen hemen benzer elementler içerdiğini göstermektedir. Temel olarak karbon ve oksijen elementleri dikkat çekmektedir. Bunların yanı sıra kalsiyum, potasyum, silisyum, magnezyum, klor gibi elementler de biyokütle bileşimini oluşturmaktadır.



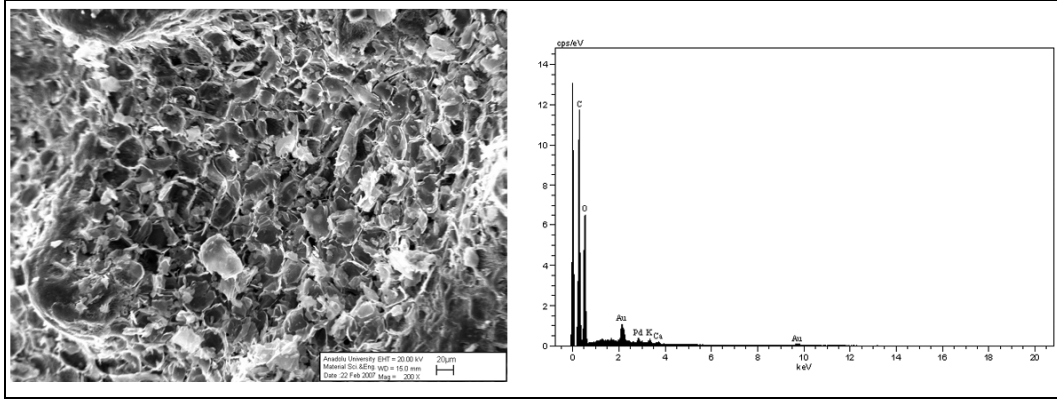
Şekil 8.10. Çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.11. Soya küspesi SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.12. Mısır sapı SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.13. Yer fıstığı kabuğu SEM görüntüsü ve EDX analizi

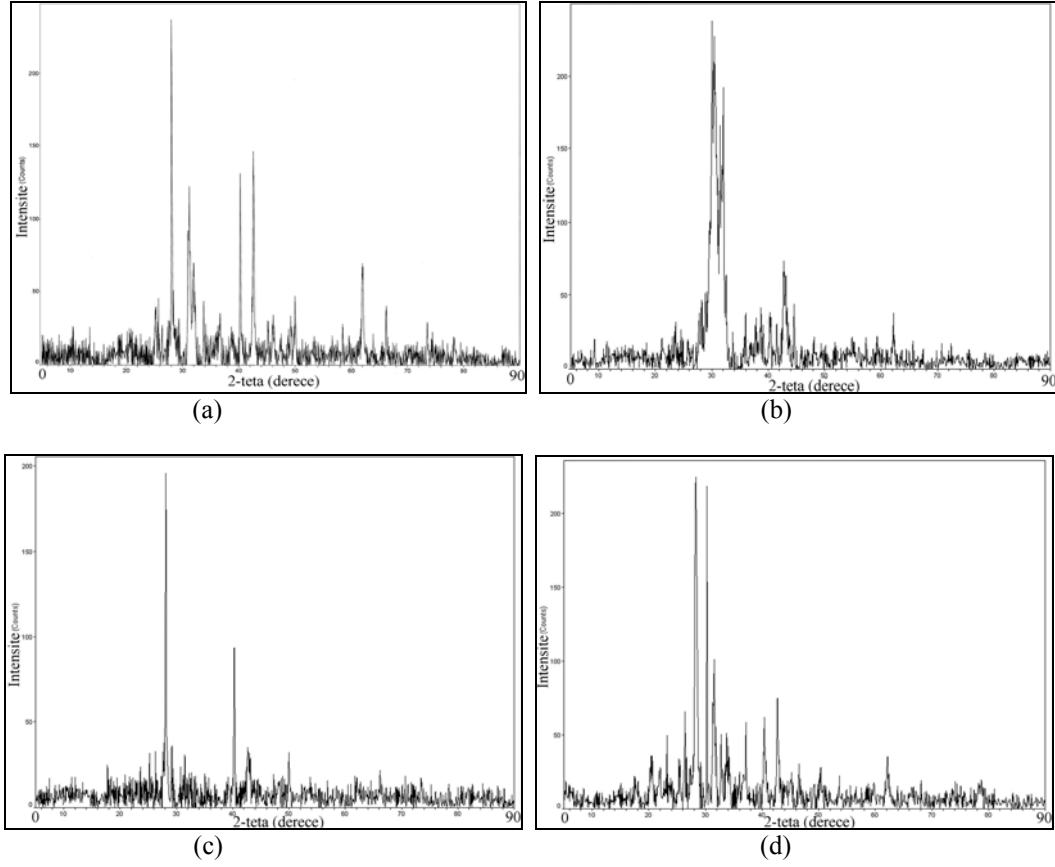
8.1.5. Hammadde küllerinin XRD analizi

Biyokütle ısı işlem uygulandığında elde edilen ürünler, alternatif enerji kaynağı veya kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ancak biyokütlede bulunan inorganik bileşenler, kullanım sırasında sorunlara neden olmaktadır. Örneğin, biyokütleden elektrik üretiminde en yaygın kullanılan akışkan yatak reaktörlerinde bu inorganik bileşenler yanma sonucunda, reaktörde birikerek dolgu malzemesinin kirlenmesine, korozyona neden olmakta ve işletme maliyetlerini artırmaktadır. Bu nedenle kullanılan biyokütlelerin organik bileşimi yanında küllerinin inorganik içeriğinin de belirlenmesi önemli olmaktadır. Genel olarak biyokütle külünü oluşturan elementler alkali metaller (potasyum, sodyum gibi), alkali toprak metalleri (kalsiyum, magnezyum gibi), silisyum, klor ve kükürttür (Ganga Devi ve Kanan 2007; Vamvuka ve Zografos 2004; Vamvuka ve ark. 2006).

Çalışmada kullanılan tüm hammadde küllerinin inorganik bileşenleri X ışınları difraktometresi (XRD) ile belirlenmiştir. Şekil 8.14'de gözüken XRD spektrumları hammaddelere ait küllerin içeriği hakkında bilgi vermektedir ve küllerin silisyum, magnezyum, kalsiyum, klor ve potasyum elementlerini içerdiği görülmektedir. Kozalak ve mısır sapı küllerinde görülen en şiddetli pik donoeacorite ($MgMnSi_2O_6$)'a aittir. (Şekil 8.14 a ve c). Kozalak külünde ağırlıklı olarak kalsiyum içeren bileşiklere (akermanit, Ca_2MgSiO_7) rastlanmaktadır. Odunun yapısında kalsiyum bulunduğu için bu sonuç şaşırtıcı değildir. Geriye kalan pikler ise magnezyum, manganez bileşiklerine aittir. Ayrıca az miktarda

kalsiyum, demir ve bakırın varlığını göstermektedir (Şekil 8.14. a). Mısır sapı külü diğer küllerle karşılaştırıldığında daha sade bir spektruma sahiptir (Şekil 8.14 c). Donpeacorite dışında 40,3 ve 50,02 2 teta derecede görülen pikler potasyum, kalay ve klor bileşiklerine aittir. Yer fıstığı kabuğu külü (Şekil 8.14. d) XRD spektrumu diğer küllerde görülen potasyum, silisyum, klor, kalsiyum, magnezyum elementlerinin yanı sıra demir, kalay ve kurşun bileşiklerini de içermektedir. Burada en şiddetli pik potasyum hidrojen okzalat hidrata aittir ve potasyumun ağırlıklı element olduğunu gösterir. Çalışılan biyoküteller içinde protein içeriği en fazla olan soya küspesinin külünün XRD spektrumu da diğerlerinden farklı bir şekildedir. 30° civarında çok sayıda elementin pik verdiği Şekil 8.14. b’de görülmektedir. Ancak yine de kalsiyum silikat ve diğer kalsiyum bileşikleri külün büyük kısmını oluşturmaktadır. Bulunan diğer elementler ise, nikel, baryum, krom ve stronsiyum olarak sıralanmaktadır.

XRD spektrumlarından elde edilen bulgular daha önce yapılmış çalışmalarla karşılaştırılacak olursa, biyokütellerin yetişme koşullarına göre farklılık göstermekle birlikte toprakta bulunan benzer elementleri içerdikleri görülmektedir. Vamvuka ve Zografos (2004) tarafından yapılan çalışmada dört farklı biyokütlenin küllerinin mineralojisine XRD kullanılarak bakılmış ve CaO, K₂O, P₂O₅ ve Ni gibi bileşenlerce zengin olduğu görülmüştür. Ayrıca, yine aynı çalışmada hammaddenin su ile yıkanması sonrasında küllerin mineral içeriklerindeki değişimler incelenmiştir. Buna göre suda çözünebilir minerallerin kolaylıkla uzaklaştığı, sonuçta geriye kalsit ve az miktarda kuartz kaldığı belirlenmiştir. Vamvuka ve ark. (2006) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise yine farklı biyokütellerin külleri incelenmiş ve kalsiyum, silisyum, potasyum ve kükürt bileşiklerinin bulunduğu görülmüştür. Kalsiyum bileşiklerinin diğer elementlerden daha şiddetli pikler verdiği tespit edilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda bulunan sonuçların daha önce yapılan çalışmalarla benzerlik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 8.14. XRD spektrumları (a) Çam kozalağı külü, (b) Soya küspesi külü, (c) Mısır sapı külü, (d) Yer fıstığı kabuğu külü

8.2. Piroliz Sonuçları

Biyokütle pirolizinde ürün verimini etkileyen parametreler hammaddenin cinsi, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, alıkonma süresi, piroliz ortamı, basınç, reaktör tipi olarak sıralabilir. Yapılan çalışmalar biyokütle olarak seçilen hammaddelerin ve piroliz sıcaklığının ürün veriminde en etkili parametreler olduğunu göstermiştir. Farklı biyokütlelere uygulanan yavaş piroliz deneylerinde piroliz sıcaklığı 300 – 700 °C arasında değiştirildiğinde en yüksek sıvı ürün verimine 500 – 600 °C arasında ulaşıldığı; katı ürün veriminin artan sıcaklıkla azaldığı ve gaz ürün veriminin yüksek sıcaklıklarda arttığı belirlenmiştir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklıklarda, katı ve gaz ürün verimlerinin de birbirine yakın olduğu ve üç ürünün ayrı ayrı eldesi amaçlandığında 500 – 600 °C arasında çalışmanın uygun olduğu saptanmıştır (Apaydın 2002; Ateş ve ark. 2006; Özbay ve ark. 2001; Pütün ve ark. 2002; Pütün ve ark. 2005).

Bu çalışmada dört farklı hammaddenin sabit yataklı reaktörde yavaş ısıtma hızında ve izotermal reaktörde 550 °C sıcaklıkta piroliz deneyleri gerçekleştirilmiş ve her iki reaktörde yapılan deneylerde ürün verimleri kuru külsüz bazda hesaplanmıştır.

8.2.1. Sabit yataklı reaktör piroliz sonuçları

Sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri 10 °C/dakika ısıtma hızında 550 °C son sıcaklıkta statik ortamda ve 50 cm³/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek uygulanmıştır. Piroliz sonrasında elde edilen katı, sıvı, gaz ürünler ile oluşan su verimleri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 8.9 - 8.12'de verilmiştir.

Statik ve azot ortamlarında uygulanan deneylerde ürün verimlerine bakıldığında; sürükleyici gazın sıvı ve katı ürün verimlerinde çok büyük değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. Çam kozalağı, soya küspesi, mısır sapı ve yer fıstığı kabuğu için sıvı ürün verimlerinde gözlenen artış sırasıyla % 3,2; % 4,7; % 1,0 ve % 1,8 olmaktadır. Deneyler sırasında sürükleyici gaz kullanılarak ikincil reaksiyonların oluşumunun engellenmesi ile katı ürün gözeneklerinin açık kalmasını sağlamak ve sıvı ürün verimini artırmak amaçlanmaktadır. Lignin içeriği yüksek olan çam kozalağı ve yer fıstığı kabuğunun katı ürün verimlerinin, selüloz içeriği yüksek olan mısır sapı ve protein içeriği yüksek olan soya küspesinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Biyokütle yapısında bulunan ligninin selüloza göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu ve katı ürün oluşumunda daha etkili olduğu bilinmektedir. Lignoselülozik yapıda olan çam kozalağı, mısır sapı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürün verimlerinin; soya küspesine göre daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir.

8.2.2. İzotermal piroliz sonuçları

Çalışılan biyokütlelere serbest düşmeli reaktörde, 550 °C sıcaklıkta 1 saat bekleme süresince izotermal piroliz uygulanmıştır. Piroliz ürün verimleri Çizelge 8.13'de verilmiştir. Tüm biyokütleler için gaz ürün verimlerinin yüksekliği dikkat çekmektedir. Serbest düşmeli reaktörde lignin içeriği yüksek olan çam kozalağı ve

yer fıstığı kabuğunun katı ürün verimleri diğer hammaddelere göre daha yüksek olmasına rağmen, sabit yataklı reaktörde elde edilen verimlerden düşüktür.

Bu çalışmada seçilen biyokütlelere 550°C sıcaklıkta piroliz uygulandığında elde edilen ürün verimlerinin daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyum içerisinde olduğu ve sıvı ürün veriminin en yüksek olması hedeflendiğinde en uygun piroliz sıcaklığının 500-600 °C olarak seçilmesinin doğru bir karar olduğu görülmektedir. Sabit yataklı reaktörde yapılan piroliz işleminde sıvı ve katı ürün verimlerinin, izotermal pirolizde elde edilen verimlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. İzotermal pirolizin gaz ürün eldesi amaçlandığında daha avantajlı olduğu görülmektedir.

İki farklı reaktörde elde edilen piroliz ürün verimlerini daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılmak amacıyla literatürde farklı biyokütleler için farklı koşullarda piroliz ürün verimleri araştırılmıştır. Soya küspesinin hızlı pirolizi farklı sıcaklıklar için çalışılmış ve en yüksek sıvı ürün verimine ısıtma hızı 700 °C/dakika ve azot akış hızı 200 cm³/dakika olduğunda % 42,83 ile 550 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır (Uzun ve ark. 2006). Cao ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, biyokütle olarak seçilen mısır koçanına 350-600 °C arasında piroliz uygulanmıştır. Hesaplanan gaz, sıvı ve katı ürün verimlerinin bu sıcaklıklar arasında sırasıyla % 25-42; % 35-41 ve % 26-32 arasında değişim gösterdiği ve sıvı ürün veriminin 450-550 °C arasında en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir. Tsai ve ark. (2006) ise üç farklı biyokütleyle farklı koşullarda piroliz uygulamışlar ve piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve bekleme süresinin ürün verimleri üzerine etkilerini araştırılmışlardır. 200 °C/dakika ısıtma hızında yapılan deneylerde çeltik sapı, şeker kamışı ve hindistan cevizi kabuğu biyokütle olarak seçildiğinde en yüksek sıvı (sıvı ürün+oluşan su) verimlerine 500 °C'de sırasıyla % 38, % 47 ve % 36 olarak bulunmuştur. Bir başka çalışmada, dört farklı biyokütleyle pilot ölçekli hızlı piroliz reaktöründe uygulanan farklı sıcaklıklardaki piroliz işleminde ise tüm biyokütleler için 500 °C'de en yüksek sıvı ürün verimine (% 53) ulaşılmıştır (Luo ve ark. 2004). Aspir tohumuna sabit yataklı reaktörde 5 °C/dakika ısıtma hızıyla 500 °C sıcaklıkta ve 100 cm³/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek uygulanan piroliz sonrasında ise sıvı ürün veriminin % 44 ile en yüksek değerine ulaştığı görülmüştür (Beis ve ark. 2002).

Çizelge 8.9. Çam kozalağı piroliz ürün verimleri

Piroliz ortamı	Katı Ürün Verimi (%)*	Sıvı Ürün Verimi (%)*	Oluşan Su (%)*	Gaz Ürün Verimi (%)*
Statik	30,4	21,5	23,8	24,3
Azot	29,6	22,2	23,1	25,1

*% Ağırlıkça, kuru külsüz temel

Çizelge 8.10. Soya küspesi piroliz ürün verimleri

Piroliz ortamı	Katı Ürün Verimi (%)*	Sıvı Ürün Verimi (%)*	Oluşan Su (%)*	Gaz Ürün Verimi (%)*
Statik	25,1	30,0	20,5	24,4
Azot	25,2	31,4	21,5	21,9

*% Ağırlıkça, kuru külsüz temel

Çizelge 8.11. Mısır sapı piroliz ürün verimleri

Piroliz ortamı	Katı Ürün Verimi (%)*	Sıvı Ürün Verimi (%)*	Oluşan Su (%)*	Gaz Ürün Verimi (%)*
Statik	24,1	22,2	23,8	29,9
Azot	24,9	22,4	24,6	28,1

*% Ağırlıkça, kuru külsüz temel

Çizelge 8.12. Yer fıstığı kabuğu piroliz ürün verimleri

Piroliz ortamı	Katı Ürün Verimi (%)*	Sıvı Ürün Verimi (%)*	Oluşan Su (%)*	Gaz Ürün Verimi (%)*
Statik	29,2	21,8	25,7	23,3
Azot	29,7	22,2	25,3	22,8

*% Ağırlıkça, kuru külsüz temel

Çizelge 8.13. Farklı biyokütlelerin izotermal piroliz ürün verimleri

Biyokütle	Katı Ürün Verimi (%)*	Sıvı Ürün Verimi (%)*	Oluşan Su (%)*	Gaz Ürün Verimi (%)*
Çam kozalağı	23,6	18,8	22,4	35,2
Soya küspesi	19,4	24,8	23,3	32,5
Mısır sapı	22,5	17,6	22,8	37,1
Yer fıstığı kabuğu	22,8	19,2	23,8	34,2

*% Ağırlıkça, kuru külsüz temel

8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi

Dört farklı biyokütlenin sabit yataklı reaktörde pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere öncelikle elementel analiz uygulanarak C, H, N ve O içeriği belirlenmiş ve üst ısıl değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 8.14).

Sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri 27,5 ile 29 MJ/kg arasında değişmektedir. Hammaddelerin ısıl değerleri ile elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri karşılaştırıldığında %25 ile %48 arasında bir artış olduğu saptanmaktadır. Hidrojen/karbon oranlarının çam kozalağı ve soya küspesinde 1,5-1,6; mısır sapı ve yer fıstığı kabuğunda ise 1,4 civarında olduğu görülmektedir. Sıvı ürünlerin oksijen içeriklerinin yüksek olması, iyileştirme yapılmadan doğrudan kullanılmalarına engel olmaktadır. Proteince zengin olan soya küspesinden elde edilen sıvı ürünün ise azot içeriğinin yüksekliği dikkat çekmektedir.

Çizelge 8.14. Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri ve molar gösterimleri

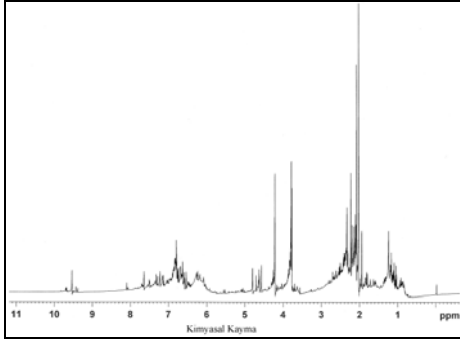
Bileşen (% ağırlıkça)	Sıvı ürün			
	Çam kozalağı	Soya küspesi	Mısır sapı	Yer fıstığı kabuğu
C	63,43	62,42	63,86	66,13
H	8,11	8,21	7,57	7,85
N	0,62	7,53	0,87	0,77
O*	27,84	21,84	27,7	25,25
H/C	1,52	1,567	1,41	1,41
O/C	0,33	0,262	0,32	0,29
Molar gösterimi	CH _{1,523} N _{0,008} O _{0,329}	CH _{1,567} N _{0,008} O _{0,262}	CH _{1,412} N _{0,012} O _{0,325}	CH _{1,414} N _{0,008} O _{0,287}
Üst Isıl değeri (MJ/kg)	28,13	29,02	27,52	29,14

*Farktan hesaplanmıştır

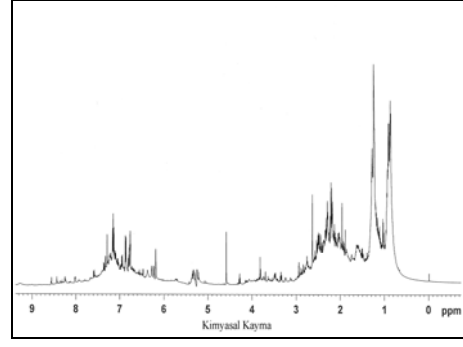
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

550 °C sıcaklıkta sabit yataklı reaktörde uygulanan piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünlerin yapılarının aydınlatılması amacıyla ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları (Şekil 8.15 ve Şekil 8.16) alınmış ve sonuçları Çizelge 8.15 ve 8.16'da verilmiştir. Sıvı ürünün ağırlıklı olarak aromatik bileşikler içerdiği görülmektedir. Aromatiklerden sonra alifatik ve olefinik bileşiklerin varlığı dikkat çekmektedir. Bu sonuçlar GC-MS kromatogram sonuçları ile uyum içerisindedir.

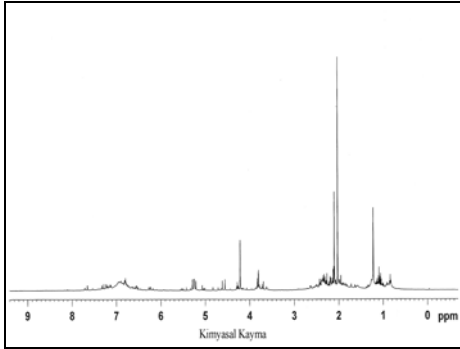
¹³C-NMR spektrumlarında genel olarak gözlenenler: 160-185 ppm arasında karboksilik asit karbonu (-COOH), 120-160 ppm arasında aromatik karbonlar (Ar-), 100-160 ppm arasında alınan sinyaller -OCH₃ grubuna bağlı karbonları (C-OCH₃) ve OH'a bağlı karbonları (C-OH), 60-0 ppm arasında görülen pikler de alkil (-CH₃, -CH₂-) karbonlarıdır (Karagöz ve ark. 2005).



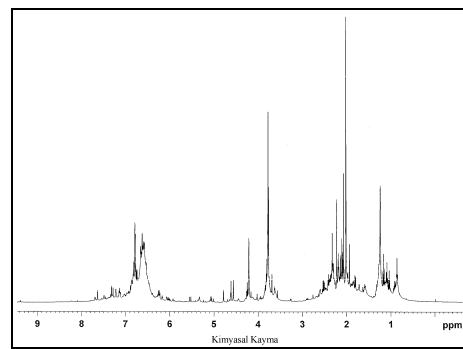
(a)



(b)

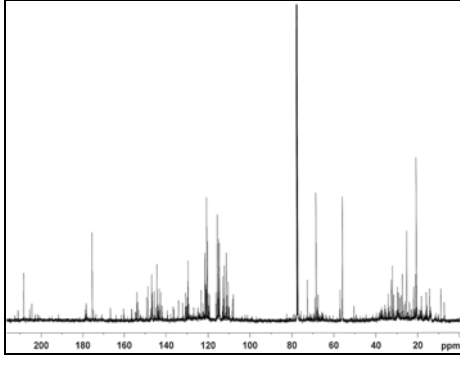


(c)

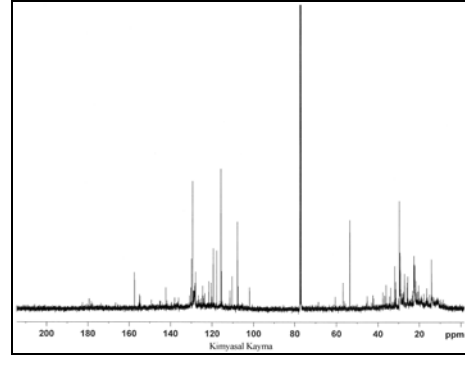


(d)

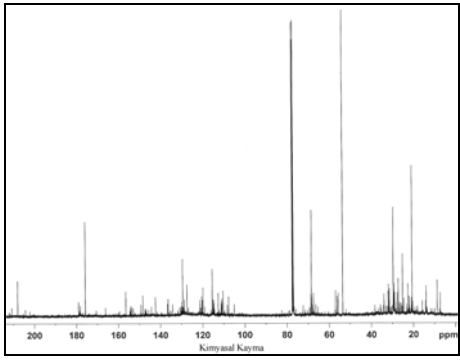
Şekil 8.15. Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin ^1H -NMR spektrumları (a) Çam kozalağı, (b) Soya küspesi, (c) Mısır sapı ve (d) Yer fıstığı kabuğu



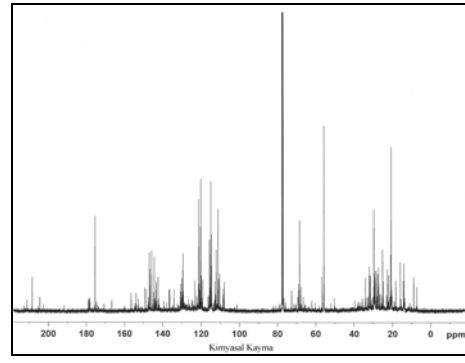
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.16. Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı rnlerin ^{13}C -NMR spektrumları (a) Çam kozalağı, (b) Soya küspesi, (c) Mısır sapı ve (d) Yer fıstığı kabuğu

Çizelge 8.15. Piroliz sıvı ürünleri ¹H-NMR sonuçları

Fonksiyonlu grup (proton tipi)	Kimyasal Kayma Aralığı, δ (ppm)	Sıvı ürün (%)			
		Çam Kozalağı	Soya Küspesi	Mısır Sapı	Yer Fıstığı Kabuğu
Aldehitler (R- <u>CHO</u>) ve/veya karboksilik asitler (R- <u>COOH</u>)	12,0-9,0	0,6	0,0	0,3	0,2
Aromatikler (Ar- <u>H</u>) ve fenolikler (Ar- <u>OH</u>)	8,5 – 6,0	22,9	15,4	14,5	23,1
Viniller (C=C- <u>H</u>) ve/veya fenoller (Ar- <u>OH</u>)	6,0-4,5	2,4	1,4	3,8	1,1
Alkoller (<u>HC</u> -OH), eterler (<u>HC</u> -OR) veya halojen bileşikler (<u>HC</u> -X)	4,5-3,0	21,1	1,9	10,5	15,8
Asetilenler (C \equiv C- <u>H</u>), benziller (Ar- <u>CH</u>), alliller (C=C-H ₃), esterler (RCOO- <u>CH</u>), asitler (<u>HC</u> -COOH), karboniller (<u>H₂C</u> -C=O) veya hidroksiller (R- <u>OH</u>)	3,0-2,0	36,2	31,7	39,9	31,7
Primer (R- <u>CH₃</u>), sekonder (R ₂ - <u>CH₂</u>) veya tersiyer (R ₃ - <u>CH</u>)	2,0-0,5	16,9	49,6	31,0	27,9

(Mohan ve ark., 2006; Pütün ve ark., 2005)

Çizelge 8.16. Piroliz sıvı ürünlerine ait ¹³C-NMR sonuçları

Grup Adı (Formülü)	Kimyasal Kayma Aralığı, δ (ppm)	Sıvı ürün (%)			
		Çam Kozalağı	Soya Küspesi	Mısır Sapı	Yer Fıstığı kabuğu
Ketonlar (C=O) veya Aldehitler (CHO)	215-195	2,2	0,0	1,9	1,0
Esterler (C=O)	175-164	2,6	0,0	3,4	2,3
Aromatikler (C=C) veya Alkenler (C=C)	156-104	54,6	39,2	28,7	48,7
Alkinler (C \equiv C)	96-75	0,5	0,0	1,2	0,7
Alkanlar (R-CH ₃ , R ₂ -CH ₂ , R ₃ -CH, R ₄ -C), Siklo alkanlar, Metil-Oksjen (CH ₃ -O) veya Metil-metilen halojenürler (CH ₃ -X, -CH ₂ -X)	70-4	32,1	60,9	64,7	47,2

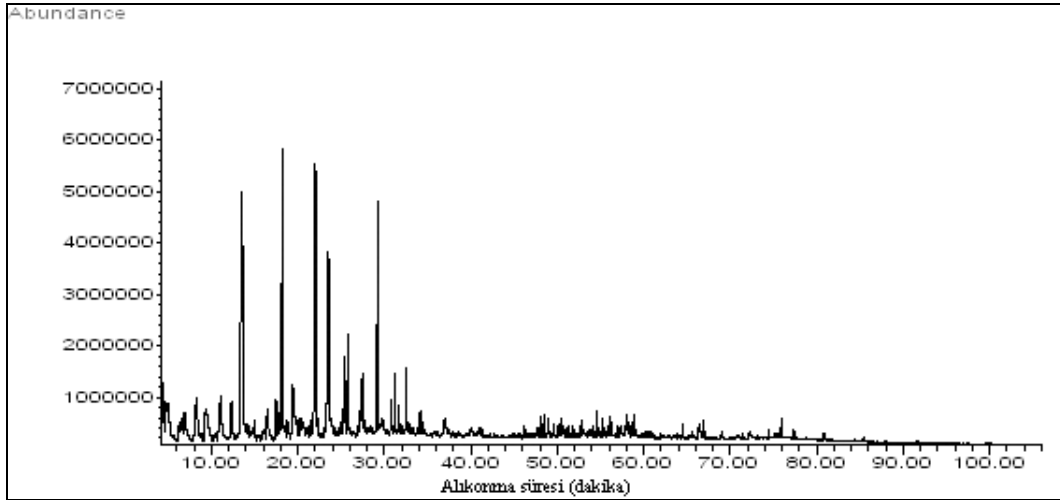
(Anonim 2007d)

8.3.2. Sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları

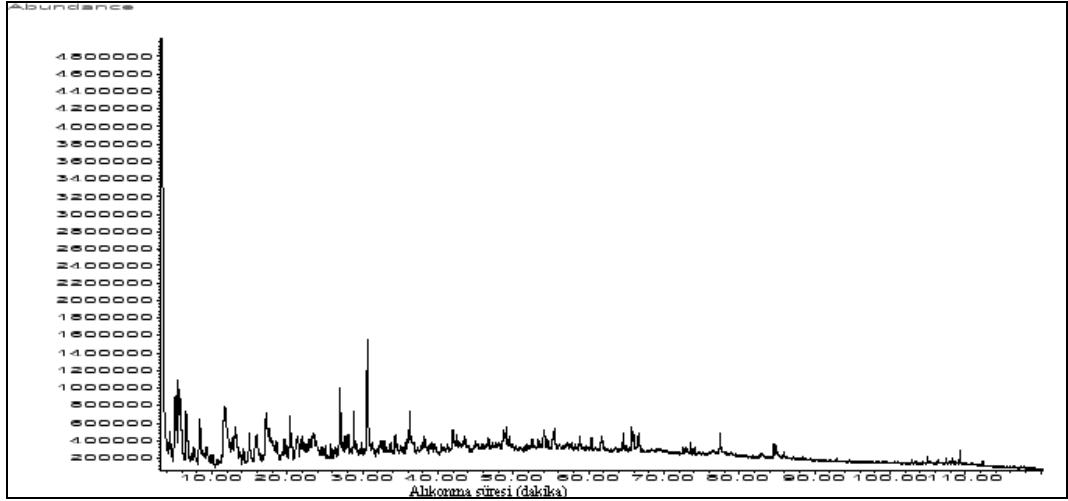
Farklı biyokütlelerin 550 °C sıcaklıkta yavaş pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları Şekil 8.17 – 8.20’de kromatogram sonuçları ise Çizelge 8.17’de verilmiştir. Çam kozalağı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürünlerin kromatogramlarının büyük benzerlik gösterdiği görülmektedir. Soya küspesine ait sıvı ürün ise diğerleriyle karşılaştırıldığında oldukça farklı bir kromatograma sahiptir.

Katranların içerdiği bileşikler daha önce bu konuda yapılmış olan çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Branca ve ark. 2003; Piskorz ve ark. 1998). Genel olarak tüm katranlar fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler içermektedir. Hammaddenin ana bileşenlerini oluşturan selüloz ve hemiselülozun bozunması sonucunda oluşan bileşikler karbohidratlardır. Ligninin bozunmasıyla oluşan bileşikler ise hidroksifenoller, guaiakoller ve syringollerdir. Piroliz sıvı ürünlerini oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması Çizelge 4.1’de verilmiştir. Lignoselülozik esaslı hammaddelerden elde edilen katranların genel olarak benzer bileşiklerden oluştuğu görülmektedir. Çam kozalağından elde edilen sıvı ürünün kromatogramında (Şekil 8.17) dikkat çeken piklerin (alanları % 10’un üzerinde olanlar) fenolik bileşikler olduğu söylenebilir. 2-metoksifenol (guaiak), 2-metoksi-4-metilfenol, 4-etil-2-metilfenol, izoeugenol bileşikleri çam kozalağı sıvı ürünün büyük kısmını oluşturmaktadır. Yer fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürün çam kozalağı sıvı ürününe oldukça benzer bir kromatograma sahiptir (Şekil 8.20). Bu katranda da en şiddetli pikleri yine fenolik yapılar oluşturmaktadır. Yer fıstığı kabuğunun lignin içeriğinin fazla olması piroliz sıvı ürününde ligninden türemiş bileşiklerin daha belirgin olmasına neden olmuştur. Bu nedenle guaikol, vanilin, syringol ve furan bileşiklerinin yer fıstığı kabuğu sıvı ürününde görülmesi şaşırtıcı değildir. Mısır sapından elde edilen sıvı ürüne ait GC/MS kromatogramına bakıldığında (Şekil 8.19), ağırlıklı olarak fenolik bileşikler içermekte olup, diğer iki katranla benzerlik göstermektedir. Mısır sapı sıvı üründe en çok dikkat çeken bileşikler p-etilfenol, p-vinilfenol, 4-etil-2-metoksifenol, 2,6-dimetoksifenol, izoeugenol ve hegzadekanoik asittir. Kromatogramlar arasında diğerlerinden kolaylıkla ayrılan soya küspesi sıvı

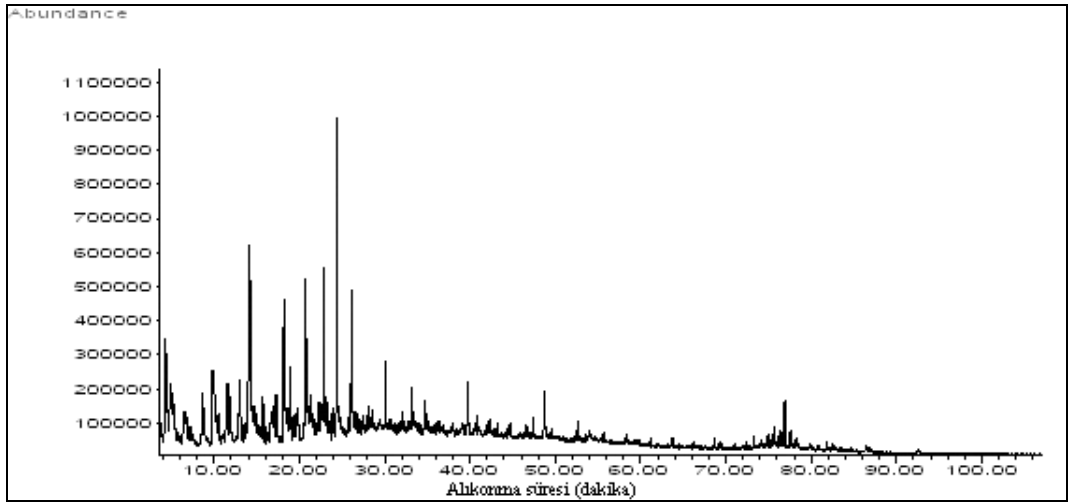
ürününe ait olmaktadır (Şekil 8.18). Soya küspesi hammadde olarak da diğerlerinden oldukça farklıdır. Protein içeriği çok yüksek olan soyanın küspesinde azot miktarı oldukça yüksektir. Bu nedenle soya küspesinden elde edilen sıvı ürün oksijenli bileşiklerin yanı sıra azotlu bileşikler de içermektedir. Benzil siyanür, 3-Fenilpropionitril, pirol ve indol azotlu bileşiklere örnek olarak sıralanmaktadır. Kromatogramda 30,69. dakikada görülen en büyük pik indole aittir. İndol kömür katranının en önemli bileşenlerindedir ve soya küspesi katranında da bulunması ilgi çekicidir. Bir başka dikkat çekici nokta ise soya küspesi katranının diğer katranlarda bulunan furan bileşiklerini içermemesidir. Soya küspesinin lignoselülozik bir yapıya sahip olmaması furan veya furfuran gibi çoğunlukla odundan elde edilen bileşiklerin sıvı üründe bulunmamasına neden olmaktadır.



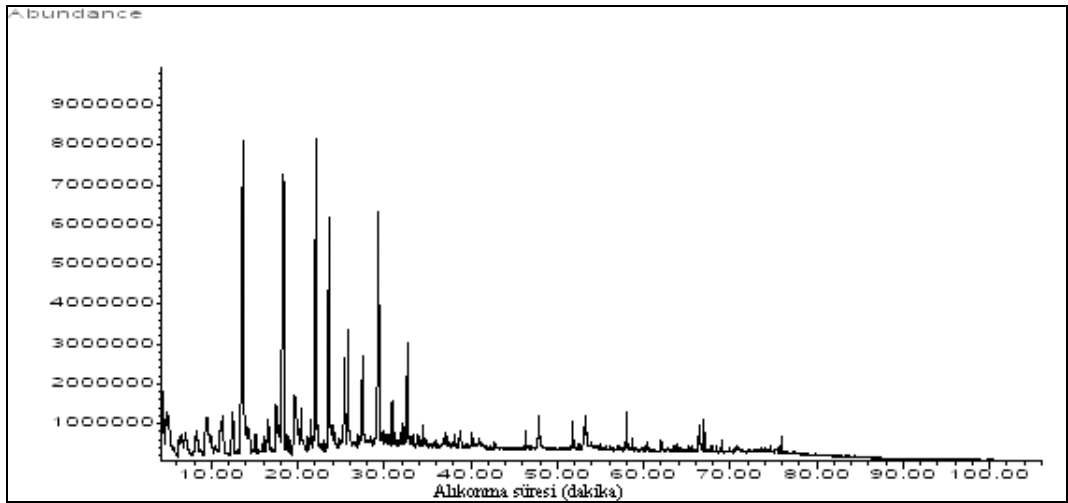
Şekil 8.17. Çam kozalağı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 8.18. Soya küspesi sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 8.19. Mısır sapı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 8.20. Yer fıstığı kabuğu sıvı ürünü GC/MS kromatogramı

Çizelge 8.17. Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Bileşen	Molekül formülü	Molekül ağırlığı	Alınma süresi (dakika)			
			Çam kozalağı sıvı ürünü	Soya küspesi sıvı ürünü	Mısır sapı sıvı ürünü	Yer fıstığı kabuğu sıvı ürünü
2-Furankarboksialdehit (Furfural)	C ₅ H ₄ O ₂	96,02	4,28	-	4,21	4,16
2-metilpiridin	C ₆ H ₇ N	93,06	-	4,49	-	-
2-metil-1H-pyrole	C ₅ H ₇ N	81,06	-	5,06 5,17 5,28	-	-
Etilbenzen	C ₈ H ₁₀	106,08	-	5,54-5,80	-	-
Stiren (vinilbenzen)	C ₈ H ₈	104,06	-	6,57-6,68	-	-
5-metilfurfural	C ₆ H ₆ O ₂	110,04	8,23	-	8,65	8,24
Fenol	C ₆ H ₆ O	94,04	9,83	11,76	9,95	9,51
Corylone (2-hidroksi-3-metil-2-siklopentan-1-on)	C ₆ H ₈ O ₂	112,05	11,09	-	11,51	11,23
2-metilfenol (o-kresol)	C ₇ H ₈ O	108,06	12,33	-	12,99	12,48
Guaiac (2-metoksifenol)	C ₇ H ₈ O ₂	124,05	13,57	-	14,17	13,58
Etilsiklopentenolon (3-etil-2-hidroksi-2-siklopentan-1-on)	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,07	14,99	-	-	15,16
2,5-ksenol	C ₈ H ₁₀ O	122,07	16,46	-	17,27	16,55
4-metilfenol (m-kresol)	C ₇ H ₈ O	108,06	-	17,25	-	-
3,5 dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	122,07	17,44	-	-	-

Çizelge 8.17. (Devam) Farklı biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

4-etilfenol	C ₈ H ₁₀ O	122,07	-	-	18,19	-
2-metoksi 4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,07	18,27	-	18,94	18,35
1,2-benzendiol	C ₆ H ₆ O ₂	110,04	19,4	-	-	19,7
Benzilsiyanür	C ₈ H ₇ N	117,06	-	20,41	-	-
4-vinilfenol	C ₈ H ₈ O	120,06	-	-	20,71	-
2,6-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	122,07	-	21,40-21,98	-	-
4-etil-2-metoksifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,08	22,02	-	22,85	22,12
2-metoksi-5-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150,07	23,53	-	24,43	23,65
Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,08	25,35	-	-	25,41
Dimetoksifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,06	-	-	26,11	-
2-metoksi-4-propilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,10	25,75-32,54	-	-	25,80-32,7
Vanilin	C ₈ H ₈ O ₃	152,05	-	-	-	27,40
3-Fenilpropiyonitril	C ₉ H ₉ N	131,07	-	27,05	-	-
İzoegenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,08	27,45 29,27	-	30,09	27,52 29,36
1H-indol	C ₈ H ₇ N	117,06	-	30,69	-	-
1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)etanon	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,06	-	-	-	30,89
Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204,19	31,17	-	-	-
4-hidroksi-3-metoksimetil ester-benzoik asit	C ₉ H ₁₀ O ₄	182,06	-	-	-	32,02
2,3,5-trimetoksitoluen	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182,09	-	-	33,24	-

Çizelge 8.17. (Devam) Farklı biyokütellerden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Trimetilnaftalin	C ₁₃ H ₁₄	170,11	34,14	-	-	-
3-metil-1H-indol	C ₉ H ₉ N	131,07	-	36,28	-	-
4-hidroksi-3-metoksibenzen asetik asit	C ₉ H ₁₀ O ₄	182,06	36,99	-	-	-
2,6-dimetoksi-4-(2- propenil)fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194,09	-	-	39,76	-
Hegzadekanoik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,24	-	-	48,76	47,95
Dimetilfeanantren	C ₁₆ H ₁₄	206,11	49,55	-	-	-
Oktadekanoik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,26	-	-	-	53,26
1-metil-7-(1-metiletil)- fenantren	C ₁₈ H ₁₈	234,14	54,63	-	-	-
Dihidrostilbene	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	274,12	-	-	-	58,01
Hegzadekannitril	C ₁₆ H ₃₁ N	237,25	-	64,58	-	-
2-fenil-3-(4-metoksifenil)inden	C ₂₂ H ₁₈ O	298,14	-	-	-	66,96
3,5 dimetoksifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,06	-	61,78	-	-
2-fenil-3-(4-metoksifenil)inden	C ₂₂ H ₁₈ O	298,14	66,8	-	-	-
Aplysterilasetat	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	456,40	-	-	76,89	75,91
Hegzadekanamit	C ₁₆ H ₃₃ NO	255,26	-	77,47	-	-

8.3.3. Piroiliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Tüm hammaddelerden sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen sıvı ürünlere uygulanan sütun kromatografisi ile alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonların verimi belirlenmiştir (Çizelge 8.18).

Çam kozalağı için pentanda çözünen kısım % 54, çözünmeyen kısım (asfaltenler) ise % 46 olarak bulunmuştur. Ardından pentanda çözünenler silikajel ile hazırlanan kolona yüklenmiş ve alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlara ayrılmıştır. Sıvı ürünün % 14 oranında alifatik fraksiyon içerdiği görülmüştür.

Soya küspesinden elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi ile sıvı ürünün % 17 alifatik, % 34 aromatik ve % 49 polar fraksiyon içerdiği görülmüştür.

Mısır sapının pirolizinden elde edilen sıvı ürün için pentanda çözünen kısım % 58, çözünmeyen kısım ise % 42 olarak bulunmuştur. Sütun kromatografisi sonrasında sıvı ürünün % 19 alifatik, % 37 aromatik ve % 44 polar fraksiyon içerdiği görülmüştür.

Yer fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürünün ise % 56 oranında asfalten, % 22 alifatik, % 31 aromatik ve % 47 polar bileşikler içerdiği yapılan sütun kromatografisi ile belirlenmiştir.

Çizelge 8.18. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları (% ağırlıkça)

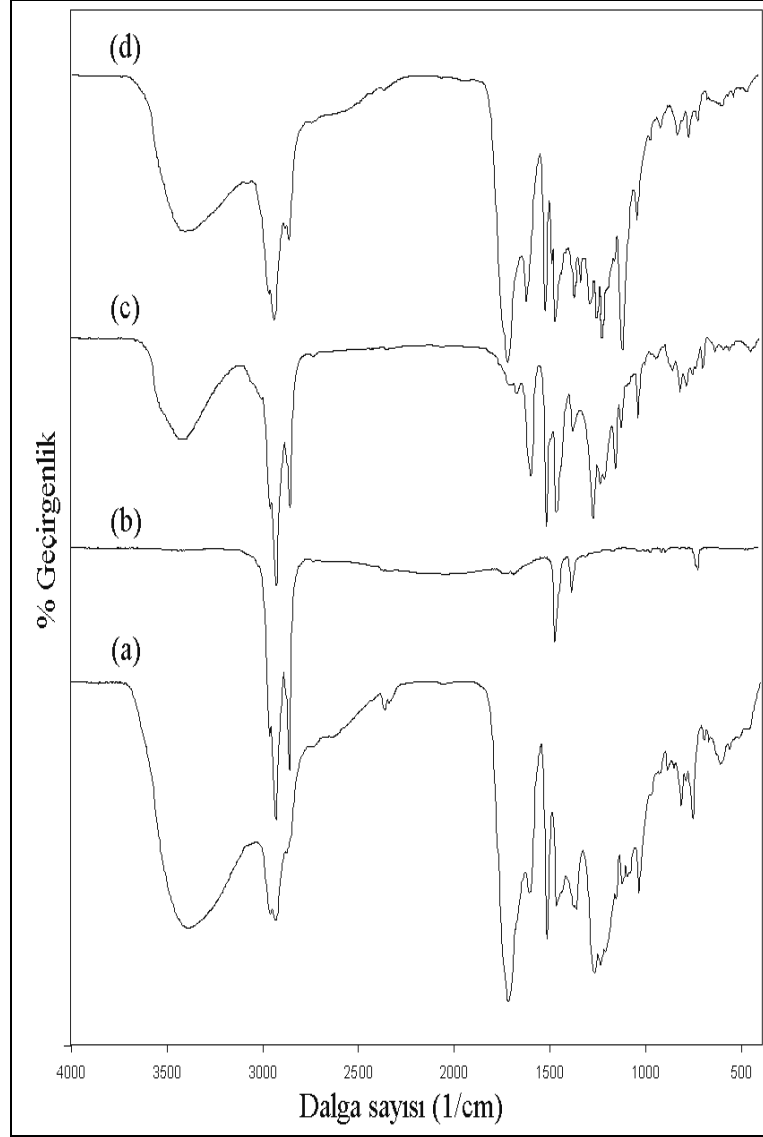
Sıvı ürün	n-pentanda çözünmeyenler	n-pentanda çözünenlerin dağılımı		
	Asfaltenler	Alifatikler	Aromatikler	Polarlar
Çam kozalağı	46	14	35	51
Soya küspesi	43	17	34	49
Mısır sapı	48	19	37	44
Yer fıstığı kabuğu	56	22	31	47

8.3.4. Piroliz sıvı ürününün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

Sıvı ürünler ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.21 - 24'de verilmiştir. Çizelge 8.19 - 22'de yine sıvı ürünler ve alt fraksiyonları için fonksiyonel gruplar verilmiştir.

Tüm hammaddelerden elde edilen sıvı ürünlere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, sıvı ürünlerde ve aromatik ve polar alt fraksiyonlarda 3200-3000 1/cm dalga boyu civarında merkezlenen yayvan $\nu(\text{O-H})$ gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını gösterir. 3000-2800 1/cm arasında görülen gerilim titreşimleri alifatik hidrojenlere (C-H) aittir. 1650-1750 1/cm arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığına işaret eder. Alkenlerin varlığı ise 1550-1650 1/cm ve 875-950 1/cm civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılabilir (Gonzales ve ark. 2005; Li ve ark. 2007; Özbay ve ark. 2001; Pütün ve ark. 2005).

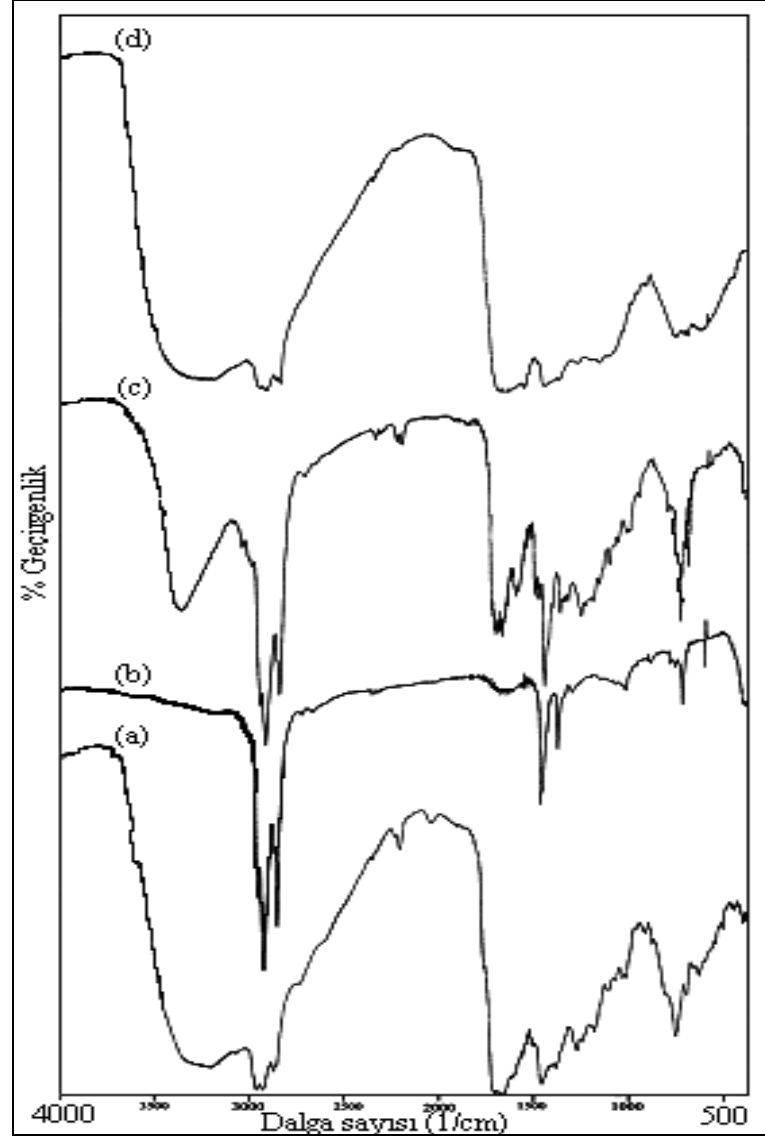
Alifatik alt fraksiyonlar sıvı ürünün oksijenli bileşikler içermeyen, standart dizele benzer özellik gösteren kısımlarıdır (Pütün ve ark., 2002). FT-IR spektrumlarından da bunu görmek mümkündür. Diğer fraksiyonlarda 3400-3200 1/cm arasında görülen yayvan piklere alifatik fraksiyonlarda rastlanmamaktadır. Benzer şekilde ketonlar, aldehitler esterler ve karboksilik asitlerin varlığına işaret eden 1600-1500 1/cm arasında görülen pikler de alifatik alt fraksiyonların spektrumlarında bulunmamaktadır. EK-2'de standart dizele ait FT-IR spektrumu verilmiştir, bununla karşılaştırıldığında içerdiği fonksiyonel gruplar ile alifatik alt fraksiyonların standart dizele benzerlik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 8.21. Çam kozalağı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon

Çizelge 8.19. Çam kozalağı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

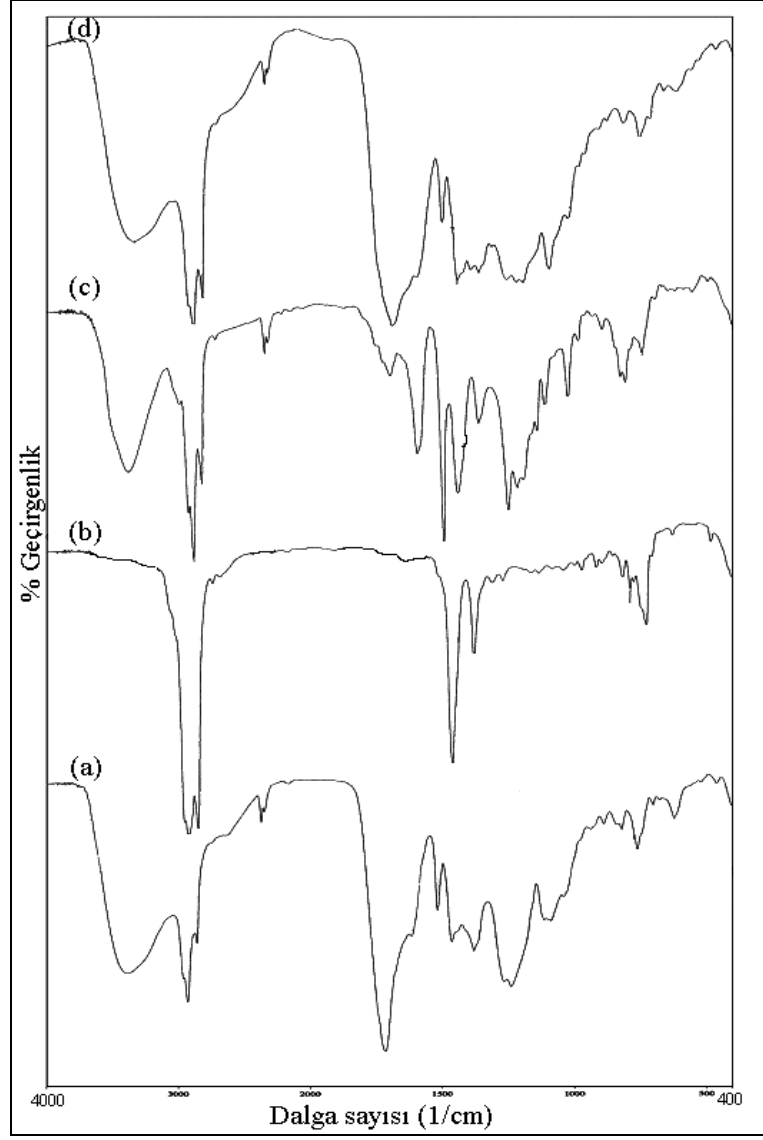
Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3393	-	3407	3346
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetric C-H titreşimleri (v _{as})	2965-2885	2963, 2935	2965	2964	2966
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (v _s)	2885-2845	2872	2874	2875	2873
Alken gerilim titreşim bandı v(C=C)	1700-1400	1607	-	1596	1609
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1717	-	1713	1708
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1466	1463	1465	1470
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme (δs) titreşim bandı	1389-1374	1366	1363	1368	1372
C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1268, 1238	-	1265	1257, 1236
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1176, 1125	-	1035	1121, 1035



Şekil 8.22. Soya küspesi sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon

Çizelge 8.20. Soya küspesi sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

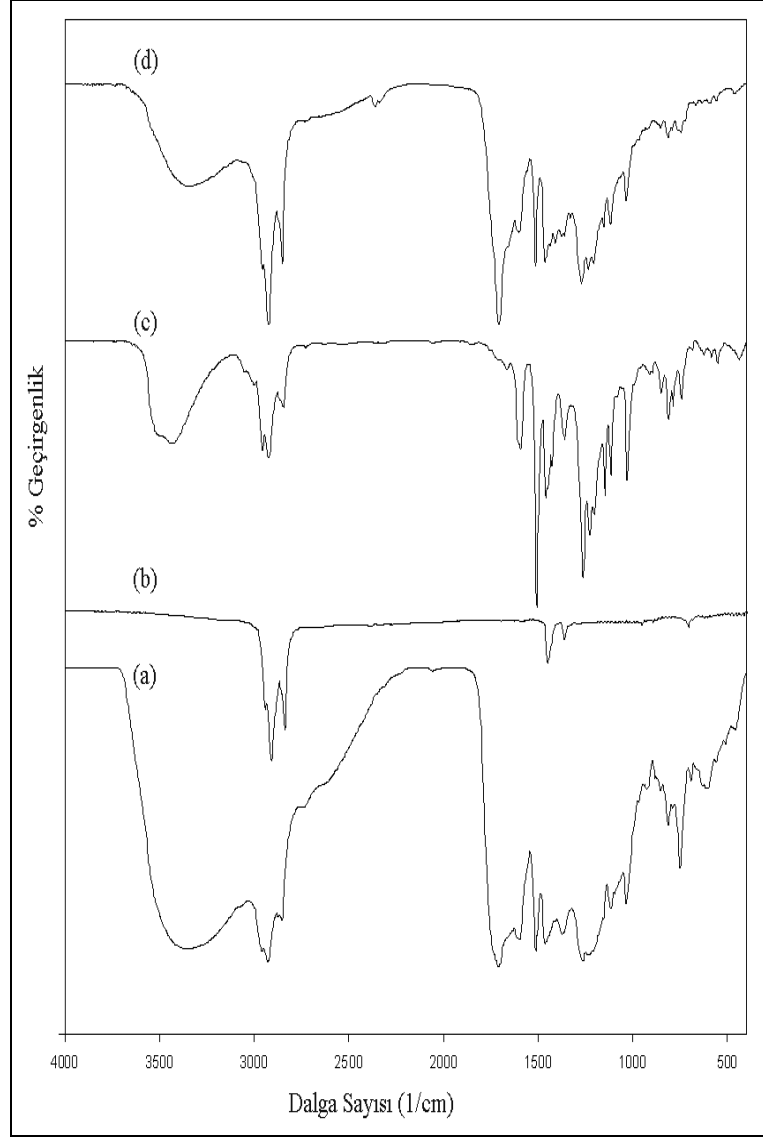
Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3283	-	3422	3450
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetric C-H titreşimleri (v _{as})	2955-2885	2927	2923	2925	2924
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetric C-H titreşimleri (v _s)	2885-2845	2862	2864	2863	2868
Alken gerilim titreşim bandı v(C=C)	1700-1400	1612	-	1610	1608
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1713	-	1706	1710
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1472	1462	1458	1460
Alifatik CH ₃ gruplarının simetric C-H bükülme (δs) titreşim bandı	1389-1374	1375	1377	1376	1370
C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1252	-	1267	1268
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1063	-	1132	1122



Şekil 8.23. Mısır sapı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon

Çizelge 8.21. Mısır sapı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3383	-	3422	3450
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetric C-H titreşimleri (v _{as})	2955-2885	2927	2923	2925	2924
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (v _s)	2885-2845	2854	2854	2853	2858
Alken gerilim titreşim bandı v(C=C)	1700-1400	1602 1524	-	1610 1515	1608 1514
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1715	-	1706	1710
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1461	1462	1458	1460
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme (δs) titreşim bandı	1389-1374	1379	1377	1376	1380
C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1238	-	1269	1267
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1083	-	1122 1038	1112 1040



Şekil 8.24. Yer fıstığı kabuğu sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları; (a) sıvı ürün, (b) alifatik alt fraksiyon, (c) aromatik alt fraksiyon, (d) polar alt fraksiyon

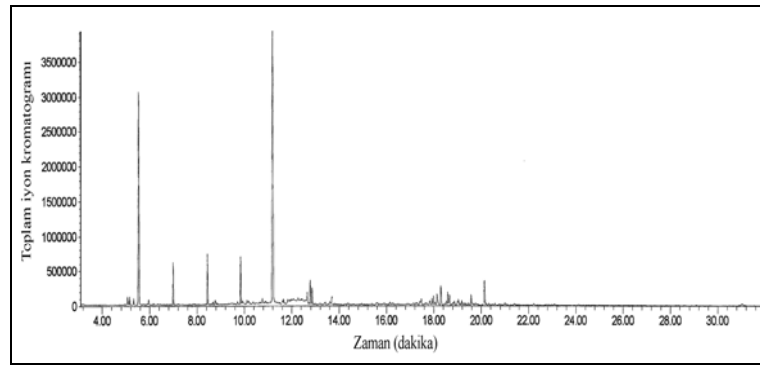
Çizelge 8.22. Yer fıstığı kabuğu sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3352	-	3437	3340
Aromatik C-H titreşimleri	3095-3016	-	-		
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (v _{as})	2955-2885	2961 2929	2952 2923	2962 2930	2959 2924
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (v _s)	2885-2845	2856	2853	2851	2853
Alken gerilim titreşim bandı v(C=C)	1700-1400	1598	-	1599 1515 1430	1603 1516 1412
Ketonun karbonil titreşim bandı	1715-1680	1714	-	-	1708
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1464	1463	1464	1464
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme (δs) titreşim bandı	1389-1374	1366	1372	1366	1360
C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1264	-	1270 1234	1273 1236
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1112 1032	-	1152 1123 1035	1154 1121 1035

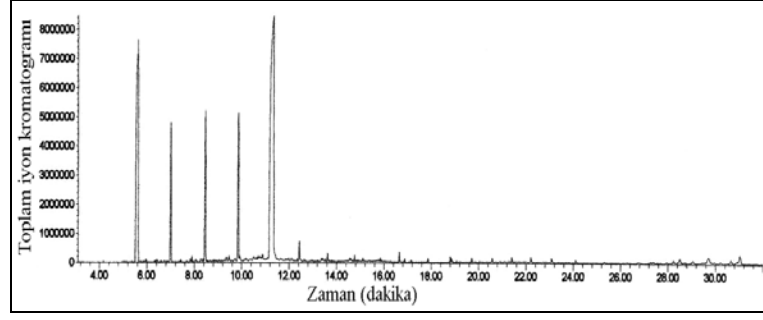
8.3.5. Piroliz sıvı ürünleri alifatik alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları

Çam kozalağı alifatik alt fraksiyonu GC-MS kromatogramı Şekil 8.25’de verilmiştir. Alifatik alt fraksiyon olması nedeniyle alkan ve alkenlerden oluştuğu ve görülen şiddetli piklerin 10 ile 14 karbonlu düz zincirli alkanlar olduğu belirlenmiştir. C₁₅ sonrası alkan ve alkenler çam kozalağı alifatik fraksiyonunda yer almamaktadır.

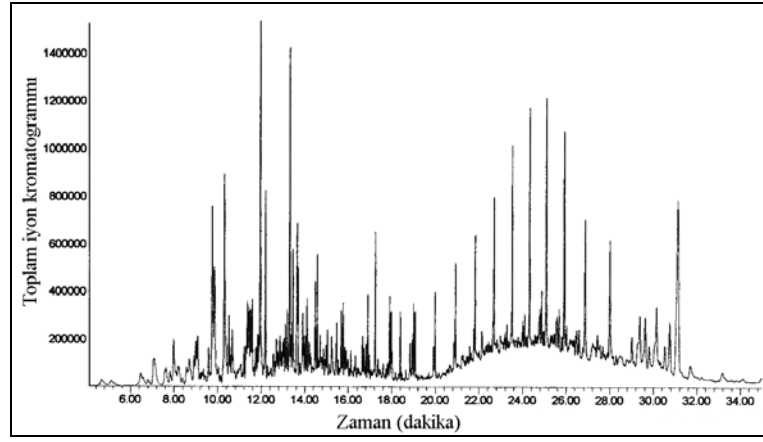
Soya küspesi, mısır sapı ve yer fıstığı kabuğu alifatik alt fraksiyonlarında düz zincirli alkan ve alkenlerin C₁₀-C₂₉ arasında dizildikleri toplam iyon kromatogramından görülmektedir. EK-3’te verilen standart dizele ait kromatogram ile karşılaştırıldığında düz zincirli alkan ve alken dizilimlerinin benzer olduğu görülmektedir. Mısır sapı alifatik alt fraksiyonunda en şiddetli pikler C₁₄-C₁₅’e ait olup, C₁₉-C₂₉ arasında da alkan ve alken dağılımı devam etmektedir. Benzer durum yer fıstığı kabuğu alifatik fraksiyonu için de geçerlidir. Ancak yer fıstığı kabuğunda uzun zincirli alkan ve alkenlerin pik alanları 14-16 karbondan oluşan zincirlere göre daha fazladır.



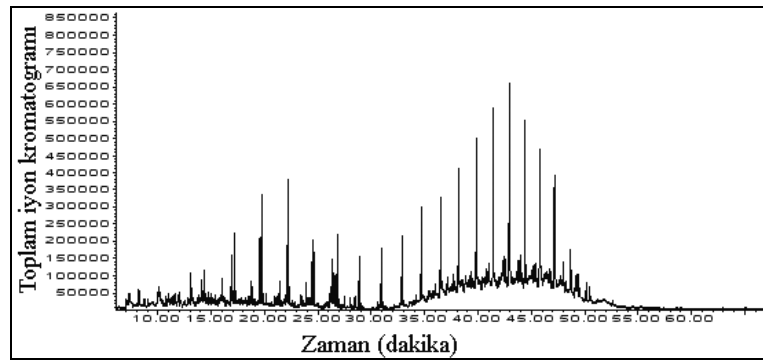
Şekil 8.25. Çam kozalağı sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı



Şekil 8.26. Soya küspesi sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı



Şekil 8.27. Mısır sapından elde edilen sıvı ürünün alifatik alt fraksiyonuna ait GC-MS kromatogramı



Şekil 8.28. Yer fıstığı kabuğu sıvı ürün alifatik alt fraksiyonu GC/MS kromatogramı

8.4. Piroliz İşlemlerinden Elde Edilen Katı Ürünlerin İncelenmesi

Çizelge 8.23 ve 8.24’de dört biyokütlenin sabit yataklı reaktörde pirolizinden elde edilen katı ürünlerin ön ve elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Çam kozalağından elde edilen katı ürünün % 1,2 nem, % 4,7 kül, % 6,7 uçucu madde içerdiği saptanmış, pH’ı 9,8 olarak ölçülmüştür. Yığın yoğunluğu 60,4 kg/m³ olan katı ürünün karbon içeriği oldukça yüksektir ve bu nedenle hesaplanan üst ısıl değerinin yüksek kalitede bir katı yakıtla eşdeğer olduğu görülmüştür.

Soya küspesinden elde edilen katı ürünün yığın yoğunluğu 266 kg/m³, pH değeri 9,4 olarak bulunmuştur. Azot içeriği yüksek olan soya küspesinden elde edilen katı ürününün de yüksek azot içeriğine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 8.24).

Mısır sapının pirolizi ile elde edilen katı ürün % 30,3 değeri ile ürünler içerisinde en yüksek kül miktarına sahiptir. Kül içeriğinin bu denli yüksek olması katı yakıt olarak değerlendirildiğinde istenmeyen bir durumdur. Mısır sapı katı ürünü için belirlenen yığın yoğunluğu 53,6 kg/m³, pH’ı 9,8’dir.

Yer fıstığı kabuğundan elde edilen katı ürünün yığın yoğunluğu 148 kg/m³ olup pH değeri 9,5 olarak ölçülmüştür.

Katı ürünler içerisinde üst ısıl değerleri yüksek, kül miktarları düşük olan çam kozalağı ve yer fıstığı kabuğu doğrudan yakıt olarak kullanıma uygundur. Ancak karbon içeriklerinin yüksekliği bu katı ürünlerin aktif karbon olarak değerlendirebileceğini de göstermektedir.

Çizelge 8.23. Farklı biyokütlerden elde edilen katı ürünlerin ön analizleri

Bileşen (% ağırlıkça)	Çam kozalağı katı ürünü	Soya küspesi katı ürünü	Mısır sapı katı ürünü	Yer fıstığı kabuğu katı ürünü
Nem	1,2	1,5	1,7	1,9
Uçucu madde	6,7	10,1	8,9	8,1
Kül	4,7	16,8	30,3	7,8
Sabit karbon	87,4	71,6	59,1	82,2

Çizelge 8.24. Farklı biyokütlelerden elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri, üst ısıl değerleri ve molar gösterimleri

Katı ürün	Çam kozalağı	Soya küspesi	Mısır sapı	Yer fıstığı kabuğu
C*	95,16	83,95	94,97	93,61
H*	2,63	1,48	1,72	1,99
N*	1,61	8,32	1,81	1,05
O**	0,60	6,25	1,5	3,35
Üst ısıl değer (MJ/kg)	33,37	27,38	34,33	33,92
Molar gösterimi	CH _{0,329} N _{0,014} O _{0,005}	CH _{0,210} N _{0,085} O _{0,056}	CH _{0,215} N _{0,016} O _{0,012}	CH _{0,253} N _{0,010} O _{0,027}

*Ağırlıkça yüzdeler kuru külsüz temel

**Farktan hesaplanmıştır.

Literatürde biyokütleden piroliz yöntemi ile elde edilmiş katı ürünlerin incelenmesine ilişkin çalışmalara rastlamak mümkündür. Lua ve ark. (2004) antep fıstığı kabuklarının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen katı ürünleri incelemişler ve 500°C'yi katı ürün için en uygun sıcaklık olarak belirlemişlerdir. 250-1000°C arasında yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla katı ürünün içerdiği kül ve sabit karbon miktarlarının arttığı, uçucu madde miktarının azaldığı saptanmıştır.

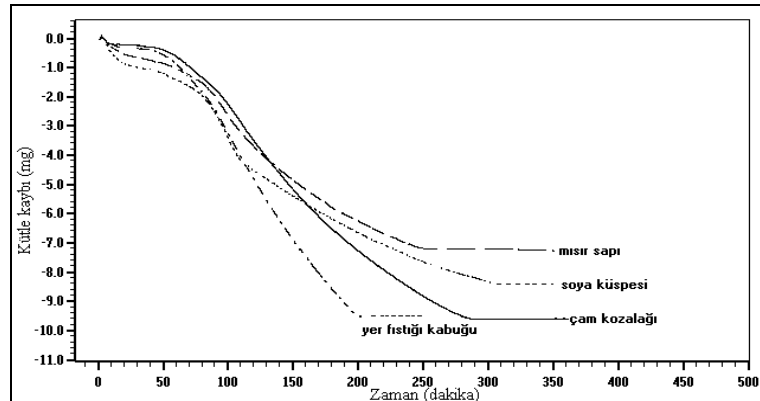
8.4.1. Katı ürünlerin TG analizleri

Şekil 8.29'da farklı biyokütlelerin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin ısıl bozunmaları verilmiştir. Çam kozalağından elde edilen katı ürünün azot ortamındaki ısıl bozunması sonucunda toplam kütle kaybı % 90,2 olarak belirlenmiş, soya küspesinde ise bu değer % 83,8 olmuştur. Mısır sapının pirolizinden elde edilen katı ürününün toplam kütle kaybı % 76,6 iken, yer fıstığı kabuğundan elde edilen katı ürününün toplam kütle kaybı % 91,5 olmuştur. Isıl bozunma sonucu bozunmadan geriye kalan katının büyük kısmını kül, geri kalan kısmını ise bozunmayan karbon oluşturmaktadır. Mısır sapı ve soya küspesi katı ürünlerinin TGA eğrisi kül içeriklerinin yüksekliğini desteklemektedir. 100-150°C

arasında görülen kütle kaybı ürünlerin içerdiği nemin giderilmesini gösterir. Tüm katı ürünler için bu değerin % 1-3 arasında olduğu görülmektedir.

Katı ürünlerin reaktivitesi kütle kaybı hızını ifade eder ve katı ürünler için karakteristik bir özelliktir. Özellikle gazlaştırma ünitelerinde kullanılacak olan katı yakıtların reaktivitelerinin bilinmesi tasarım açısından oldukça önemlidir (Sima-Ella ve ark. 2005). Kömürün ve kok kömürlerinin reaktivitelerine literatürde rastlamak mümkündür (Puente ve ark. 2000). Piroliz sonrasında elde edilen katı ürünlerin reaktivitelerinin hesaplanması, katı yakıt olarak kullanılmaları durumunda yararlı olacaktır.

Çizelge 8.25’de Eşitlik 7.16’dan yararlanılarak hesaplanan reaktivite değerleri verilmiştir. Mısır sapı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen katı ürünlerin hesaplanan reaktivite değerleri birbirine çok yakındır. Çam kozalağından elde edilen katı ürünün reaktivitesi diğer katı ürünlerden yüksek, soya küspesinin reaktivitesi ise katı ürünler içinde en düşük değerdedir. Shim ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada iki farklı biyokütleden elde edilen katı ürünlerin farklı sıcaklıklardaki reaktiviteleri belirlenmiştir. Sıcaklığın reaktivite üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. 500 °C’de her iki örnek için 0,4 g/g.dakika sonucuna ulaşılmıştır. Farklı kömürler ve katı ürünler için yapılan çalışmalarda reaktivitede en etkili parametrenin hammaddenin içerdiği anorganikler olduğu saptanmıştır (Cetin ve ark. 2004; Puente ve ark. 2000; Shim ve ark. 2004; Zanzi ve ark. 2002). Bu çalışmada da soya küspesinin içerdiği anorganiklerin XRD spektrumunda (Şekil 8.14.b) diğer hammaddelerden daha değişik pikler vermesi reaktivitesinde görülen farkı oluşturmuştur.



Şekil 8.29. Farklı biyokütlerin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin TG eğrileri

Çizelge 8.25. Farklı biyokütlelerden elde edilen katı ürünlerin reaktiviteleri ve toplam kütle kayıpları

Katı ürün	Reaktivite (mg mg ⁻¹ dakika ⁻¹)	Toplam kütle kaybı (%)
Çam kozalağı	0,248	99,2
Soya küspesi	0,181	77,8
Mısır sapı	0,219	74,9
Yer fıstığı kabuğu	0,218	93,4

8.4.2. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları

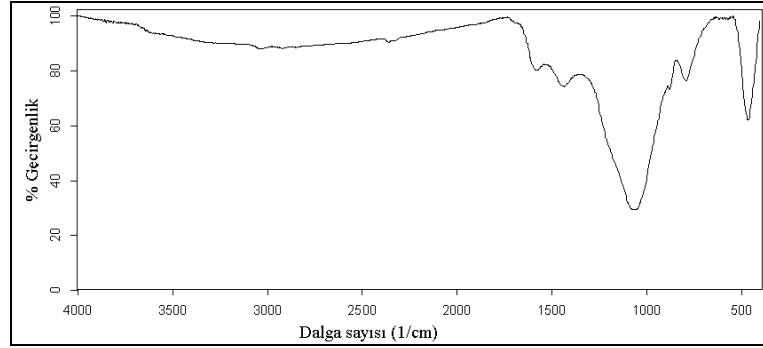
Hammaddelere 550°C’de (azot ortamında) uygulanan piroliz işleminden elde edilen katı ürünlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları alınmıştır (Şekil 8.30 -8.33).

Katı ürünlerin FT-IR spektrumları, hammaddelerin FT-IR spektrumları (Şekil 8.6 - 8.9) ile karşılaştırıldığında katı ürünlerin fonksiyonel gruplarında değişimler olduğu görülmektedir. 3400-3300 1/cm arasında görülen O-H titreşim bandına katı ürünlerde rastlanmamaktadır. Piroliz ile birlikte hammaddede bulunan oksijenin uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur (El-Hendawy 2006). Sharma ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada ligninin farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumlarını incelemişler ve piroliz sıcaklığının 250 °C’den 550 °C’ye arttırılmasıyla O-H titreşim bandının azaldığını göstermişlerdir. Bu azalmanın nedenini hammaddede bulunan fenolik veya alkolik grupların piroliz sırasında yok olmasına bağlamışlardır.

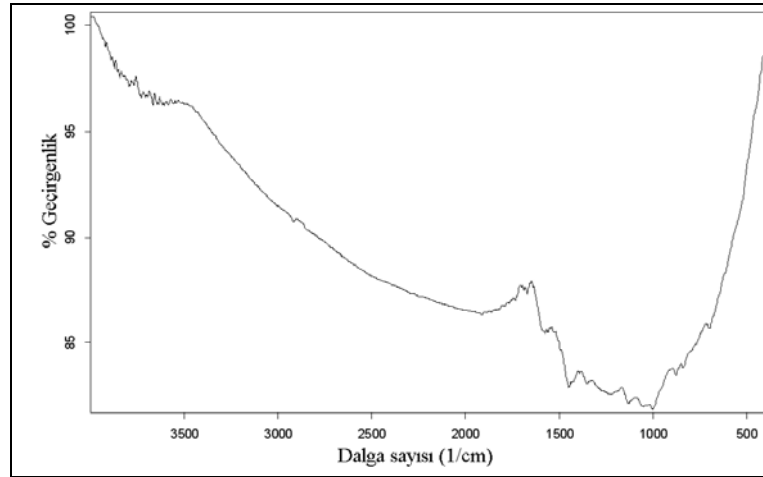
Şekil 8.30’da çam kozalağından elde edilen katı ürünün spektrumu incelendiğinde 1584 1/cm de görülen pikin C-C doymamış bağ esnemelerinden aromatik C=C titreşimlerine ait olduğu; 1433 1/cm’de benzer şiddette yer alan pikin ise C-H eğilme titreşimlerinden -CH₃’e ait olduğu söylenebilir. Spektrumda görülen en şiddetli pikin (1067 1/cm) düz zincirli veya halkalı yapıda Si-O-Si tek bağ titreşimleri, aromatik titreşimleri ve C-O esneme titreşimlerinin çakışmasıyla

oluşmuş olduğu, 900-700 1/cm arasında görülen piklerin ise aromatik yapılarda bulunan düzlem dışı C-H bükülme bandına ait olduğu söylenebilir.

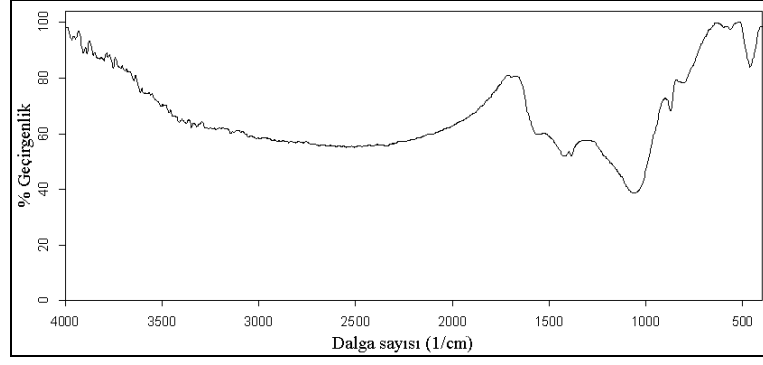
Mısır sapı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları da (Şekil 8.32 ve 8.33) çam kozalağından elde edilen katı ürün ile benzerlik göstermektedir. Aynı oluşumlar ve fonksiyonel gruplar bu katı ürünler için de geçerlidir. Soya küspesinden elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumu diğerleriyle karşılaştırıldığında daha sade bir görünümündedir. Çok zayıf da olsa 1558 ve 1456 1/cm'de diğer katı ürünlerde görülen piklerin burada da yer aldığı Şekil 8.31'den görülebilir.



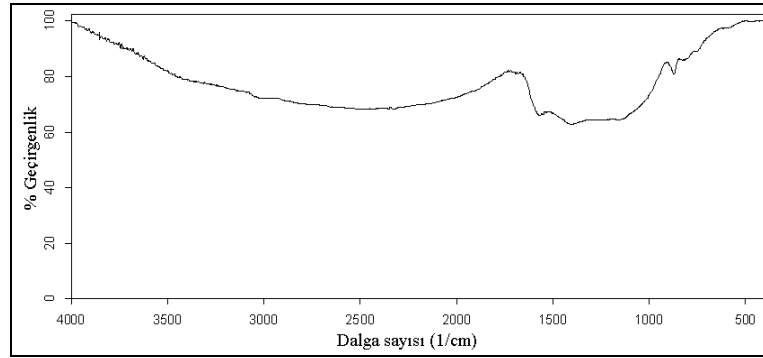
Şekil 8.30. Çam kozalağı katı ürün FT-IR spektrumu



Şekil 8.31. Soya küspesi katı ürün FT-IR spektrumu



Şekil 8.32. Mısır sapı katı ürün FT-IR spektrumu



Şekil 8.33. Yer fıstığı kabuğu katı ürün FT-IR spektrumu

8.4.3. Katı ürünlerin yüzey alanları

Piroliz işlemi sonrasında elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları çok noktalı yapılan analizler sonucunda BET eşitliğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Hammaddelerin yüzey alanlarının $0,5 - 2 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu düşünülürse piroliz ile birlikte uçucuların uzaklaştırılması ile daha gözenekli ve geniş yüzey alanlarına sahip katı ürünler elde edildiği söylenebilir. Çizelge 8.26'da tüm katı ürünler için hesaplanan yüzey alanları verilmiştir. Burada en çok dikkat çeken değerler çam kozalağı ve yer fıstığı kabuğuna ait olanlardır. $200 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına piroliz ile ulaşabilmek oldukça iyi bir sonuçtur, ancak aktif karbon olarak kullanmak için yeterli değildir. Soya küspesi ve mısır sapının ise yüzey alanları sırasıyla yaklaşık 2 ve $12 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Bu katı ürünlerin yüzey alanları esas alındığında aktif karbon olarak kullanılmaları imkansızdır.

Çizelge 8.26. Farklı hammaddelerden elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları

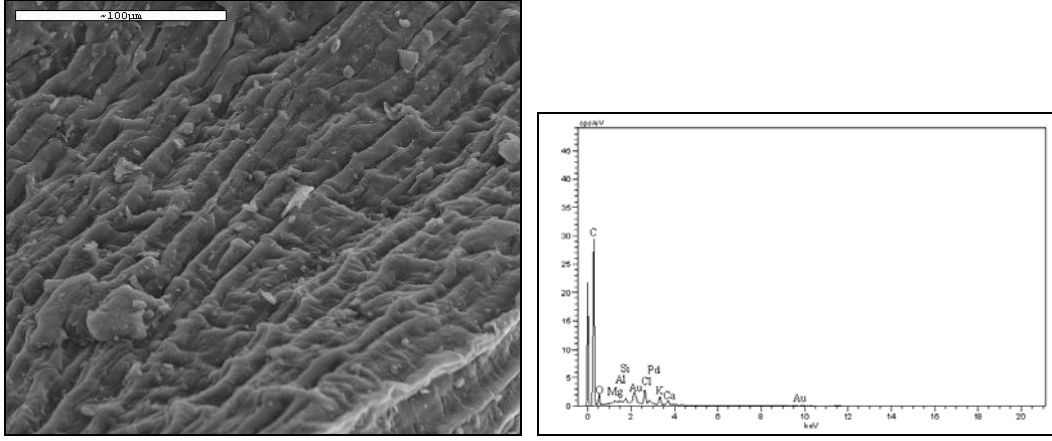
	Katı ürünler			
	Çam kozalağı	Soya küspesi	Mısır sapı	Yer fıstığı kabuğu
S_{BET} (m²/g)	208	2,1	11,8	211

8.4.4. Katı ürünlerin SEM görüntüleri ve EDX analizleri

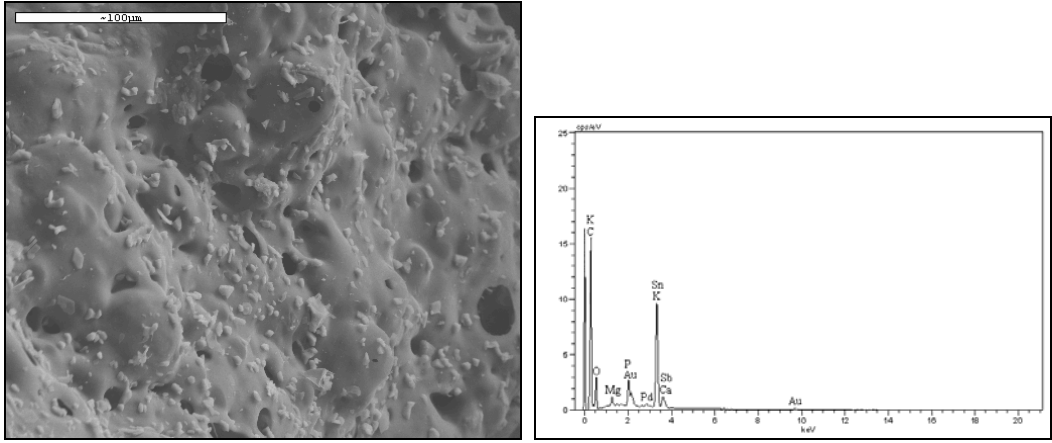
Hammaddelerin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin yüzeyi hakkında fikir edinmek, ısıtıl işlem sonrasında yüzeyde meydana gelen değişimleri gözlemlemek amacıyla katı ürünlerin SEM fotoğrafları alınmıştır (Şekil 8.34 – 8.37).

Çam kozalağından elde edilen katı ürünün SEM görüntüsüne bakıldığında (Şekil 8.34) hammaddeden çok da farklı olmayan bir morfolojisi olduğu söylenebilir. Hammaddede görülen kanallar (Şekil 8.10) ısıtıl işlem sonrasında katı üründe hâlâ yer almaktadır. Katı ürünün yüzey alanının hammaddeye göre oldukça yüksek olması yüzeydeki girinti ve çıkıntıların daha da belirginleştiğini gösterir. Şekil 8.35’de verilen soya küspesine ait SEM görüntüsü soya küspesi (Şekil 8.11) ile karşılaştırıldığında piroliz ile beraber az sayıda gözeneklerin oluştuğu, küçük gözeneklerin yanı sıra yüzeyde çıkıntıların da yer aldığı görülebilir. Mısır sapının pirolizinden elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde 550 °C’de uygulanan pirolizin mısır sapı yüzeyinde büyük değişime yol açmadığı söylenebilir (Şekil 8.36). Yer fıstığı kabuğu hammadde olarak diğerlerine göre daha gözenekli bir yapıya sahiptir (Şekil 8.12). Isıtıl işlem sonrasında gözenek yapısını koruması kaçınılmazdır. Katı ürünler içerisinde en gözenekli yapıya sahiptir. Bunu yüzey alanı da desteklemektedir.

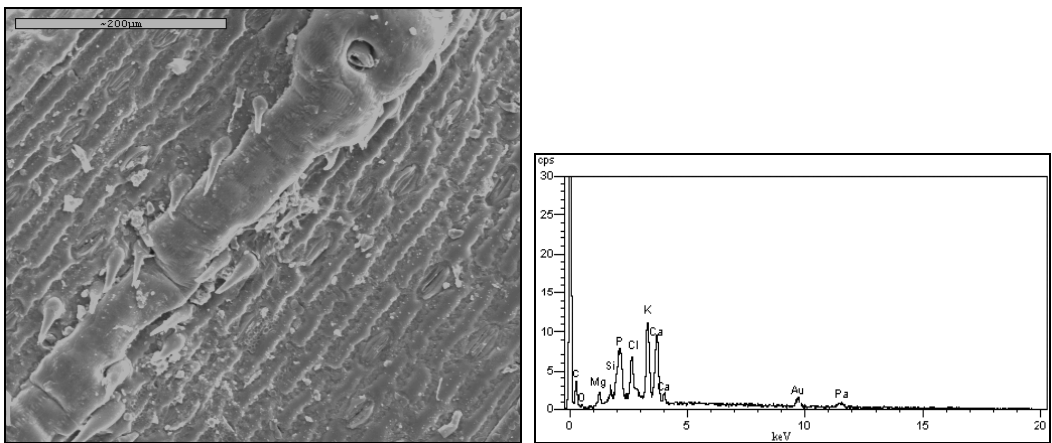
EDX analizleri incelendiğinde katı ürünlerde de hammaddelerin içerdiği elementlerin bulunduğu görülebilir. Kantitatif analiz uygulamak çok doğru olmamakla birlikte hammaddelerle (Şekil 8.9 – 8.12) karşılaştırıldığında karbona ait pikin tüm katı ürünlerde daha şiddetli olduğu görülebilir. Karbondan başka dikkat çeken elementler kalsiyum, magnezyum, oksijen, alüminyum, potasyum, klor ve silisyumdur. Bu sonuçlar hammadde külleri için uygulanan XRD ile de uyum içindedir.



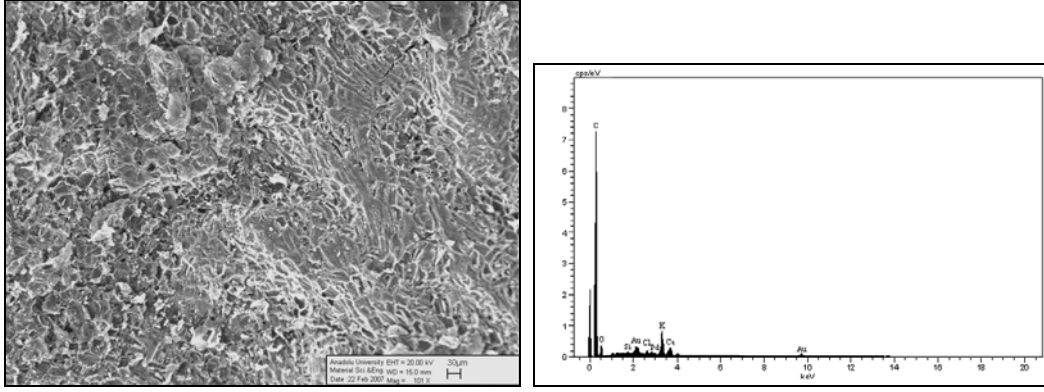
Şekil 8.34. Çam kozalağı katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.35. Soya küspesi katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.36. Mısır sapı katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.37. Yer fıstığı kabuğu katı ürünü SEM görüntüsü ve EDX analizi

8.5. Piroliz Katı Ürününün Fiziksel Aktivasyonu

Dört farklı biyokütleden elde edilen katı ürünlerin aktif karbon olarak değerlendirilmesi amacıyla katı ürünlere üç farklı sıcaklıkta su buharı ve karbondioksit ortamlarında aktivasyon uygulanmıştır.

Çam kozalağına uygulanan aktivasyon işlemleri sonrasında farklı miktarlarda ve özelliklerde aktif karbon elde edilmiştir. Katı ürün dönüşüm yüzdesi % 75,6 olarak hesaplanmıştır. 600, 700, 800 °C sıcaklıklarda uygulanan aktivasyon işlemlerinde hesaplanan yanma yüzdeleri Çizelge 8.27’de verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi aktivasyon sıcaklığının artmasıyla oluşan aktif karbon miktarı azalmış, dolayısıyla yanma yüzdelerinde büyük bir artış meydana gelmiştir. Düşük sıcaklıklarda daha yüksek miktarda ürün elde edilmesine rağmen daha sonraki çalışmalar yüksek sıcaklık aktif karbonlarının daha değerli olduğunu göstermiştir.

Soya küspesi için dönüşüm yüzdesi 74,6 olarak hesaplanmıştır. Üç farklı sıcaklıkta ve iki farklı ortamda uygulanan aktivasyon işlemleri sonrasında farklı miktarlarda ve özelliklerde aktif karbon elde edilmiştir. Her iki ortam için aktif karbon üretiminde kullanılan yanma yüzdeleri Çizelge 8.28’da verilmiştir. Yanma yüzdesinin aktivasyon sıcaklığının artmasıyla % 20’den % 81’e kadar arttığı görülmüştür. Bu da yüksek sıcaklıkların soya küspesinden aktif karbon üretimi için uygun olmadığını göstermiştir.

Mısır sapına uygulanan fiziksel aktivasyon işlemleri sonrasında hesaplanan aktif karbon yanma yüzdeleri Çizelge 8.29’da verilmiştir. Mısır sapı

için katı ürün dönüşüm yüzdesi % 70 olarak hesaplanmıştır. Yanma yüzdesinin aktivasyon sıcaklığının artmasıyla her iki ortam için de arttığı görülmektedir.

Çizelge 8.30'da yer fıstığı kabuğunun fiziksel aktivasyonu için hesaplanan yanma yüzdeleri verilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte görülen yanma yüzdesindeki artışın yer fıstığı kabuğu için de geçerli olduğu görülmüştür.

Tüm biyokütleler için su buharı ortamında hesaplanan yanma yüzdeleri karbondioksit ortamına göre daha fazladır. Bu da su buharının karbondioksitten daha reaktif bir oksitleyici olduğunu göstermiştir.

Çizelge 8.27. Çam kozalağı fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri

Aktivasyon sıcaklığı (°C)		600	700	800
Yanma yüzdesi	Su buharı ortamı	8,5	24,9	67,2
	Karbondioksit ortamı	5,5	16,0	22,2

Çizelge 8.28. Soya küspesi fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri

Aktivasyon sıcaklığı (°C)		600	700	800
Yanma yüzdesi	Su buharı ortamı	20,1	66,2	80,9
	Karbondioksit ortamı	5,1	18,9	39,2

Çizelge 8.29. Mısır sapı fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri

Aktivasyon sıcaklığı (°C)		600	700	800
Yanma yüzdesi	Su buharı ortamı	12,6	39,0	65,0
	Karbondioksit ortamı	5,0	15,0	33,7

Çizelge 8.30. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyonunda yanma yüzdeleri

Aktivasyon sıcaklığı (°C)		600	700	800
Yanma yüzdesi	Su buharı ortamı	15,6	39,0	85,1
	Karbondioksit ortamı	4,36	13,38	29,9

8.5.1. Aktif karbonların özellikleri

Çizelge 8.31 - 8.34'de farklı biyokütlelerin fiziksel aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların ön ve elementel analiz sonuçları ile yığın yoğunlukları ve pH değerleri verilmiştir. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında yapılan deneylerde, aktivasyon sıcaklığı 600 °C'den 800 °C'ye yükseltildiğinde kül miktarı önemli ölçüde artmaktadır, bu da istenmeyen bir durumdur. Tüm aktif karbonların nem içerikleri ihmal edilebilecek düzeydedir.

Çam kozalağı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların karbon içeriği % 90 civarında olup, kül miktarı % 3,6 - 8,6 aralığında değişmektedir. Diğer aktif karbonların kül miktarında gözlenen büyük artış çam kozalağından elde edilen aktif karbonlarda görülmemekte olup, bu değerler ticari aktif karbonlarda istenilen değerlere yakındır.

Çizelge 8.32'de soya küspesi katı ürünün farklı koşullarda aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların ön analiz sonuçları verilmiştir. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonlarda nem içeriğinin düşük değerlerde olmasına rağmen kül miktarının oldukça yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Özellikle aktivasyon sıcaklığı olarak 800 °C seçildiğinde elde edilen aktif karbonun % 92'sinin külden oluştuğu görülmektedir. Soya küspesinden elde edilen aktif karbonların karbon yüzdeleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkların soya küspesinden aktif karbon üretimi için uygun olmadığı görülmektedir.

Mısır sapı katı ürününden farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonlarında da benzer durum söz konusudur (Çizelge 8.33). Aktivasyon sıcaklığı olarak 800 °C seçildiğinde su buharı ortamında elde edilen aktif karbonun % 85'inin külden oluştuğu görülmektedir. Aktif karbonların karbon yüzdeleri sıcaklık arttıkça küleşmenin artmasıyla birlikte azalmaktadır.

Yer fıstığı kabuğu katı ürününden karbondioksit ortamında 700 ve 800°C'de elde edilen aktif karbonlar yüksek karbon içermektedir. Aktif karbonların kül miktarları da mısır sapı ve soya küspesinin kül içeriklerine oranla daha azdır (Çizelge 8.34).

Aktif karbonların pH değerleri anorganik içerikleri ile veya üretimleri sırasında kullanılan kimyasallara göre değişim gösterir. Kullanım alanlarının çoğunda aktif karbonların pH'ı 6-8 arasında, nötral olması beklenir (Ahmedna ve ark. 2000). Tüm aktif karbonların pH değerleri incelendiğinde aktif karbonların bazik yapıda olduğu görülmektedir. Odun ve benzeri kaynaklardan elde edilen aktif karbonlar için bu beklenen bir durumdur. Savova ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada farklı biyokütlelerden su buharı aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların pH'larının 9,6 ile 10,1 arasında değiştiği görülmüştür.

Farklı hammaddelerden fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretiminin incelendiği çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür. Çeltik sapına uygulanan aktivasyon işleminde 800 °C'de 1 saat bekleme süresi ile elde edilen aktif karbonların % 34,2 kül, % 53,8 karbon içerdiği, bekleme süresi 6 saate çıkarıldığında aktif karbonların % 73,3 kül ve % 24,1 karbon içerdiği bulunmuştur (Yun ve ark. 2001). Duran-Valle ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada vişne çekirdeklerinden aktif karbon üretmişler ve hammaddede 0,24 olan kül miktarının üretilen aktif karbonlarda 1,36 - 1,49 arasında değiştiğini göstermişlerdir. Bekleme süresinin su buharı aktivasyonuna etkilerinin araştırıldığı bir başka çalışmada ise ağaç kabuğu atıklarının 850°C'de aktivasyonunda bekleme süresinin arttırılması ile aktif karbonların kül içeriklerinin arttığı görülmüştür (Cao ve ark. 2001).

Çizelge 8.31. Çam kozalağı fiziksel aktivasyonundan elde edilen ürünlerin özellikleri

		Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
		600	700	800	600	700	800
Ön analiz	% nem	0,0	0,2	0,3	1,3	0,9	1,2
	% kül	3,6	4,7	8,6	3,8	5,4	6,8
Elementel analiz (%) (kuru külsüz temel)	C	90,84	94,31	97,48	96,17	96,26	97,84
	H	1,21	1,07	0,55	1,21	0,56	0,36
	N	0,74	0,47	0,44	0,71	0,83	1,20
	O*	7,21	4,15	1,53	1,91	2,35	0,6
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)		169,1	145,7	118,9	176,7	169,7	150,55
pH		8,9	9,2	10,0	8,9	9,3	9,8

* Farktan hesaplanmıştır

Çizelge 8.32. Soya kÜs pesi fiziksel aktivasyonundan elde edilen Ürünlerin özellikleri

		Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
Sıcaklık (°C)		600	700	800	600	700	800
Ön analiz	% nem	1,4	0,6	0,0	0,1	0,7	0,4
	% kül	22,6	46,3	92,1	20,3	22,2	28,7
Elementel analiz (%) (kuru külsüz temel)	C	70,79	46,93	45,43	81,72	70,56	43,70
	H	1,04	2,39	7,29	1,23	0,99	1,50
	N	3,78	2,20	1,68	12,71	19,00	7,14
	O*	24,39	41,52	45,6	4,34	9,45	47,66
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)		324	308	-	362	339	342
pH		8,7	8,9	-	8,9	9,1	-

* Farktan hesaplanmıştır

Çizelge 8.33. Mısır sapı fiziksel aktivasyonundan elde edilen ürünlerin özellikleri

		Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
Sıcaklık (°C)		600	700	800	600	700	800
Ön analiz	% nem	2,9	2,8	0,8	4,5	4,6	6,8
	% kül	34,8	44,6	84,9	30,3	33,9	45,8
Elementel analiz (%) (kuru külsüz temel)	C	94,93	84,56	96,64	91,81	95,82	96,62
	H	1,31	0,61	0,0	1,36	0,97	0,48
	N	1,42	1,35	3,22	1,36	1,56	1,92
	O*	2,34	13,48	0,14	5,47	1,65	0,99
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)		65,2	56,4	51,9	61,3	59,5	44,8
pH		10,2	10,4	10,3	9,8	10,1	10,1

* Farktan hesaplanmıştır

Çizelge 8.34. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyonundan elde edilen ürünlerin özellikleri

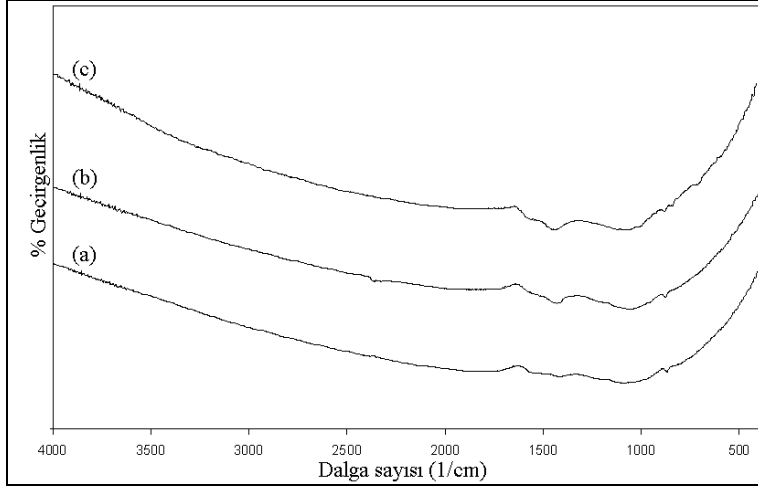
		Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
		600	700	800	600	700	800
Ön analiz	% nem	0,7	0,5	1,1	1,2	0,8	0,9
	% kül	4,3	8,7	15,8	3,9	5,8	7,9
Elementel analiz (%) (kuru külsüz temel)	C	92,68	91,14	94,51	92,00	94,91	98,46
	H	1,43	0,66	0,50	1,28	0,66	0,45
	N	0,96	0,67	0,46	1,11	0,83	0,86
	O*	4,93	7,53	4,53	5,61	3,6	0,23
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)		152	138	120	163	183	140
pH		9,8	10,2	10,3	9,4	9,7	9,8

* Farktan hesaplanmıştır

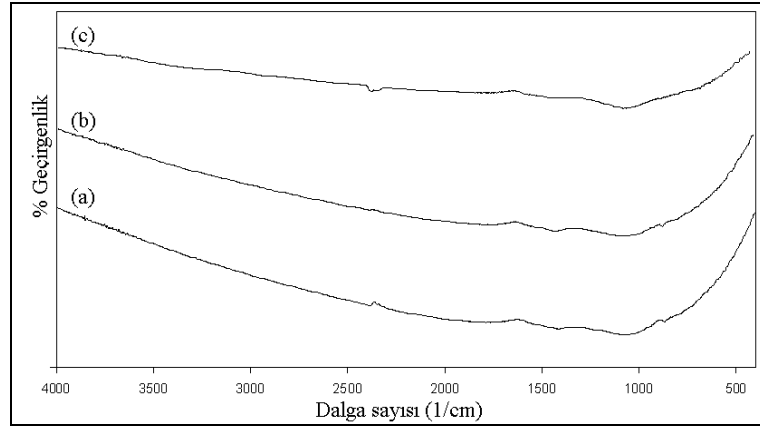
8.5.2. Aktif karbonların FT-IR spektrumları

Aktifleşme sürecinin hammaddelerin yapısında gerçekleştirdiği değişiklikler, hammaddelerin ve aktif karbonların FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında görülmektedir.

Çam kozalağı katı ürününden su buharı ve karbondioksit ortamlarında elde edilen aktif karbonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.38 - 8.39'da verilmiştir. Tüm spektrumlar birbirine benzer olup, Ek-4'de verilen ticari aktif karbon FT-IR spektrumu ile benzer titreşim bantlarına sahip olduğu görülmektedir. Çam kozalağından elde edilen aktif karbonlar en yüksek karbon içerikleri ve en düşük kül+oksijen miktarları ile en az pik veren aktif karbonlar olmaktadır. Karbondioksit ortamında elde edilen aktif karbonlarda 1750 1/cm'de gözlenen yayvan titreşim bandı aromatik C=C'dan kaynaklanmaktadır. 1584 1/cm'de görülen pikin C-C doymamış bağ esnemelerinden aromatik C=C titreşimlerine ait olduğu; 1430 – 1410 1/cm'de tüm aktif karbonlarda yer alan piklerin C-H eğilme titreşimlerinden –CH₃'e ait olduğu söylenebilir. Spektrumlarda 1050 1/cm dalga sayısında görülen yayvan pikin; düz zincirli veya halkalı yapıda Si-O-Si, tek bağ titreşimleri, aromatik titreşimleri ve C-O esneme titreşimlerinin çakışmasıyla oluşmuş olduğu söylenebilir. 900-850 1/cm arasında görülen piklerin ise aromatik yapılarda bulunan düzlem dışı C-H bükülme bandına ait olduğu söylenebilir.

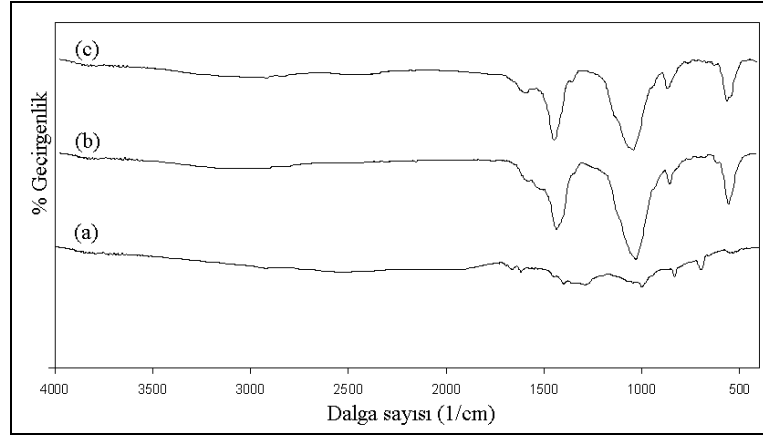


Şekil 8.38. Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C

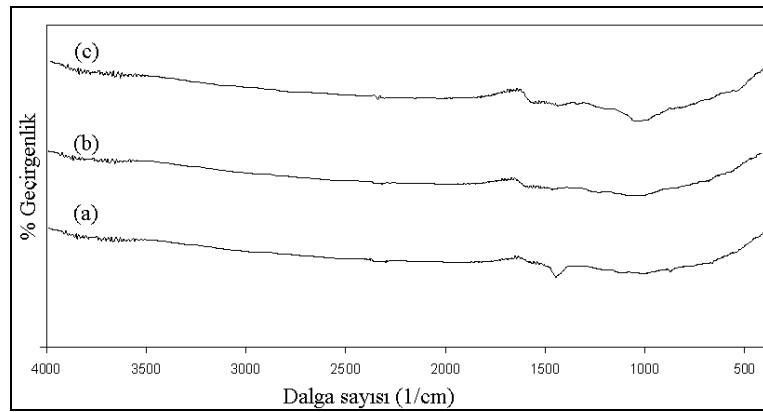


Şekil 8.39. Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C

8.40 ve 8.41’de soya küspesi katı ürününden elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları verilmiştir. Su buharı ortamında elde edilen aktif karbonun kül içeriği ve karbon, hidrojen miktarları göz önünde bulundurulduğunda özellikle yüksek sıcaklıkta elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumunda görülen piklerin külden kaynaklandığı, 1450 – 1400 1/cm’de tüm aktif karbonlarda yer alan şiddetli piklerin C-H eğilme titreşimlerinden $-CH_3$ ’e veya CO_3 ’e ait olduğu söylenebilir. Diğer şiddetli pik ise 1000 – 1050 1/cm arasında görülmektedir ve bu pikler kül içeriği ile birlikte düşünüldüğünde Si-O-Si gerilim bandına ait olmaktadır.

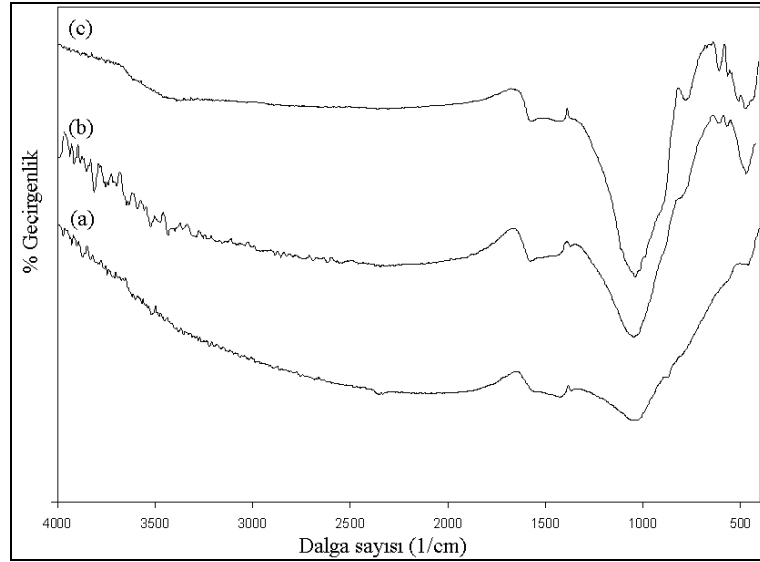


Şekil 8.40. Soya küspesi fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C

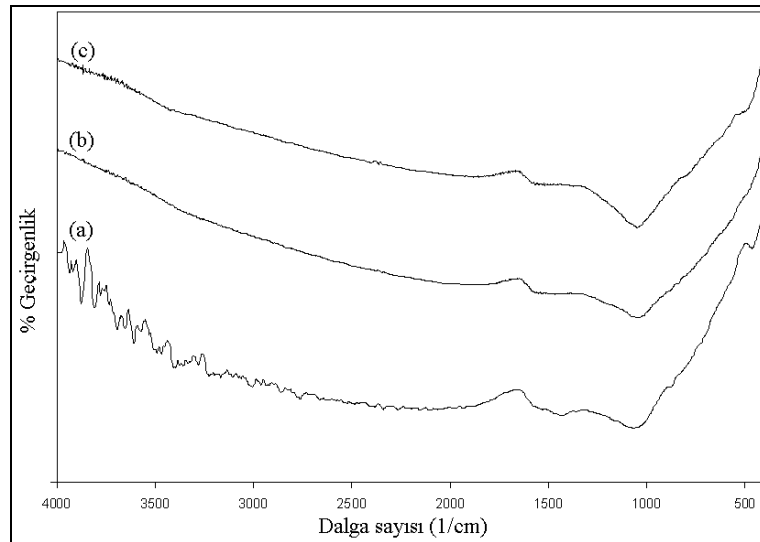


Şekil 8.41. Soya küspesi fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C

Mısır sapı katı ürününden elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumlarında da (Şekil 8.42 ve Şekil.8.43) en şiddetli pikler 1000 – 1050 $1/cm$ arasında görülmektedir. Si-O-Si veya aromatik yapıda bulunan C=C'ye ait olan bu pikin aktivasyon sıcaklığı ile şiddetlendiği görülmektedir. Bu da artan sıcaklıkla birlikte kül miktarındaki artışla açıklanmaktadır.

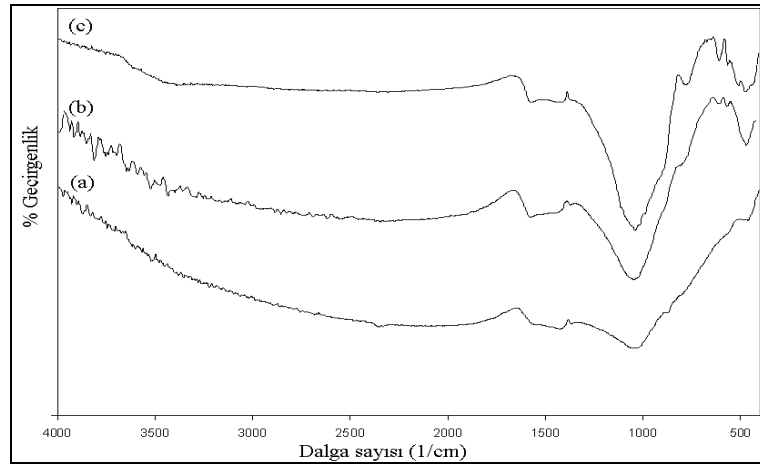


Şekil 8.42. Mısır sapı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C

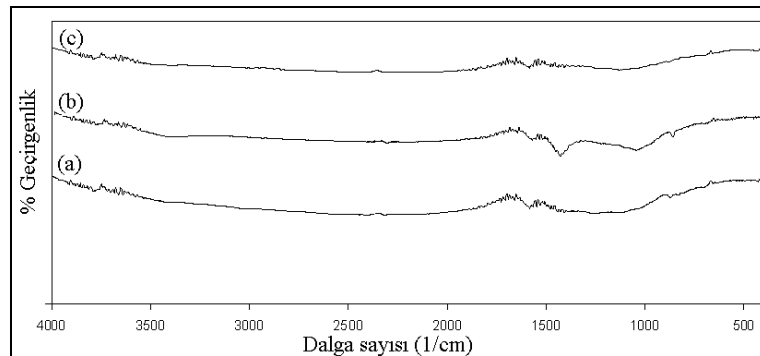


Şekil 8.43. Mısır sapı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C

Yer fıstığı kabuğu katı ürününden su buharı ortamında elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 8.44’de görülmektedir. Bu spektrumlarda da en çok dikkat çeken pikler 1000 – 1050 1/cm arasında görülen şiddetli Si-O-Si gerilim bandına aittir. 1600 – 1500 1/cm arasında belirlenen piklerin ise aromatik C=C, NH₃⁺, C-NO₃ N-NO₃’ ait gerilim titreşim bandından kaynakladığı düşünülmektedir. Şekil 8.45’de ise karbondioksit ortamında elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda su buharı ortamına göre daha sade bir yapıda görülmektedir. 1050 cm⁻¹ civarında geniş ve yayvan olarak saptanan aromatik C=C veya Si-O-Si gerilim titreşimlerinden kaynaklanan bantlara rastlanmaktadır.



Şekil 8.44. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C



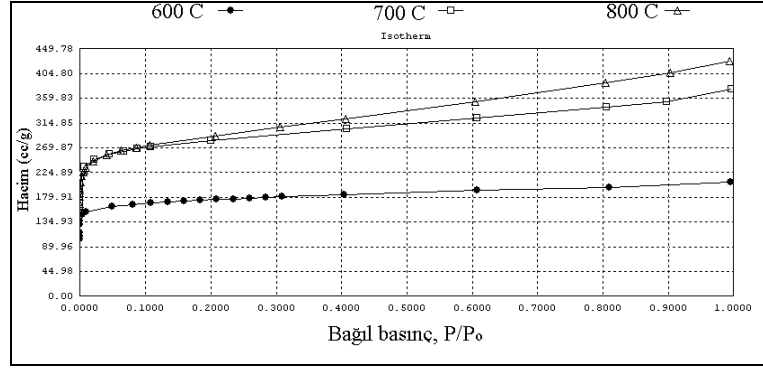
Şekil 8.45. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları FT-IR spektrumları: (a) 600°C, (b) 700°C , (c) 800°C

8.5.3. Aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi

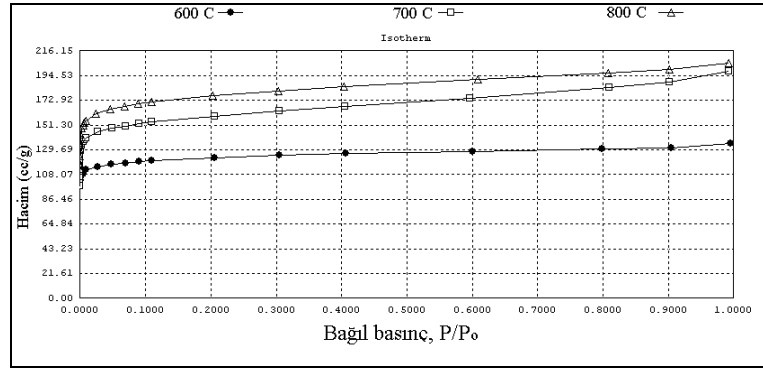
Yüzey alanı aktif karbonlar için oldukça önemli bir parametredir. İyi adsorban olabilmesi için bir aktif karbonun geniş yüzey alanlı olması gerekir. Daha önce bu alanda yapılmış çalışmalar biyokütleden elde edilen aktif karbonların oldukça geniş yüzey alanları verdiğini göstermiştir (Cunliffe ve Williams 1999; Satya Sai ve Ahmed 1997; Tam ve Antal 1999).

Şekil 8.46 ve 8.47’de çam kozalağından su buharı ve karbondioksit ortamlarında elde edilen aktif karbonlara ait N₂ adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Her iki ortamda elde edilen aktif karbonların izotermilerinin Langmuir Tip I’e uygun olduğu görülmektedir. Çizelge 8.35’de bu izotermi yardımıyla hesaplanan BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_{Toplam}), mikro gözenek hacmi (V_{Mikro}), mikro gözeneklerden kaynaklanan yüzey alanı (S_{mikro}), makro ve mezo gözeneklerden kaynaklanan (mikro gözenekler dışında kalan) yüzey alanı ve gözenek ortalama çapı (r_{ortalama}) değerleri verilmektedir. Her iki ortamda da aktivasyon sıcaklığının artışı ile yüzey alanlarında artış olmaktadır. En geniş yüzey alanına su buharı ortamında 800 °C sıcaklıkta uygulanan aktivasyon ile ulaşılmaktadır ve bu alanın yaklaşık % 82’sinin mikro gözeneklerden kaynaklandığı belirlenmektedir. Su buharı ortamında elde edilen aktif karbonların gözenek ortalama çapları 20 ile 24 Å arasında değişirken, karbondioksit ortamında bu değer 17 ile 20 Å arasında değiştiği görülmektedir.

Soya küspesinden elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri çam kozalağı ile karşılaştırıldığında oldukça kötüdür. Özellikle düşük sıcaklıklarda elde edilen karbonların yüzey alanlarının katı üründen farksız olduğu, tamamen makro gözeneklerden oluştuğu görülmektedir (Çizelge 8.36). Şekil 8.48 ve 8.49’da 600 °C sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin N₂ adsorpsiyon izotermilerinde Langmuir tip I eğrilerine benzerlik görülmemektedir, bu da düşük yüzey alanlarını açıklamaktadır. Su buharı ortamında 700 °C sıcaklıkta elde edilen ürün en geniş yüzey alanına sahiptir, sıcaklık 800 °C’ye çıkarıldığında yüzey alanında büyük bir düşüş gözlenmektedir. Karbondioksit ortamında ise artan sıcaklıkla yüzey alanında bir artış olduğu tespit edilmektedir.



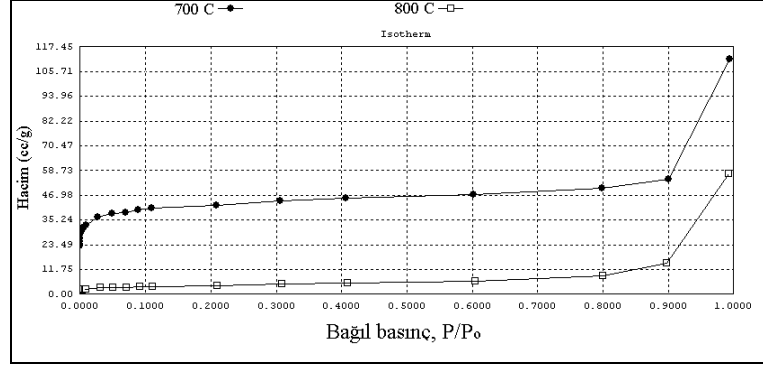
Şekil 8.46. Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermeleri



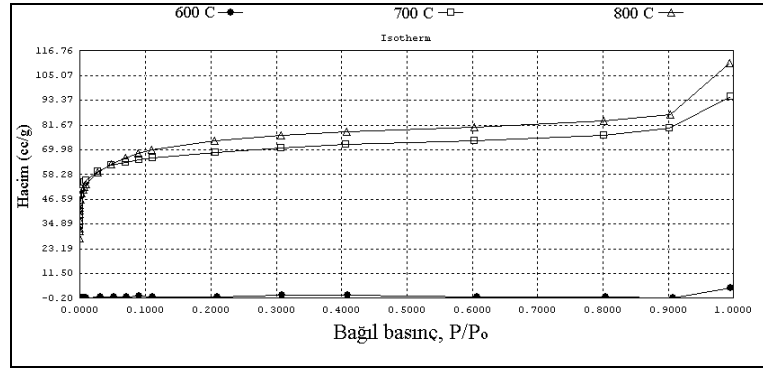
Şekil 8.47. Çam kozalağı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermeleri

Çizelge 8.35. Çam kozalağından elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri

Sıcaklık (°C)	Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
	600	700	800	600	700	800
S_{BET} (m^2/g)	630	1061	1078	470	601	671
V_{toplam} (cm^3/g)	0,319	0,580	0,658	0,208	0,305	0,316
V_{mikro} (cm^3/g)	0,2487	0,397	0,379	0,186	0,227	0,260
S_{mikro} (m^2/g)	574,5	942,9	884	457,3	551,3	633,3
$S_{dış yüzey}$ (m^2/g)	55,96	119	194,3	12,6	50	37,7
$r_{ortalama}$ (Å)	20,23	21,86	24,43	17,73	20,3	18,86



Şekil 8.48. Soya küspesi fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi



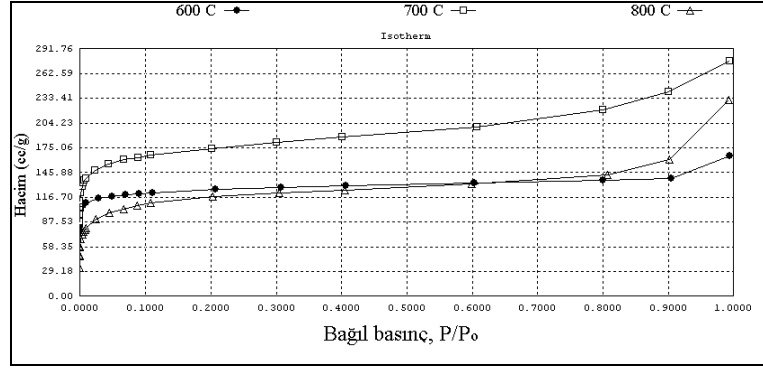
Şekil 8.49. Soya küspesinden fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.36. Soya küspesinden elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri

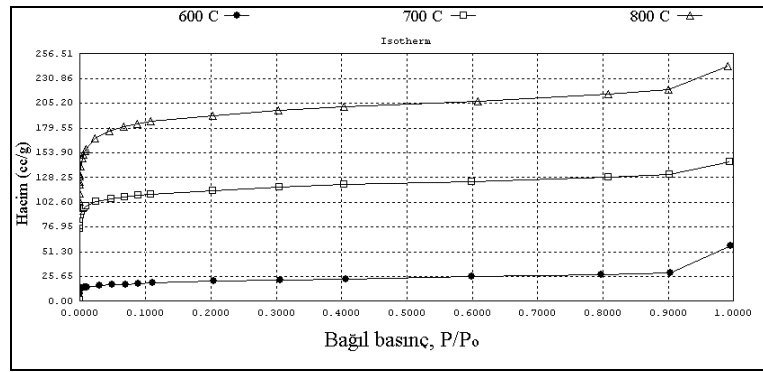
	Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
	600	700	800	600	700	800
Sıcaklık (°C)	600	700	800	600	700	800
S_{BET} (m ² /g)	9,6	160	14,6	3,6	259	273
V_{toplam} (cm ³ /g)	0,0665	0,172	0,0887	0,00739	0,1464	0,1709
V_{mikro} (cm ³ /g)	-	0,05818	0,002613	-	0,09809	0,09256
S_{mikro} (m ² /g)	-	139,7	4,572	-	237,3	224,2
$S_{dış yüzey}$ (m ² /g)	-	20,03	9,655	-	21,91	49,29
$r_{ortalama}$ (Å)	245,7	43,07	247,1	97,77	22,58	25,00

Mısır sapı katı ürünün su buharı ve karbondioksit ortamlarında 3 farklı sıcaklıkta aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri Çizelge 8.37’de N₂ adsorpsiyon izotermi de Şekil 8.50 ve 8.51’de verilmektedir. Katı ürünün 11 m²/g olan BET yüzey alanının aktivasyon ile arttığı gözlenmektedir. Su buharı ortamında en geniş yüzey alanına 700 °C sıcaklıkta ulaşılırken, karbondioksit ortamında 800 °C sıcaklıkta 730 m²/g ile en geniş yüzey alanı elde edilmektedir. Tüm aktif karbonlarda mikro gözeneklerden kaynaklanan yüzey alanları toplam yüzey alanının yaklaşık % 90’ını oluşturmaktadır.

Şekil 8.52 ve 8.53’de yer fıstığı kabuğundan iki farklı ortamda elde edilen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon izotermi, Çizelge 8.38’de ise yüzey özellikleri verilmektedir. Su buharı ortamında, BET yüzey alanı 700 °C’de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Tüm aktif karbonlar içinde en geniş yüzey alanı 982 m²/g ile karbondioksit ortamında 800 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbona aittir. Aynı aktif karbon için toplam gözenek hacmi 0,508 cm³/g olarak hesaplanmaktadır. Karbondioksit ortamında artan sıcaklıkla birlikte yüzey alanlarında bir artış gözlenmekte olup, ve bu artış N₂ adsorpsiyon izoterminden de görülmektedir. Su buharı ortamında ise, sıcaklık 800 °C’ye yükseltildiğinde artan kül içeriği ile birlikte yüzey alanında azalma gerçekleşmektedir. Tüm aktif karbonlarda gözenek ortalama çapının 19-34 Å arasında olduğu Çizelge 8.38’den görülmektedir.



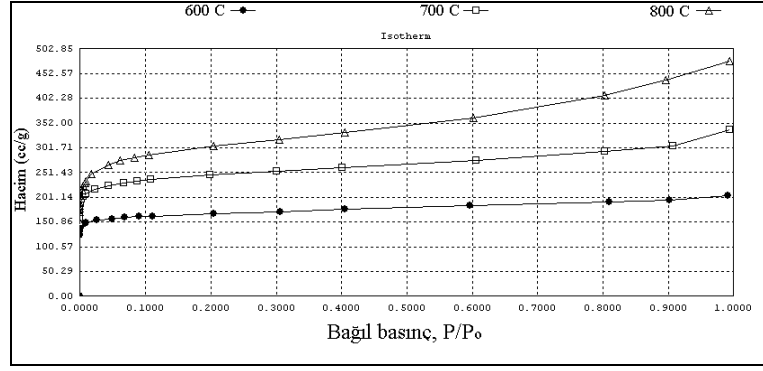
Şekil 8.50. Mısır sapı fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi



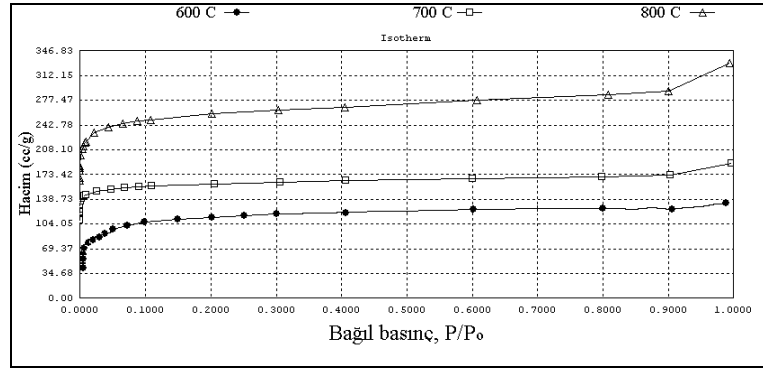
Şekil 8.51. Mısır sapı fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.37. Mısır sapından elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri

Sıcaklık (°C)	Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
	600	700	800	600	700	800
S_{BET} (m^2/g)	478	653	416	74	434	730
V_{toplam} (cm^3/g)	0,255	0,427	0,356	0,0882	0,222	0,3755
V_{mikro} (cm^3/g)	0,188	0,2235	0,1563	0,02277	0,164	0,2760
S_{mikro} (m^2/g)	441,9	540,3	352,7	52,09	397,9	672,9
$S_{dış yüzey}$ (m^2/g)	35,73	112,9	63,45	21,96	35,77	57,74
$r_{ortalama}$ (Å)	21,35	26,16	34,24	47,64	20,51	20,56



Şekil 8.52. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (su buharı) aktif karbonları adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 8.53. Yer fıstığı kabuğu fiziksel aktivasyon (karbondioksit) aktif karbonları adsorpsiyon izotermeleri

Çizelge 8.38. Yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri

Sıcaklık (°C)	Su buharı ortamı			Karbondioksit ortamı		
	600	700	800	600	700	800
S_{BET} (m²/g)	646	926	416	368	615	982
V_{toplam} (cm³/g)	0,315	0,520	0,356	0,181	0,291	0,508
V_{mikro} (cm³/g)	0,226	0,324	0,156	0,128	0,235	0,364
S_{mikro} (m²/g)	568,3	788,7	352,7	262,9	584,0	898,7
S_{dış yüzey} (m²/g)	77,27	136,9	63,45	105,1	31,24	83,52
r_{ortalama} (Å)	19,53	22,48	34,24	19,67	18,96	20,68

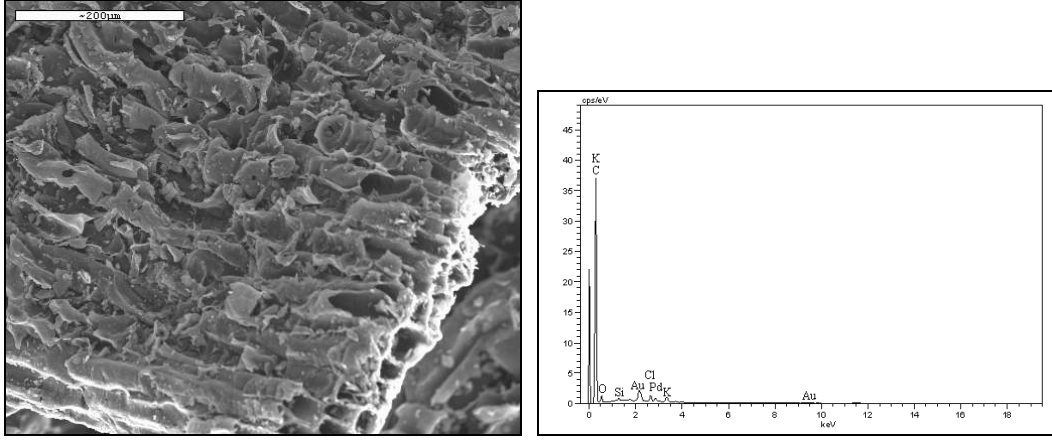
Tüm hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar yüzey özellikleri göz önünde bulundurularak karşılaştırıldığında çam kozalağının en iyi sonucu veren hammadde olduğu görülmektedir. Biyokütleden farklı aktivasyon yöntemleri ile aktif karbonların eldesine ilişkin yapılan çalışmalarda da farklı hammaddelerin farklı yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmüştür. Yun ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada karbondioksit ortamında çeltik saplarının aktivasyonu gerçekleştirilmiş ve en geniş yüzey alanı 800 °C’de elde edilen aktif karbonda 790 m²/g olarak bulunmuştur. Vişne çekirdeklerinin aktivasyonu sonrasında ise en yüksek yüzey alanı 369 m²/g ile hava ortamında üretilen aktif karbonlarda elde edilmiştir. Aynı çalışmada toplam gözenek hacmi 0,518 cm³/g olarak bulunmuştur (Duran-Valle ve ark. 2005). Kömürden ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen ticari aktif karbonlar için yüzey alanları sırasıyla 1089 m²/g ve 1267 m²/g, mikro gözenek hacimleri 0,428 ve 0,492 ml/g ve mezo gözenek hacimleri 0,061 ve 0,179 ml/g olarak bulunmuştur (Hayashi ve ark. 2000). Su buharı ve karbondioksit aktivasyonunun atık araba lastiklerine uygulanması ise San Miguel ve ark. (2003) tarafından çalışılmıştır. Yanma yüzdesinin artmasıyla aktif karbonların yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin arttığı belirlenmiştir. Su buharı ortamında elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının karbon dioksit ortamında elde edilenlerden daha geniş yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. En geniş yüzey alanına (1070 m²/g) 925 °C’de uygulanan su buharı aktivasyonunda ulaşılmıştır. Antep fıstığı kabuklarından 500 °C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen katı ürünlerin 900 °C’de gerçekleştirilen CO₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 778 m²/g olarak bulunmuştur (Lua ve ark. 2004). Ağaç kabuğu atıklarının vakum pirolizinden elde edilen katı ürünlerin su buharı ortamında 6 saat bekleme süresinde aktivasyonu ile yüzey alanı 1570 m²/g olan aktif karbonlar elde edilmiştir (Cao ve ark. 2001).

8.5.4. Aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri

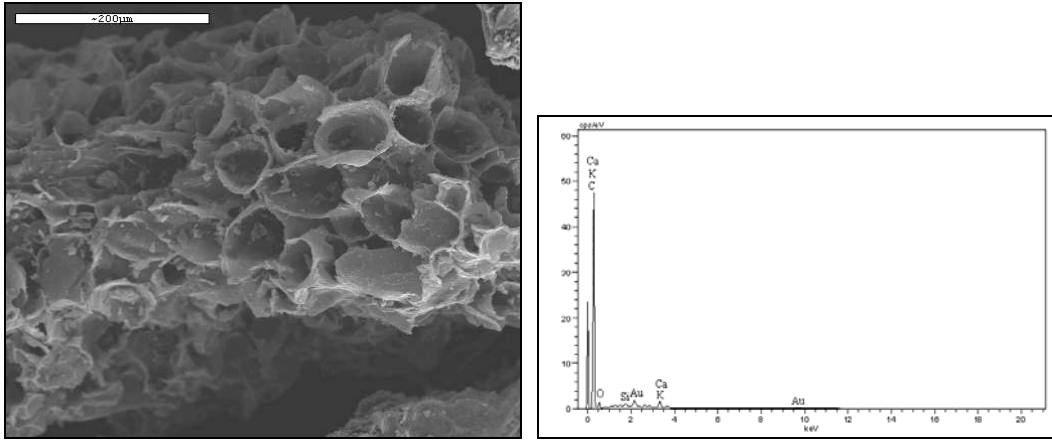
Isıl işlemlerin hammaddelerin yüzeyinde gerçekleştirdiği değişimlerinin görülmesi amacıyla tüm aktif karbonların taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri alınmıştır. EDX analizi ise aktif karbonlarda bulunan elementlerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Çam kozalağı katı ürününden su buharı ve karbondioksit ortamlarında elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 8.54 – 8.59’da verilmektedir. Şekil 8.10’da görülen çam kozalağına ait SEM görüntüsü başlangıçta hammaddenin lifli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Isıtma işlemi ile birlikte bu lifli yapının bozularak, uçucu maddelerin ayrılmasıyla liflerin içlerinin boşalarak gözenekler açılmaktadır. Aktivasyon sıcaklığı arttırıldıkça deformasyon artarak yüzey alanı genişlemektedir. EDX analizleri aktif karbonların ağırlı olarak karbon içerdiğini göstermektedir ve bu da elementel analiz sonuçları ile uyum içerisindedir. Karbonun yanı sıra potasyum, kalsiyum, silisyum gibi külden kaynaklanan elementler de yer almaktadır.

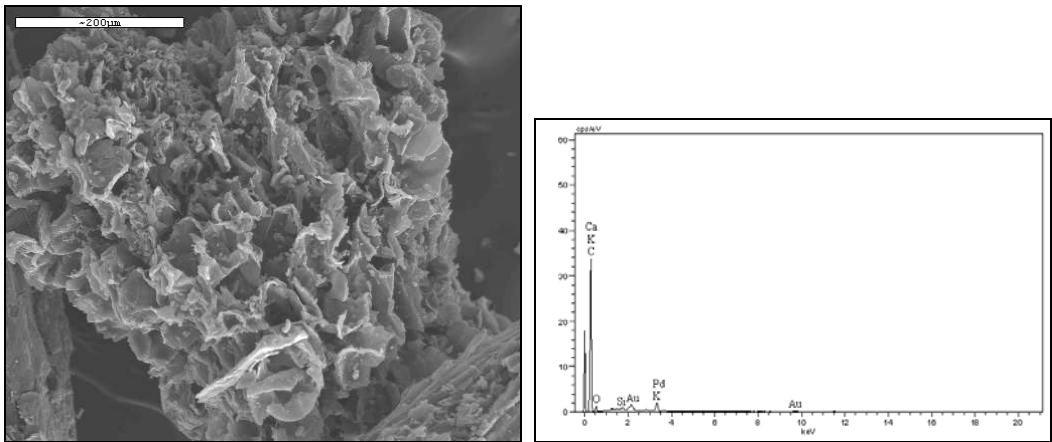
Şekil 8.60 – 8.65’de soya küspesi katı ürününden elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları verilmektedir. Su buharlı ortamda 600 ve 700 °C’de elde edilen aktif karbonlar gözenekli, süngerimsi bir yapıya sahipken, 800 °C’de elde edilen ürün daha farklı bir görünümde dir. 800 °C’de elde edilen ürünün yaklaşık % 92’sinin kül olduğu düşünüldüğünde görünümdeki farklılığın nedeni anlaşılmaktadır. Karbondioksit ortamında ise sıcaklığın artması ile gözenek açıldığı, dolayısıyla yüzey alanının genişlediği görülmektedir. EDX analizleri elementel analiz ile uyum içindedir. Kül içeriği çok yüksek olan soya küspesi aktif karbonlarında karbon elementine ait piklerin yüksekliği diğerlerinden çok düşüktür. Özellikle su buharı ortamı 800 °C sıcaklıkta elde edilen ürünün EDX analizinde karbon elementine ait pik potasyuma ait pikin yanında çok düşük değerde kalmaktadır ve bu da ürünün karbon ağırlıklı olmadığını kanıtlamaktadır. Ürünlerde karbon ve potasyumdan başka, oksijen, nikel, magnezyum, fosfor, çinko, kalsiyum, kalay, sodyum ve silisyum elementleri de bulunmaktadır.



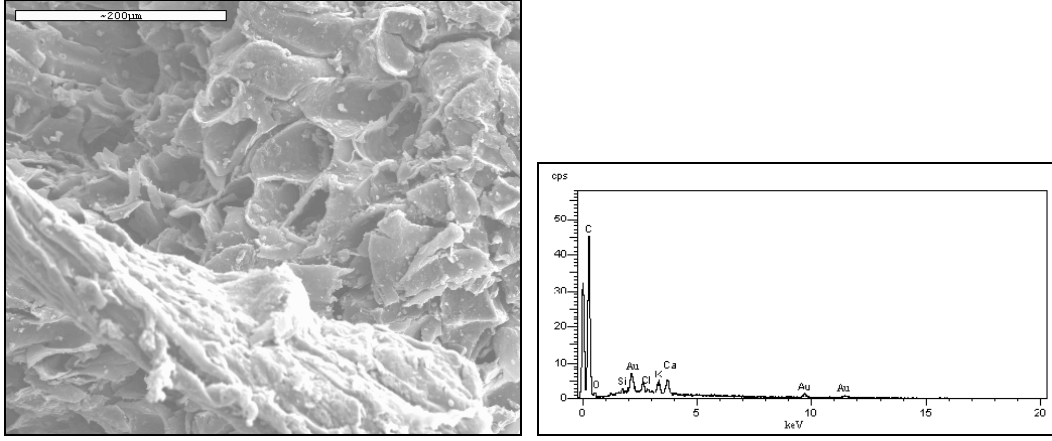
Şekil 8.54. Çam kozalağı katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



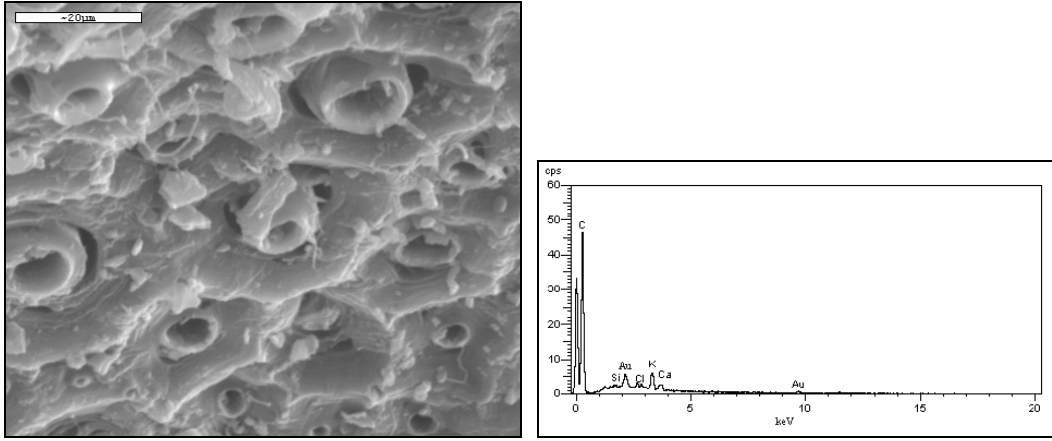
Şekil 8.55. Çam kozalağı katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



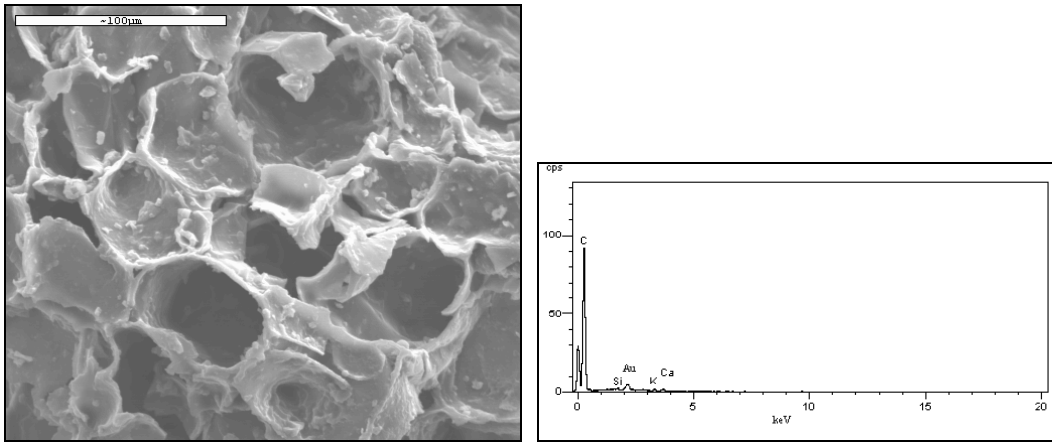
Şekil 8.56. Çam kozalağı katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



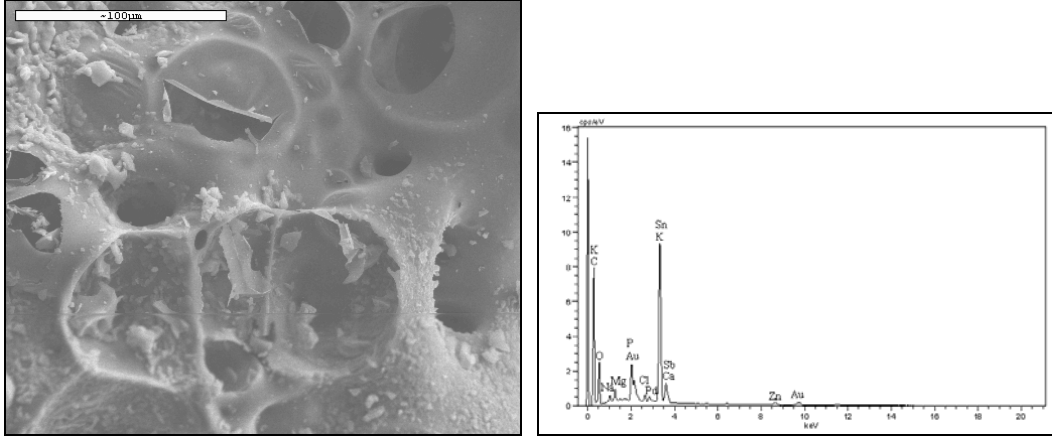
Şekil 8.57. Çam kozalağı katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



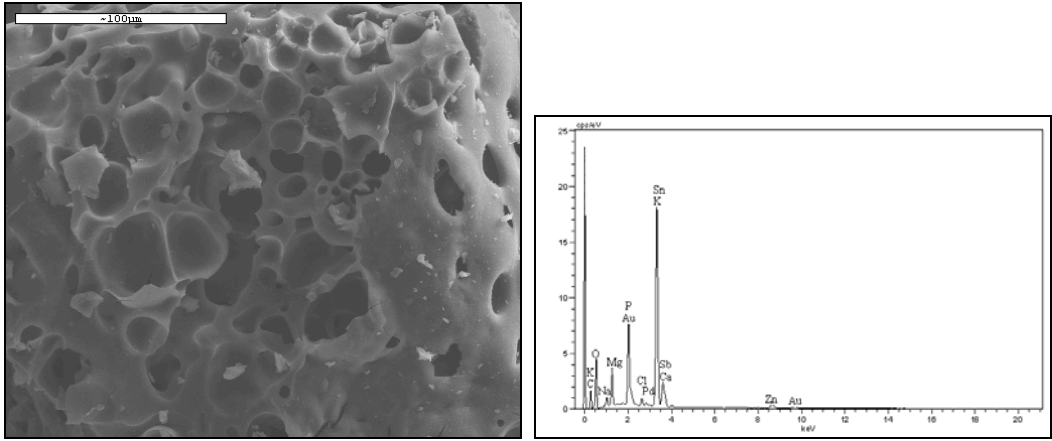
Şekil 8.58. Çam kozalağı katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



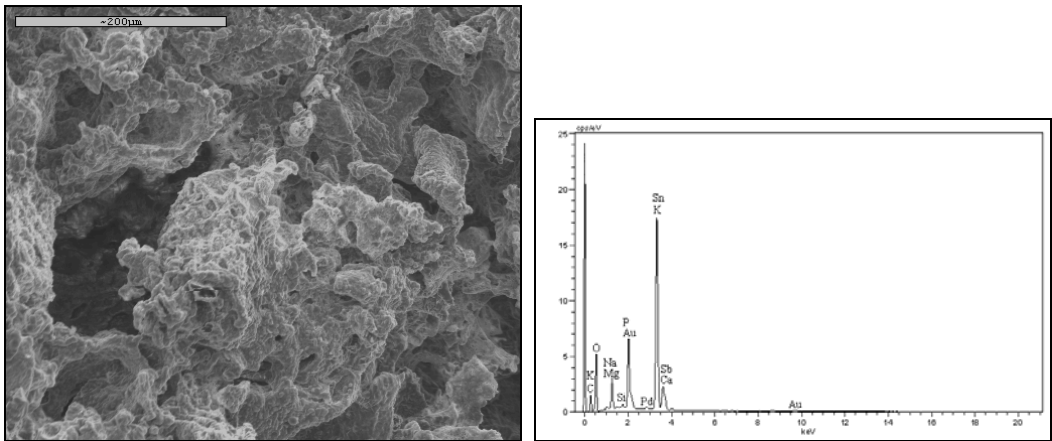
Şekil 8.59. Çam kozalağı katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



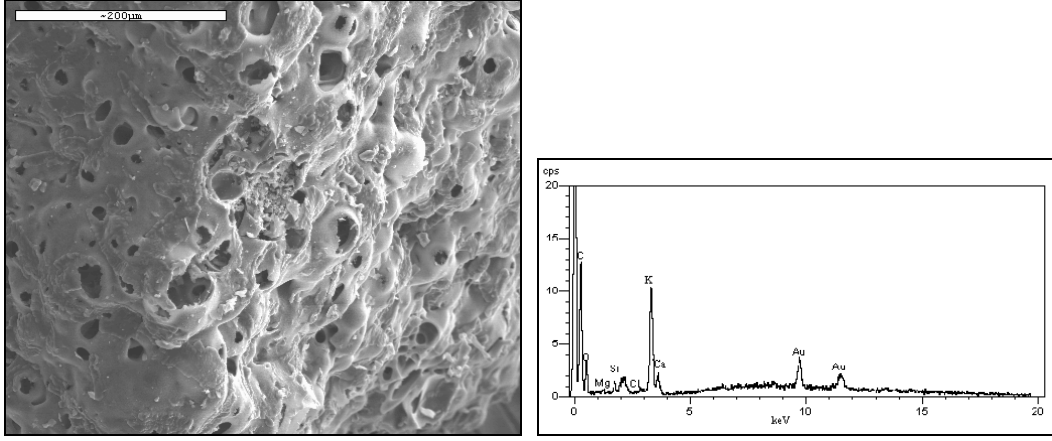
Şekil 8.60. Soya küspesi katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



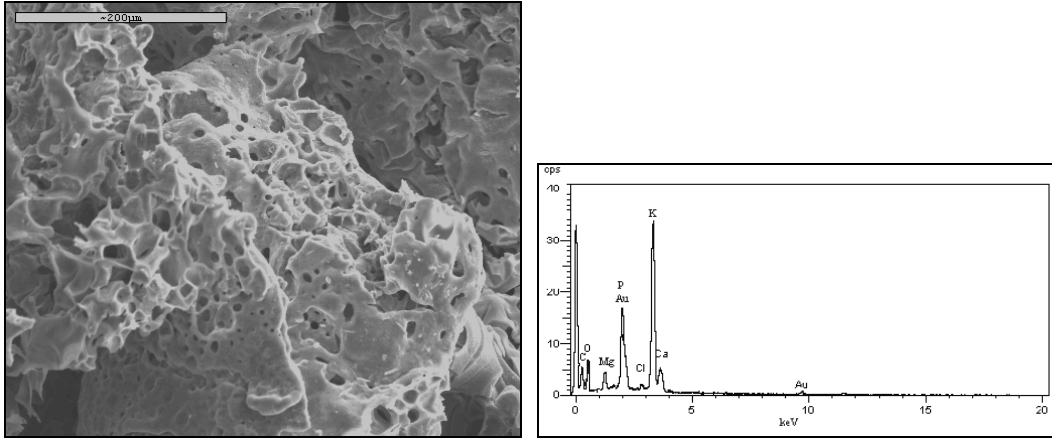
Şekil 8.61. Soya küspesi katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



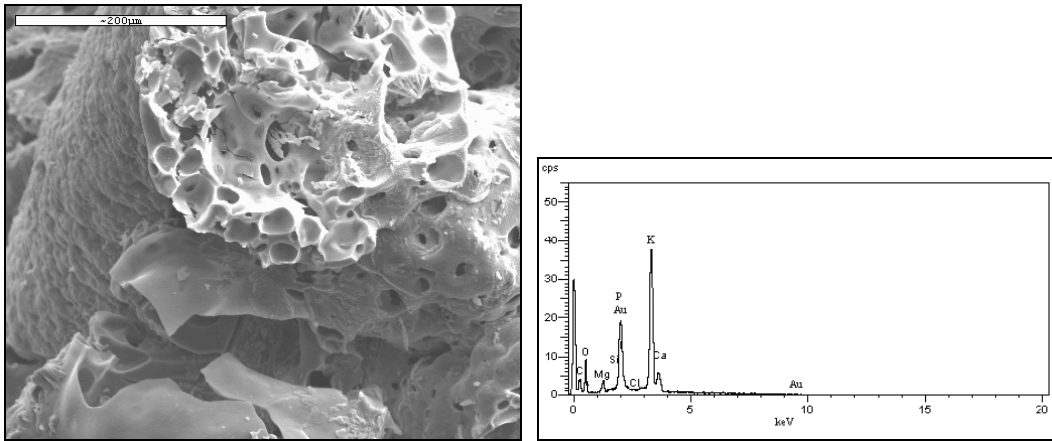
Şekil 8.62. Soya küspesi katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.63. Soya küspesi katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



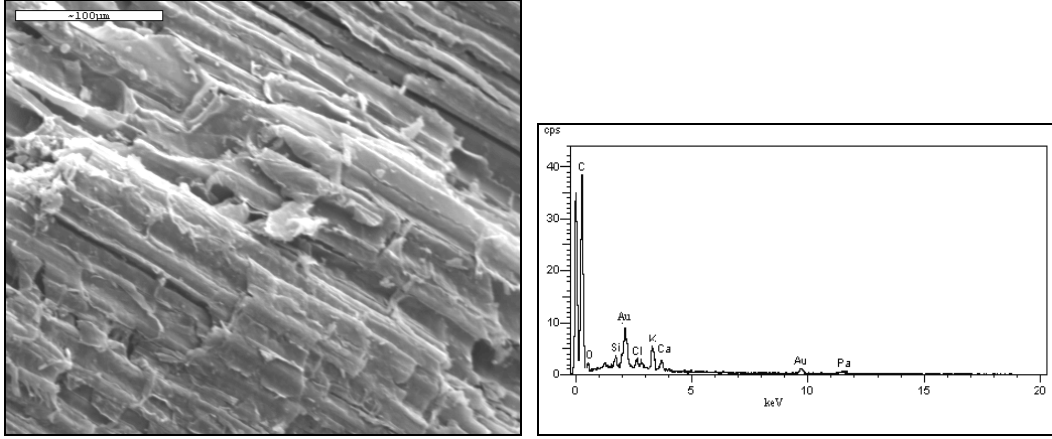
Şekil 8.64. Soya küspesi katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



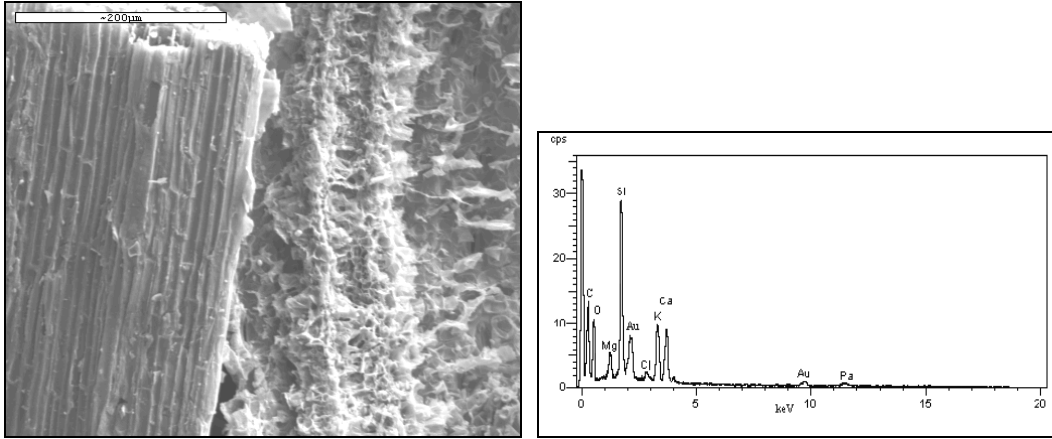
Şekil 8.65. Soya küspesi katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi

Mısır sapından aktif karbon eldesinde yüzeyde gerçekleşen değişimlerin görülmesi amacıyla alınan SEM görüntüleri Şekil 8.66 – 8.71’de verilmektedir. Şekillerde verilen SEM görüntüleri hammadde (Şekil 8.12) ve katı ürün (Şekil 8.36) görüntüleri ile karşılaştırıldığında hammaddenin lifli ve düzenli bir yapıda olduğu, düzgün bir şekilde yan yana dizilmiş tüplere benzer bir görüntüde olduğu ve ısıtma işlemi ile birlikte bu lifli yapının bozulduğu, uçucu maddelerin ayrılmasıyla liflerin içlerinin boşalarak gözeneklerin açıldığı sonucuna varılmıştır. Aktivasyon sıcaklığı arttırıldıkça deformasyon artmış, farklı şekillerde gözenekler açılmıştır. Ancak bu deformasyonun düzenli bir şekilde olmadığı, tüplerde rasgele kırılmalar ve belirli bir formda olmayan girinti çıkıntılarının olduğu görülmüştür. EDX analiz sonuçları incelendiğinde aktivasyon sıcaklığının arttırılması ile karbon miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç elementel ve ön analiz ile uyum içindedir. Su buharı ortamında elde edilen aktif karbonlarda sıcaklık arttırıldıkça silisyum elementine ait pik şiddetlenirken, karbon elementine ait pik de zayıflama olmaktadır. Silisyumdan başka şiddetli pikler veren kalsiyum ve potasyum için de sıcaklığın artması ile yükselme görülmektedir. Karbondioksit ortamında da karbon elementi sıcaklıkla azalmaktadır. Ancak karbondioksit ortamında kül içeriğinin daha az olması karbon-potasyum pikleri oranının su buharı ortamına göre daha yüksek olmasına neden olmaktadır.

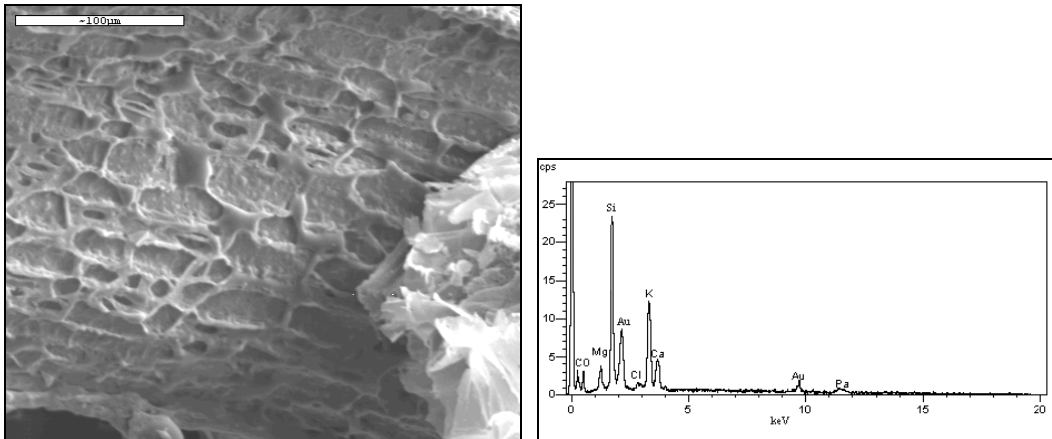
Şekil 8.72 – 8.77’de yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri verilmektedir. Tüm aktif karbonlarda çok fazla gözeneğe rastlanmamasına rağmen, girintili-çıkıntılı yüzey yapısı geniş yüzey alanlarına neden olmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda yüzeyde gerçekleşen kırılmalar yüzey yapısını değiştirmektedir. Karbonun EDX analizinde ağırlıklı pik veren element olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçları da yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların karbonca zengin olduğunu desteklemektedir. Ayrıca aktif karbonların kül içeriklerinin düşük olması EDX analizinde zayıf potasyum, kalsiyum ve silisyum piklerinin görülmesine neden olmaktadır.



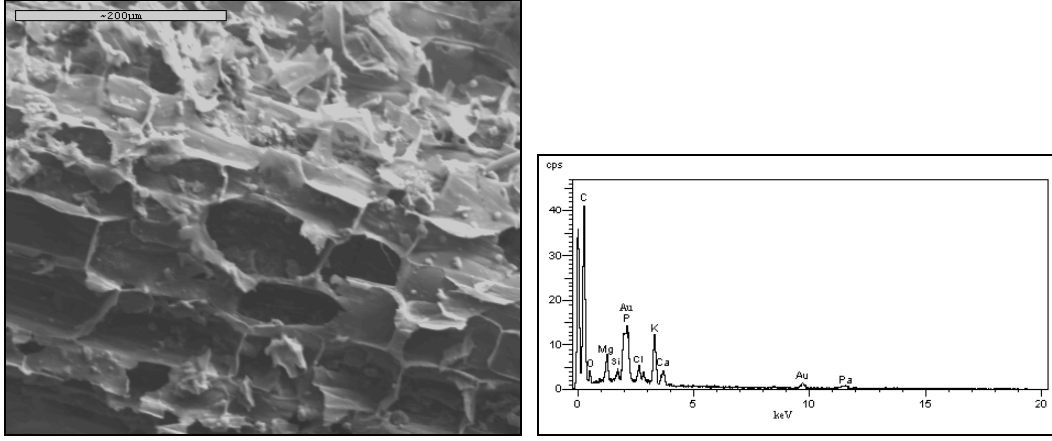
Şekil 8.66. Mısır sapı katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



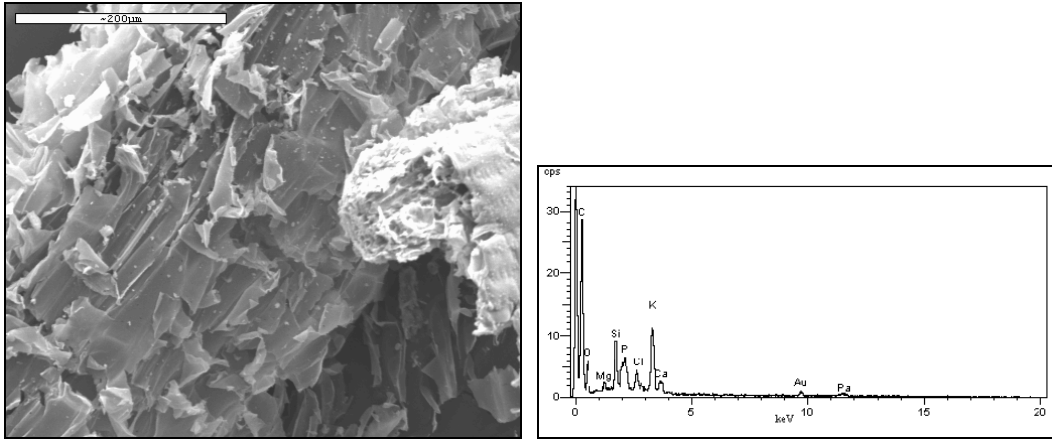
Şekil 8.67. Mısır sapı katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



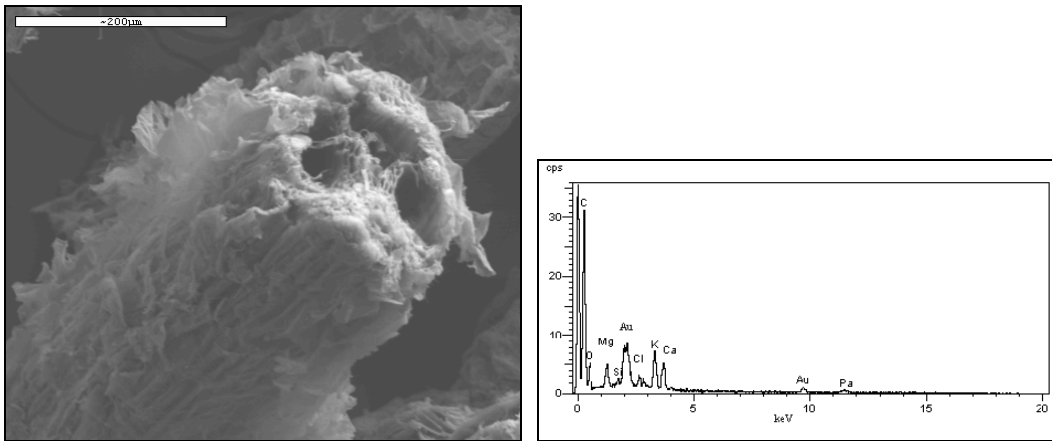
Şekil 8.68. Mısır sapı katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



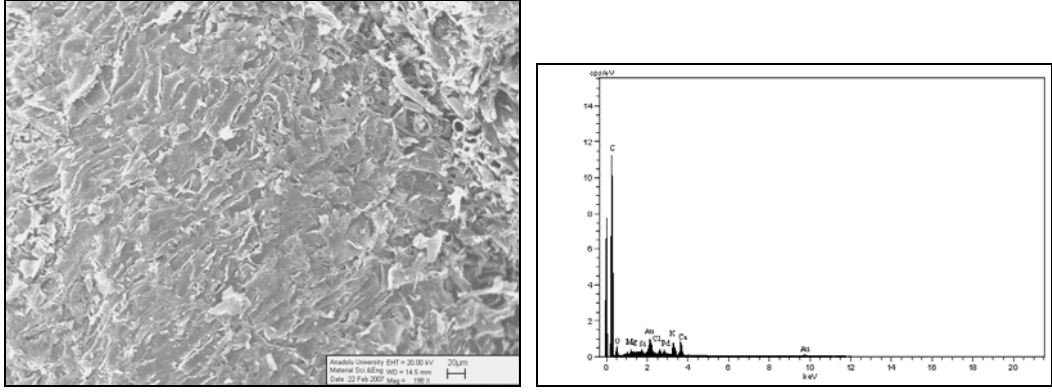
Şekil 8.69. Mısır sapı katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



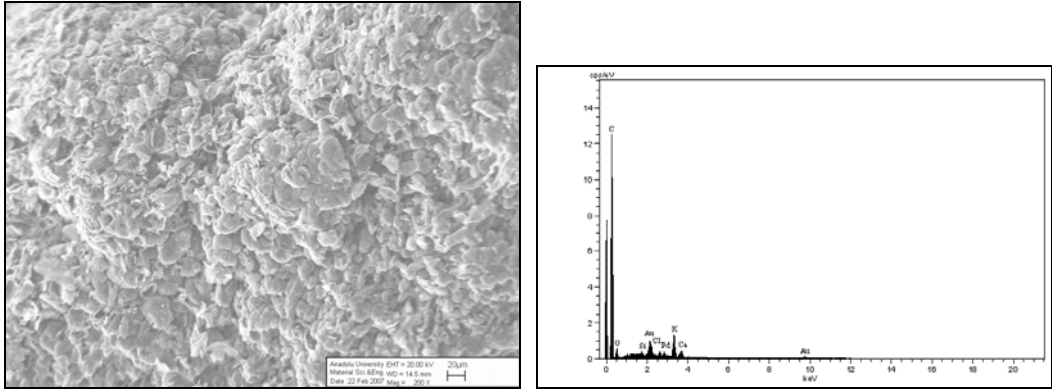
Şekil 8.70. Mısır sapı katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



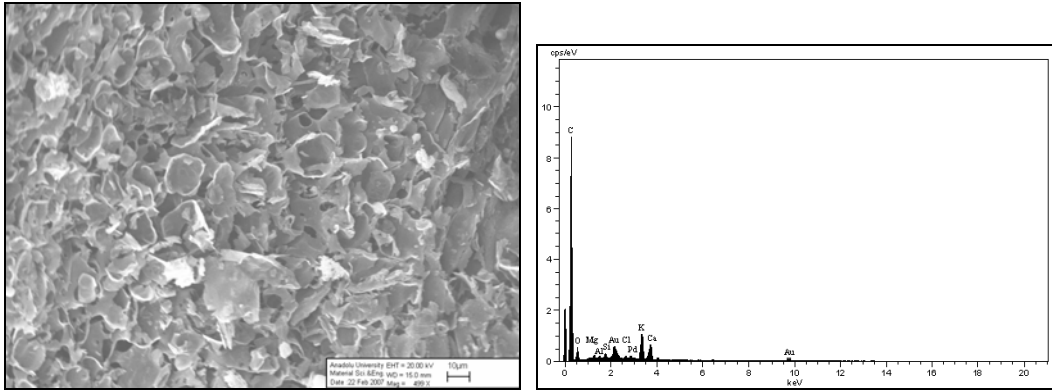
Şekil 8.71. Mısır sapı katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



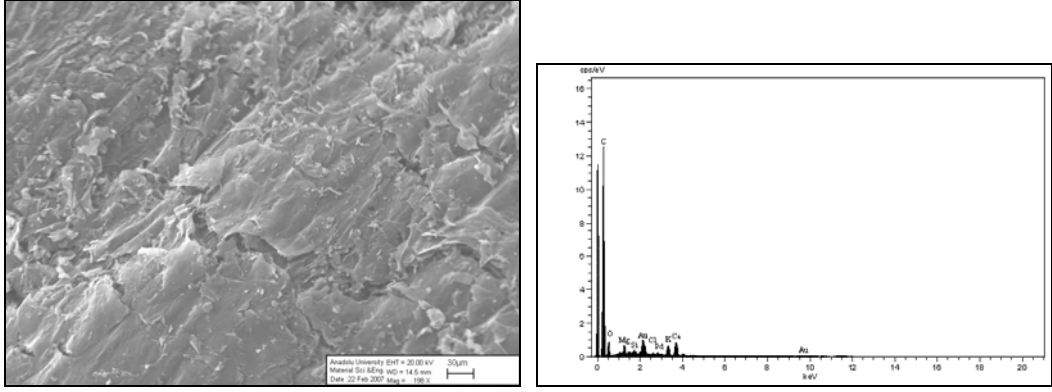
Şekil 8.72. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (su buharı) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



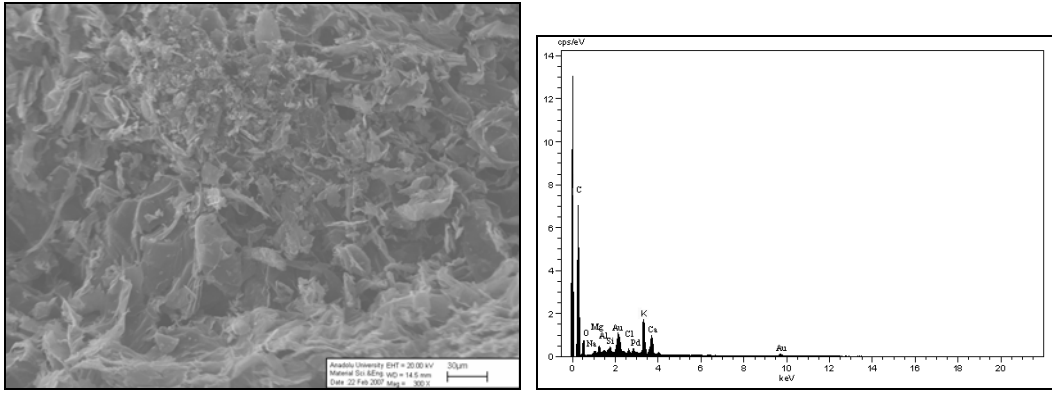
Şekil 8.73. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (su buharı) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



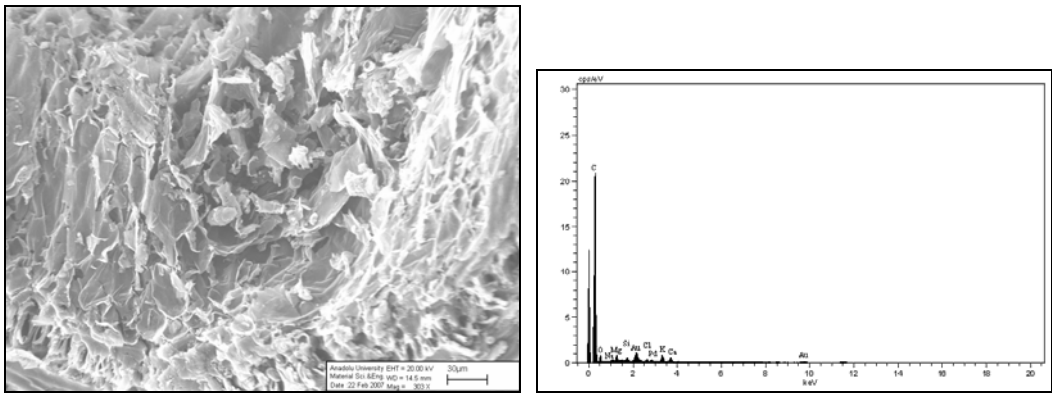
Şekil 8.74. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (su buharı) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.75. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (karbondioksit) 600 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.76. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (karbondioksit) 700 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.77. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden (karbondioksit) 800 °C’de elde edilen aktif karbon SEM görüntüsü ve EDX analizi

8.6. am Kozalağının Kimyasal Aktivasyonu

Su buharı ve karbondioksit ortamlarında tüm hammaddelerin katı ürünlerine uygulanan aktivasyon sonucunda am kozalaklarından elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları, kl içerikleri ve yüzey alanları diğer hammaddelerden elde edilen ürünlere göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu nedenle am kozalağının kimyasal aktivasyon ile değerlendirilmesi ve elde edilen aktif karbonların özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Kimyasal aktivasyon basamağında fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile gtlmş hammadde doyurulmuş ve 600, 700 ve 800 °C’de aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Fosforik asit aktivasyonunda amaç hammaddenin yapısının asit ile bozundurularak sıvı ve gaz ürün verimini en aza indirmektir. Potasyum hidroksit oksitleyici etkiye sahiptir ve gözenek yapısının gelişiminde büyük rol oynar. Çinko klorür kullanılmasının nedeni ise piroliz reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi ile sıvı ürün oluşumunun azaltılarak katı ürün üzerine yoğunlaşmaktır. Tüm kimyasallar için ortak hedef daha geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmektir.

8.6.1. Farklı kimyasallarla doyurulmuş am kozalağının özellikleri

Çizelge 8.39’da fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile doyurulmuş am kozalağının elementel analiz sonuçları ile yığın yoğunluğu, nem ve kl içerikleri ve pH değerleri verilmiştir. am kozalağının kimyasallarla doyurulması sonucunda kül miktarının arttığı görülmektedir. Özellikle KOH ile doyurulmuş am kozalağının kl içeriği % 35,3 değerleriyle dikkat çekmektedir. am kozalağının 5,9 olan pH değerinin asit ve baz uygulamalarıyla değerim gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 8.39. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalaklarının özellikleri

Analiz		Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı		
		H ₃ PO ₄	KOH	ZnCl ₂
Ön analiz	% Nem	8,7	1,55	4,02
	% Kül	13,4	35,3	9,45
Elementel analiz (%) (kuru külsüz temel)	Karbon	25,47	52,87	43,07
	Hidrojen	6,74	7,14	6,39
	Azot	4,27	3,96	2,94
	Oksijen	63,52	36,03	47,26
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)		371	393	367
pH		2,1	11,9	4,3

8.6.2. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının TG analizleri

Çam kozalağının farklı kimyasallarla doyurulmasından sonra uygulanan piroliz sonucu ve elde edilen ürünlere kimyasalların etkisinin anlaşılabilmesi için ısı bozunma eğrileri alınmıştır. Çam kozalağının termogravimetrik analizinden elde edilen ısı bozunma eğrisi (Şekil 8.1) ile Şekil 8.78 - 8.80’de verilen eğriler karşılaştırılırsa kimyasalların neden olduğu etkiler daha iyi görülebilir. Tüm kimyasalların çam kozalağının yapısında değişikliğe neden olduğu, bozunma sıcaklığını öne çektiği söylenebilir.

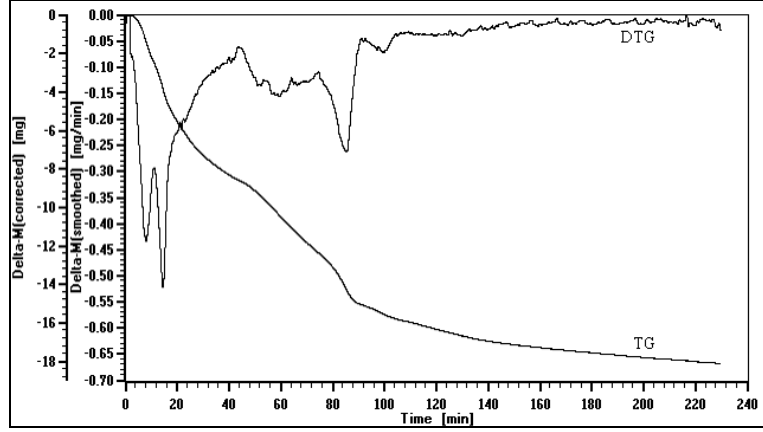
Fosforik asit ile doyurulmuş çam kozalağının bozunma eğrisi incelendiğinde, nemin giderilmesine ait olan ilk kütle kaybının 55 ile 125 °C arasında gerçekleştiği görülmektedir. İkinci büyük kütle kaybı DTG eğrisinde 167 °C’de pik vermektedir.

Potasyum hidroksit ile doyurulmuş örnekte ise kütle kaybı dört basamakta gerçekleşmektedir. İlk kayıp nemin giderilmesini, ikinci ve üçüncü kayıplar çam kozalağının bozunmasını ve dördüncü basamaktaki kütle kaybı ise potasyum hidroksitin bozunmasını göstermektedir. Potasyum hidroksit ve fosforik asit içeren elma ezmesinin (apple pulp) termogravimetrik analizi her iki kimyasalın da selüloz bozunma sıcaklığını öne çektiğini göstermiştir. Bu nedenle selüloz pirolizinde KOH ve H₃PO₄’in katalizör etkisi gösterdiği tespit edilmiştir (Suarez-Garcia ve ark. 2002).

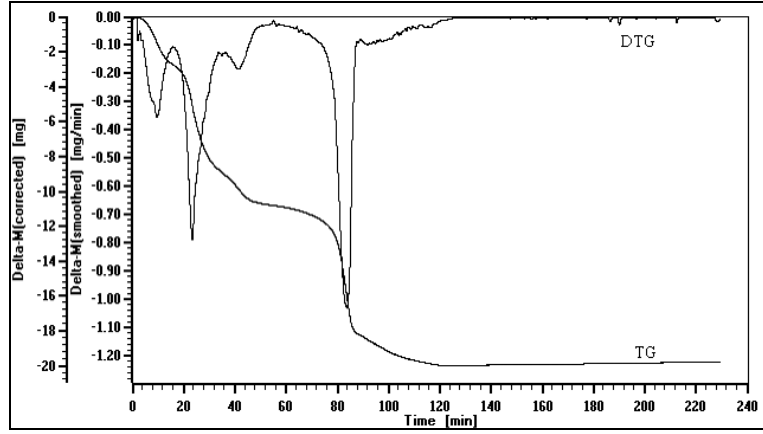
Çinko klorür ile doyurulmuş çam kozalağının ısıl bozunmasında da benzer durumlar söz konusudur. DTG eğrisinde maksimum pik 193 °C’de görülmektedir. Bu da ısıl bozunmasının büyük kısmının 200 °C’den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir. Çinko klorürün biyokütle pirolizinde dehidrasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı ve böylelikle sıvı ürün, katran, oluşumunu kısıtladığı bilinmektedir (Qian ve ark. 2007). Çam kozalağının selüloz ve hemiselülozunun bozunmasının 353 °C’de en yüksek seviyeye ulaştığı bilindiğinde (Şekil 8.1 ve Çizelge 8.6), çinko klorürün ısıl bozunma üzerindeki etkisi daha iyi görülmektedir. Bu konuda yapılan bir çalışmada çinko klorür ile doyurulan ligninin ısıl bozunmasının saf lignine göre daha düşük sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir. Çinko klorürün etkisiyle hammaddede bulunan hidrojenin 200 °C’nin altında uzaklaştığı ve bu nedenle bozunmanın gerçekleştiği gösterilmiştir (Hayashi ve ark. 2000). Bitümlü kömürün çinko klorür ile doyurulmasında ise yine benzer sonuçlara ulaşılmıştır (Ahmadpour ve Do 1996).

Çizelge 8.40’da farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının ısıl bozunma eğrileri sonuçları verilmiştir. Sonuçlar, çam kozalağının ısıl bozunma eğrisi ile karşılaştırıldığında (Çizelge 8.6), kullanılan kimyasalların hammaddenin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir.

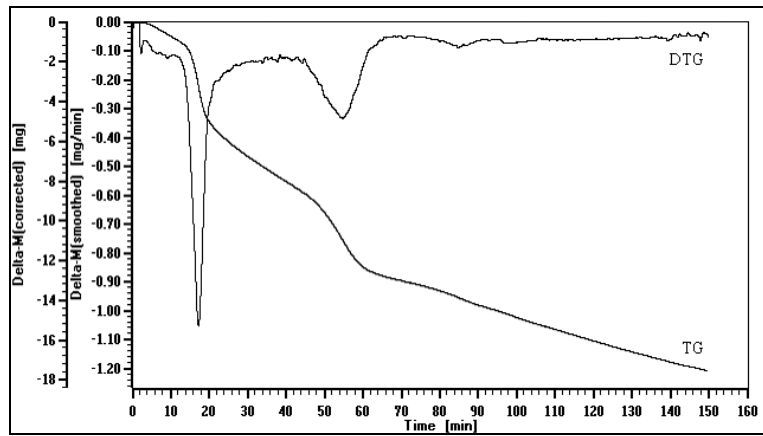
Çizelge 8.41’de farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının görünür aktivasyon enerjileri verilmiştir. Hesaplanan değerler kütle kaybının en yüksek olduğu sıcaklık aralıklarını kapsamaktadır. Çam kozalağının görünür aktivasyon enerjisi Çizelge 8.7’de 66,52 kJ/mol olarak verilmiştir. Fosforik asit ile doyurulması çam kozalağının görünür aktivasyon enerjisinde azalmaya, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile doyurulması ise görünür aktivasyon enerjisinde bir artışa neden olmuştur.



Şekil 8.78. H₃PO₄ ile doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG eğrileri



Şekil 8.79. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG eğrileri



Şekil 8.80. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG eğrileri

Çizelge 8.40. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı TG ve DTG sonuçları

Kullanılan kimyasal	Toplam Kütle Kaybı (% Ağırlıkça)	T_{1a}[*] (°C)	T_{1max}^{**} (°C)	T_{1b}^{***} (°C)	T_{2a} (°C)	T_{2max} (°C)	T_{2b} (°C)	T_{3a} (°C)	T_{3max} (°C)	T_{3b} (°C)	T_{4a} (°C)	T_{4max} (°C)	T_{4b} (°C)
H ₃ PO ₄	83,1	55	99	125	130	167	445	450	611	775	780	873	940
KOH	90,4	65	115	163	165	254	370	390	435	560	620	854	910
ZnCl ₂	88,1	50	98	129	137	193	320	470	565	678	-	-	-

*T_a: bozunmanın başladığı sıcaklık

**T_{max}: bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık

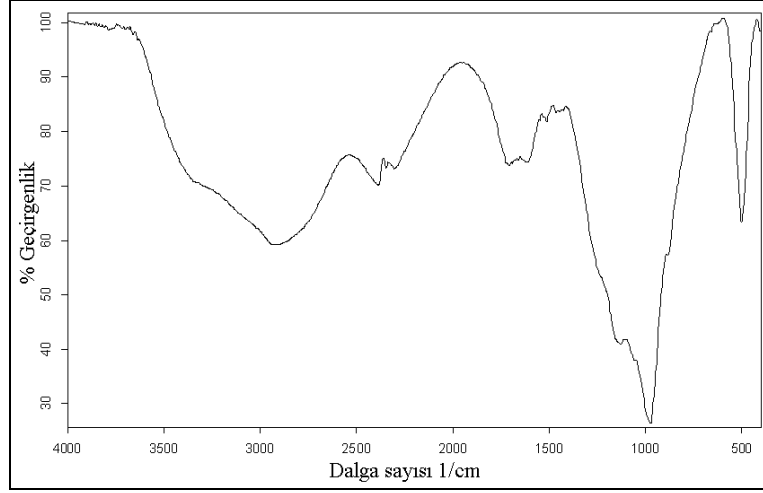
***T_b: bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

Çizelge 8.41. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı ısıl bozunma kinetiği

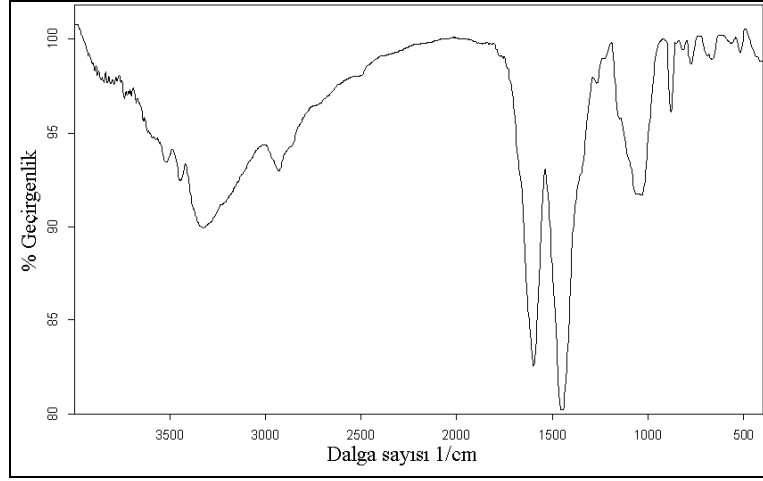
Kullanılan kimyasal	Görünür Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol)	Frekans faktörü, $\ln k_0$ (1/dakika)
H ₃ PO ₄	27,77	3,98
KOH	84,72	16,36
ZnCl ₂	99,86	23,24

8.6.3. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının FT-IR spektrumları

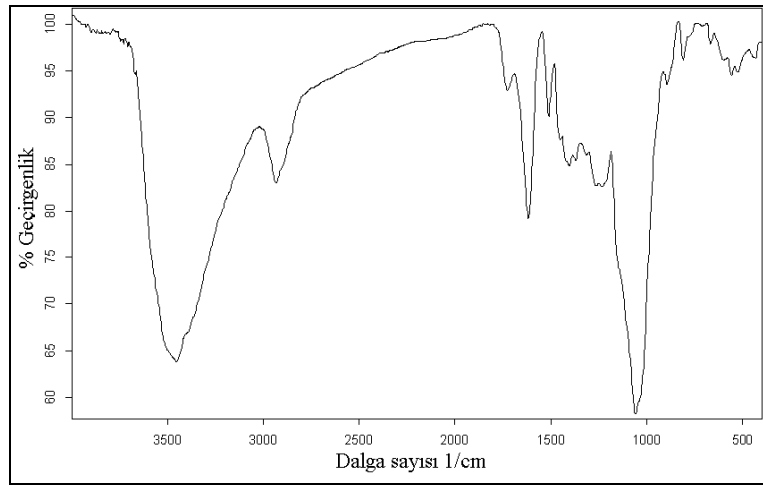
Şekil 8.81 – 8.83’de üç farklı kimyasal ile doyurulmuş çam kozalaklarının FT-IR spektrumları ve Çizelge 8.42’de FT-IR sonuçları verilmiştir. Doyurulmuş çam kozalaklarının FT-IR spektrumları da çam kozalağının FT-IR spektrumu (Şekil 8.6) ile karşılaştırıldığında farklılıklar göstermektedir. Bu da farklı kimyasalların hammaddenin yapısında değişime neden olduğunu göstermektedir. Fosforik asit ile ön işlem görmüş çam kozalaklarının spektrumunda en belirgin piklerden bir tanesi 2358 1/cm’de görülen P-H titreşim absorpsiyonudur. Bu spektrumda dikkat çeken bir diğer nokta ise 1500-1100 1/cm arasında görülen sadeleşmedir. Bu da fosforik asidin hammaddede bulunan alifatik ve aromatik bağları kırarak daha uçucu ve hafif bileşenlere ayırdığını kanıtlamaktadır. Potasyum hidroksit ile doyurulmuş çam kozalağının spektrumun da ise 1600 ve 1450 1/cm’de görülen ve sırasıyla C=C ve C-H titreşim bantlarına ait iki şiddetli pik dikkat çekmektedir. Çinko klorür ile doyurulmuş çam kozalağının spektrumu çam kozalağı spektrumuyla büyük benzerlik göstermektedir. Bu da ZnCl₂’nin hammaddede bulunan fonksiyonel grupları bozmadığını, hammadde ile bir karışım oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 8.81. H₃PO₄ ile doyurulmuş çam kozalağı FT-IR spektrumu



Şekil 8.82. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı FT-IR spektrumu



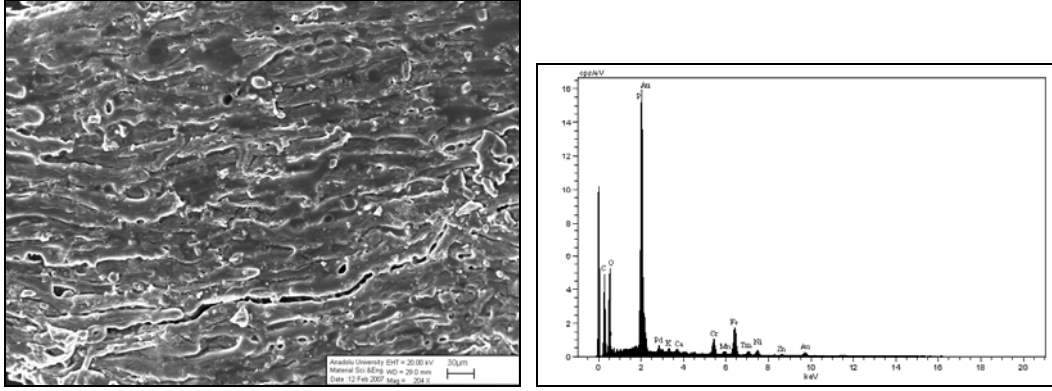
Şekil 8.83. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı FT-IR spektrumu

Çizelge 8.42. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı FT-IR sonuçları

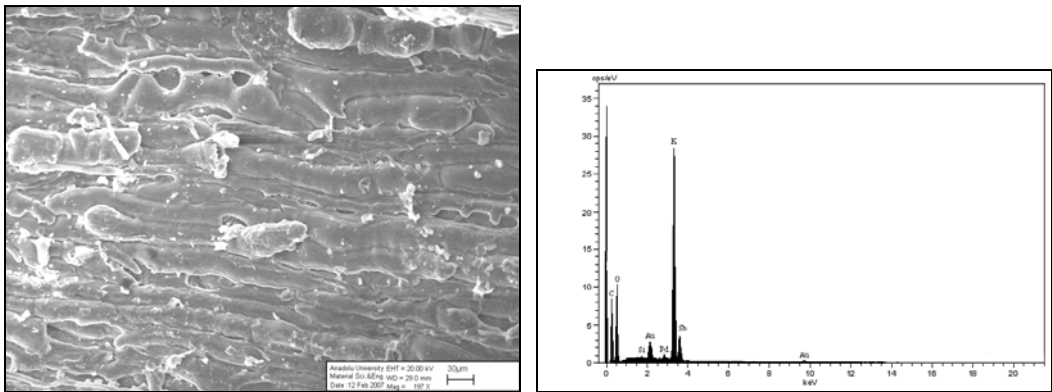
Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı		
			H ₃ PO ₄	KOH	ZnCl ₂
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3343	3322	3452
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	2935 2844	2928	2934
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil	1715	-	1731
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1605	-	1614
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1506	1598	1514
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1472	1449	1451
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	-	1357	1403
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	1250	-	1232
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1142	1158	1154
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	1060	1033	1059
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	971	882 775	895 812

8.6.4. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının SEM görüntüleri ve EDX analizleri

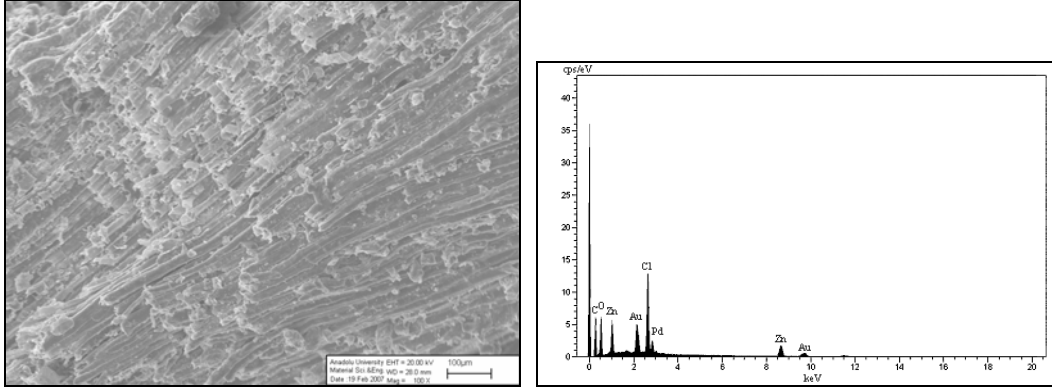
Üç farklı kimyasal ile doyurulan çam kozalağının SEM görüntüleri alınmış, EDX analizleri yapılmıştır. Çam kozalağının orijinal yapısının doyurma işlemi ile bozulmadığı, lifli yapının korunduğu Şekil 8.84-8.86'dan görülmektedir. Tüm hammaddelerin görüntüleri yan yana dizilmiş pipetleri andırmaktadır. EDX analizleri ise hammaddeden kaynaklanan karbon ve oksijen piklerinin yanı sıra her bir kimyasala özgü pikleri de içermektedir. P, K, Zn ve Cl elementlerinin miktarlarının yüksekliği Şekil 8.84 - 8.86'dan görülmektedir. Bu elementlerin güçlü pikleri çam kozalağının yapısında bulunan diğer elementlerin zayıf piklerini örtmektedir.



Şekil 8.84. H₃PO₄ doyurulmuş çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi



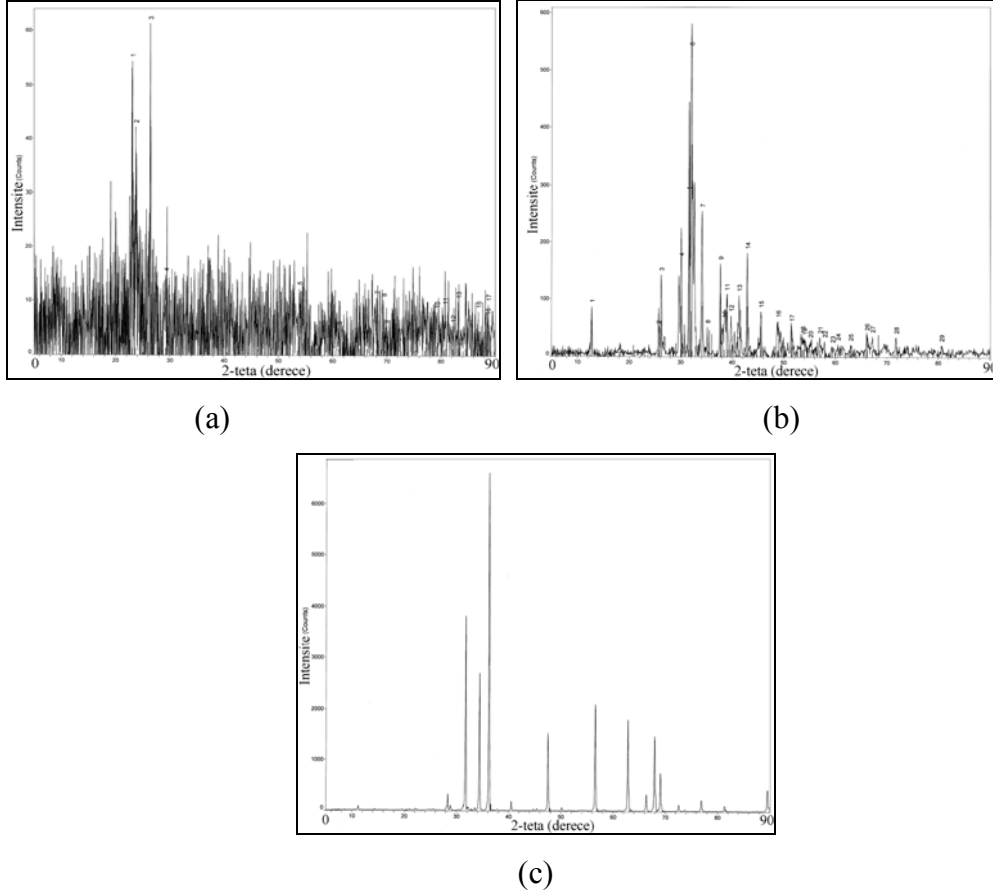
Şekil 8.85. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.86. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı SEM görüntüsü ve EDX analizi

8.6.5. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının küllerinin XRD analizleri

Çalışmalarda kullanılan dört hammadde (Şekil 8.14) dışında farklı kimyasallarla doyurulan çam kozalağının küllerinin de XRD spektrumları alınmış ve Şekil 8.87’de verilmiştir. Minerallerin asit ile yıkanması sonucunda biyokütleden uzaklaştırılarak daha kaliteli ürünlerin elde edildiği bilinmektedir (Vamvuka ve ark., 2006). Fosforik asitle doyurulan çam kozalağının külüne ait XRD bunu desteklemektedir. Şekil 8.87.a’da görülen spektrumda en şiddetli pikin grafitte ait olduğu belirlenmiştir. Bunun dışında belirgin olarak anorganik bir elemente ait pik seçilememektedir. Potasyum hidroksitle doyurulan çam kozalağı külünün (Şekil 8.87 c) ağırlıklı olarak potasyum bileşikleri içermesi beklenen bir sonuçtur ve kütüphane taraması sonucunda 30 ve 40 2 teta derece civarında görülen piklerin potasyum karbonata, 57 2 teta derece civarında görülenlerin ise potasyum kalsiyum silikata ait olduğu belirlenmiştir. Çinko klorür ile doyurulmuş hammaddenin külüne ait XRD sonucuna bakıldığında oldukça sade olduğu ve görülen tüm piklerin sadece çinko oksit (ZnO) varlığına işaret ettiği görülmüştür (Şekil 8.87 c).



Şekil 8.87. (a) H_3PO_4 , (b) KOH , (c) $ZnCl_2$ ile doyorulmuş çam kozalağı küllerinin XRD spektrumları

8.6.6. Farklı kimyasallarla doyorulmuş çam kozalağının kimyasal aktivasyon dönüşüm yüzdeleri ve ürün verimleri

Farklı sıcaklıklarda ve kimyasallar ile uygulanan ısıtma işlemde ürün verimleri kuru külsüz bazda hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 8.43’de verilmiştir. Çam kozalağına $550^{\circ}C$ ’de uygulanan piroliz ürün verimleri ile farklı kimyasallarla doyorulmuş çam kozalağının piroliz ürün verimleri karşılaştırıldığında, kullanılan kimyasalların sıvı ürün verimlerinde bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Kimyasal doyurmada amaç geniş yüzey alanlı mikro gözenek yapılı katı ürünler elde etmektir. Bu nedenle kullanılan kimyasalların sıvı ürün oluşumunda azalmaya neden olması kaçınılmazdır. Ayrıca uygulanan sıcaklıklar biyokütle pirolizi için oldukça yüksektir. Bu nedenle gazlaşma reaksiyonlarının ağırlıklı olması beklenen bir sonuçtur. Kimyasallar ile

dozurmanın çam kozalağının ısıl bozunmasında selülozun bozunma sıcaklığını 350 °C'den 250 °C ve altına düşürdüğü termogravimetrik analiz sonuçları ile açıklanmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen ısıl bozunma ile elde edilen ürünler sürükleyici gazın da etkisi ile piroliz ortamından uzaklaştırılırlar ve ikincil reaksiyonların oluşması engellenmiş olur.

Üç farklı kimyasal ile dozurulan çam kozalağına uygulanan piroliz sonucunda elde edilen katı ürünler aktif karbon olarak değerlendirilmiştir. Kullanılan hammaddenin ne kadarının amaç ürüne dönüştüğünü görebilmek için yanma yüzdeleri hesaplanmıştır. Elde edilen ürünler kullanılan kimyasal maddeye göre kullanılan çözeltiler veya miktarlarda farklılık göstermekle birlikte yıkama işleminden geçirildikten sonra kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 8.44'den de görülebileceği gibi, tüm aktivasyonlarda sıcaklığın artmasıyla birlikte yanma yüzdesinde artış olmaktadır. Yanma yüzdesinin artışı elde edilen ürün miktarının azalmasına neden olmaktadır. Genellikle % 40 civarında yanma yüzdeleri aktivasyon işlemlerinde tercih edilir ve bekleme süresinin değiştirilmesi ile hedeflenen yanma yüzdesine ulaşılır. Burada, H₃PO₄ ve ZnCl₂ ile yanma yüzdelerinde sıcaklıkla birlikte benzer oranlarda artış görülürken, KOH ile daha düşük yanma yüzdesine ulaşılmaktadır.

Çizelge 8.43. Farklı kimyasallarla dozurulmuş çam kozalağı piroliz ürün verimleri

Kullanılan kimyasal	Piroliz sıcaklığı (°C)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
Fosforik asit	600	38,5	5,6	34,3	21,6
Fosforik asit	700	32,9	4,9	35,7	26,5
Fosforik asit	800	-	-	-	-
Potasyum hidroksit	600	23,9	13,1	12,3	50,7
Potasyum hidroksit	700	15,5	10,8	14,6	59,1
Potasyum hidroksit	800	9,8	8,8	13,4	68,0
Çinko klorür	600	38,8	4,9	28,3	36,0
Çinko klorür	700	25,5	3,7	29,5	41,3
Çinko klorür	800	19,5	2,0	30,0	48,5

Çizelge 8.44. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı yanma yüzdeleri

Aktivasyon sıcaklığı (°C)		600	700	800
Yanma yüzdesi	H ₃ PO ₄	54,0	66,4	73,0
	KOH	52,2	57,2	58,8
	ZnCl ₂	58,8	68,0	73,7

8.6.7. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerinin özellikleri

Fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile doyurulmuş çam kozalağına farklı sıcaklıklarda uygulanan pirolizden elde edilen sıvı ürünlerine elementel analiz uygulanarak C, H, N, O bileşenleri belirlenmiş ve sonuçları Çizelge 8.45’de sunulmuştur.

Tüm sıvı ürünlerin üst ısıl değerlerinin yüksekliği dikkat çekmektedir. Çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün üst ısıl değeri ile farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri karşılaştırıldığında ortalama % 36’lık bir artış görülmektedir. Özellikle çinko klorür ile doyurulan çam kozalağının pirolizi ile yaklaşık 40 MJ/kg ısıl değere sahip sıvı ürün elde edilmektedir. Fosforik asit ile doyurulan çam kozalağından elde edilen sıvı ürünün piroliz sıcaklığının arttırılması ile karbon içeriğinde azalma görülmektedir. KOH ile doyurulan çam kozalağından elde edilen sıvı ürünün elementel bileşiminin piroliz sıcaklığı ile değişmediği Çizelge 8.45’de görülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte artan karbon miktarına ve artan ısıl değere çinko klorür ile doyurulmuş çam kozalağından elde edilen sıvı üründe rastlanmaktadır. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürün karbon yüzdesinin artması farklı çalışmalarda da görülmektedir. Palmiye kabuğunun 500-900 °C arasında sabit yataklı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin karbon içerikleri % 53,28’den % 83,44’e yükselmiştir. H/C değerlerinin ise sıcaklıkla birlikte 1,61’den 0,96’a azaldığı saptanmıştır (Li ve ark. 2007).

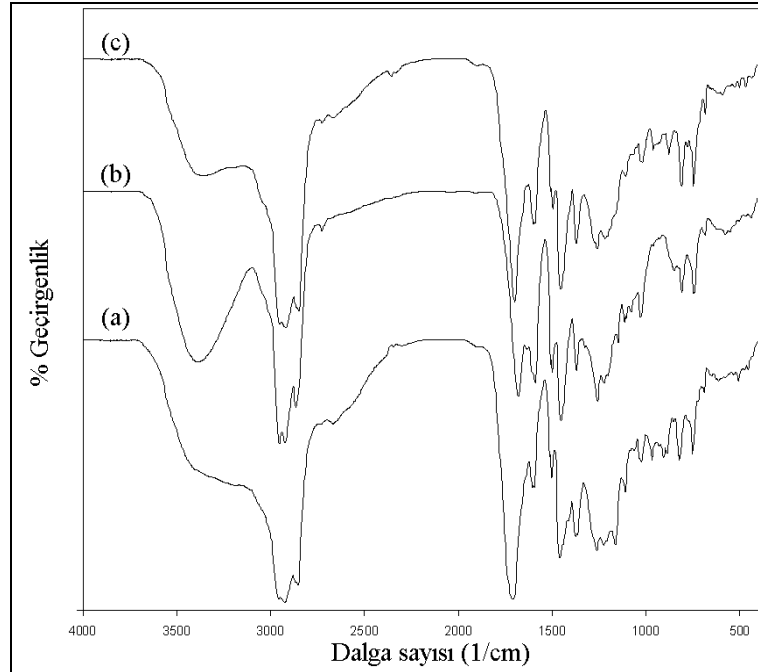
Çizelge 8.45. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünleri elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri ve molar gösterimleri

Bileşen (% ağırlıkça)	Sıvı ürün							
	Fosforik asit		Potasyum hidroksit			Çinko klorür		
	600 °C	700 °C	600 °C	700 °C	800 °C	600 °C	700 °C	800 °C
C	76,68	71,26	79,74	79,46	79,40	80,98	81,68	82,76
H	9,71	8,90	9,08	8,84	9,02	9,56	9,52	9,16
N	2,47	2,28	2,29	1,97	2,11	2,40	2,26	2,04
O*	11,04	17,56	8,89	9,73	9,47	7,06	6,54	6,04
H/C	1,51	1,49	1,36	1,33	1,36	1,41	1,39	1,32
O/C	0,11	0,18	0,08	0,09	0,09	0,065	0,06	0,055
Molar gösterimi	CH _{1,51} N _{0,03} O _{0,11}	CH _{1,49} N _{0,03} O _{0,18}	CH _{1,36} N _{0,025} O _{0,08}	CH _{1,33} N _{0,02} O _{0,09}	CH _{1,36} N _{0,02} O _{0,09}	CH _{1,41} N _{0,025} O _{0,065}	CH _{1,39} N _{0,024} O _{0,06}	CH _{1,32} N _{0,02} O _{0,055}
Üst Isıl değeri (MJ/kg)	37,93	33,77	38,21	37,87	38,16	39,91	40,18	40,12

8.6.8. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları

Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının 600°C sıcaklıkta uygulanan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 8.88’de, FT-IR sonuçları ise Çizelge 8.46’da verilmiştir.

Sıvı ürünlere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3400-3000 1/cm dalga boyu civarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını gösterir. 3000-2800 1/cm arasında görülen gerilim titreşimleri alifatik hidrojenlere (C-H) aittir. 1650 - 1750 1/cm arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığına işaret eder. Alkenlerin varlığı ise 1550 - 1650 1/cm ve 875 - 950 1/cm civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılabilir (Gonzales ve ark. 2005; Li ve ark. 2007; Özbay ve ark. 2001; Pütün ve ark. 2005). Çam kozalağın 550 °C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında 600 °C’de kimyasal aktivasyon ile elde edilen sıvı ürünlerin benzer fonksiyonel grupları içerdiği söylenebilir.



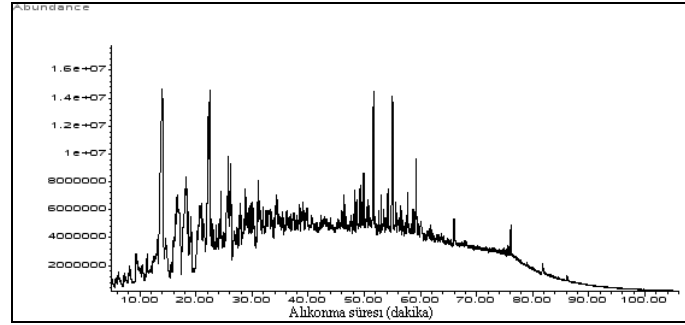
Şekil 8.88. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünleri FT-IR spektrumları; (a) H₃PO₄, (b) KOH, (c) ZnCl₂

Çizelge 8.46. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı (600 °C) sıvı ürünleri FT-IR sonuçları

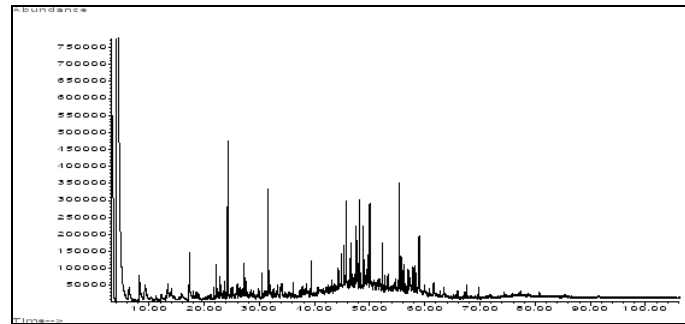
Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Sıvı Ürün		
		H ₃ PO ₄	KOH	ZnCl ₂
O-H gerilim titreşimleri	3150-3500	3330	3391	3369
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (ν_{as})	2955-2885	2928	2959 2928	2927
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (ν_s)	2885-2845	2857	2870	2857
Alken gerilim titreşim bandı $\nu(C=C)$	1700-1400	1607	1597 1513	1607
Karbonil titreşim bandı (C=O)	1715-1680	1712	1683	1708
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1474-1465	1462	1457	1461
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme (δ_s) titreşim bandı	1389-1374	1379	1377	1381
C-O gerilim titreşim bandı	1264-1245	1265	1264	1269
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1172-1100	1111 1167	1122 1154	1113

8.6.9. Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları

Farklı kimyasallar ile doyurulmuş çam kozalağının 600°C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları Şekil 8.89 ve Şekil 8.90’da kromatogram sonuçları ise Çizelge 8.47’de verilmiştir. KOH kullanılarak elde edilen sıvı ürünün ağırlıklı olarak fenol ve fenolik bileşikler içerdiği görülmektedir. ZnCl₂ kullanılarak elde edilen sıvı üründe ise furfural en büyük oranda bulunan kimyasal bileşiktir. Genel olarak sıvı ürünlerin ana bileşenlerinin aromatikler olduğu görülmektedir. KOH ve ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları ile çam kozalağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün kromatogramı karşılaştırıldığında, kullanılan kimyasalların sıvı ürün bileşiminde etkili olduğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 8.89. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 8.90. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı

Çizelge 8.47. Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünleri GC/MS sonuçları

Bileşen	Molekül formülü	Molekül ağırlığı	Alınma süresi (dakika)	
			Kullanılan kimyasallar	
			Potasyum hidroksit	Çinko klorür
2-Furankarboksialdehit (Furfural)	C ₅ H ₄ O ₂	96,02		4,19 - 4,30
Metilfurfural	C ₆ H ₆ O ₂	110,0		8,18
Fenol	C ₆ H ₆ O	94,04	9,30 – 13,42	9,24
Guaiakol (2- metoksifenol)	C ₇ H ₈ O ₂	124,05	13,97 – 14,08	
1-metil-1H-Indene	C ₁₀ H ₁₀	130,18	16,01	
Dimetoksibenzen	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,16	16,27 – 16,62	
Dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	122,07	16,79 – 17,99 – 18,13	
Naftalin	C ₁₀ H ₈	128,06		17,29
3-metoksi-2-metilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	138,07	18,27 – 18,31	
Trimetilfenol	C ₉ H ₁₂ O	136,09	22,15	
4-etil-2-metoksifenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,08	22,42	
5-Etil-1,3-dimetilindan	C ₁₃ H ₁₈	174,14		24,25
Timolasetat	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192,12	25,45	
2,3,5,6-tetrametilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	150,10	25,70	
2-metoksi-4-propilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,10	26,10	
Dietilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	150,10	28,76	

Çizelge 8.47. (Devam) Farklı kimyasallarla doyurulmuş çam kozalağı sıvı ürünleri GC/MS sonuçları

Izo Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,08	29,50	
Trietilbenzene	C ₁₂ H ₁₈	162,12	31,52	
1,1,4,6,7-Pentametil-2,3-dihidroinden	C ₁₄ H ₂₀	188,16		31,61
Izomaturin	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254,09		45,34 - 45,72
1 amino-4-hidroksi,9,10-Antrasendion	C ₁₄ H ₉ NO ₃	239,06		48,08
s-Indacen-1(2H)-on, tetrahidro, heksametil	C ₁₈ H ₂₄ O	256,18		48,85
3,6-dimetilfenantren	C ₁₆ H ₁₄	206,11	49,88	
Izomaturin	C ₁₆ H ₄ O ₃	188,16		50,00
Dimetoksifenantren	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	238,10	51,64	
1-Metil-7-(-1-metil etil)fenantren	C ₁₈ H ₁₈	234,14	55,03	
1-Etoksi- 9,10- antrasendion	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	270,16		55,42
7,14-Dimetil-7,14-dihidro-propandilinden annulen	C ₁₄ H ₂₀	248,16		58,97

8.6.10. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların özellikleri

Çizelge 8.48’de kimyasal aktivasyon ile üç farklı sıcaklıkta elde edilen aktif karbonların ön ve elementel analiz sonuçları ile pH değerleri ve yığın yoğunlukları verilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar kimyasallarından arındırılmak üzere yıkama işlemine tabi tutulup, etüvde kurutulduğu için nem içerikleri ihmal edilebilecek düzeydedir ve Çizelge 8.48’de verilmemiştir.

Fosforik asit ile doyurulmuş çam kozalağından elde edilen aktif karbonların kül içeriklerinin aktivasyon sıcaklığı ile arttığı görülmektedir. Karbon içeriği ise 700 °C’de en yüksek değere ulaşmıştır. Potasyum hidroksit kullanılarak uygulanan aktivasyondan elde edilen aktif karbonların kül içeriklerinde artan sıcaklıkla birlikte azalma görülmektedir. Benzer azalma aktif karbonların karbon miktarları için de geçerlidir. Çam kozalaklarının çinko klorür ile doyurularak aktive edilmesi ile elde edilen ürünlerde ise kül ve karbon miktarları sıcaklığın yükselmesi ile artmaktadır. Tüm aktif karbonlar içerisinde en az kül ve en yüksek karbon içeriği ile çinko klorür kullanılarak 800 °C’de elde edilen aktif karbon, ticari aktif karbon ile en fazla uyum içinde bulunandır.

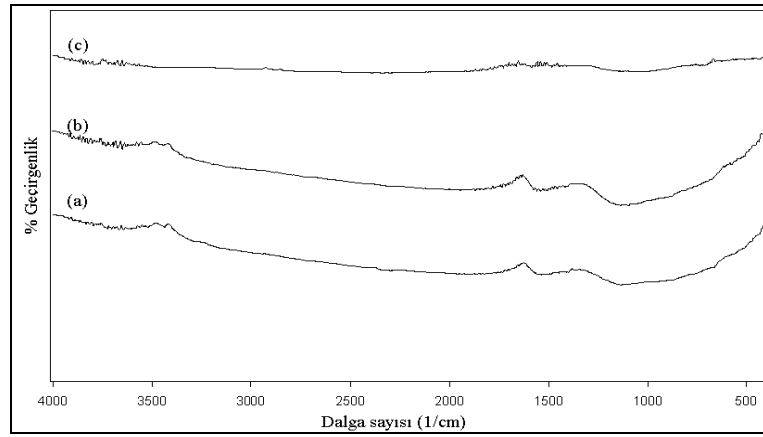
Üç farklı kimyasal kullanıldığında elde edilen aktif karbonların yığın yoğunluklarının aktivasyon sıcaklığının artması ile azaldığı görülmektedir. pH değerleri incelenecek olursa, H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif karbonların 2,5 ile 4,2 arasında; KOH kullanılarak elde edilen aktif karbonların 8,2 ile 7,0 arasında ve ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların 4,5 ile 5,0 arasında olduğu görülmektedir. Ticari aktif karbonların pH değerlerinin nötr olması istenmektedir, bu durumda H₃PO₄ ve ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların pH değerlerinin bazik çözeltiler kullanılarak nötr hale getirilmesi gerekmektedir.

Çizelge 8.48. Çam kozalağından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların özellikleri

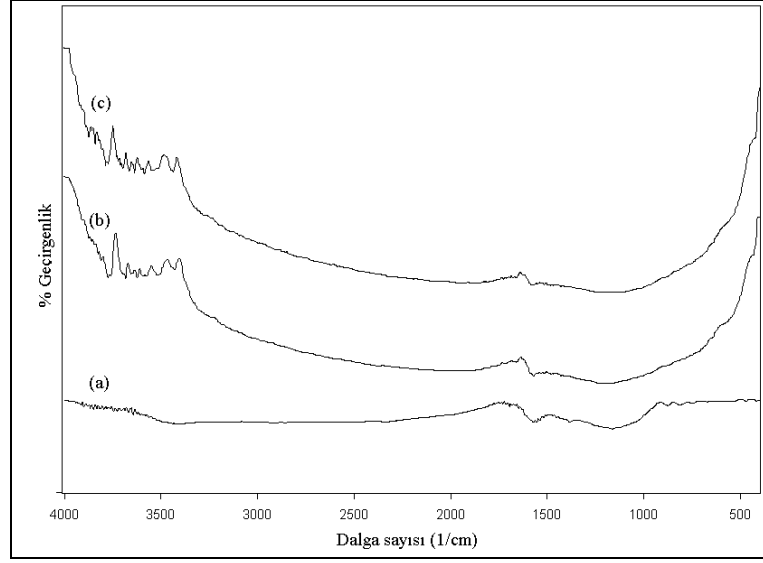
		H₃PO₄			KOH			ZnCl₂		
Sıcaklık (°C)		600	700	800	600	700	800	600	700	800
Ön analiz	% nem	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	% kül	1,93	6,64	14,99	4,18	3,18	3,15	1,2	1,4	0,8
Elementel analiz (% külsüz (kuru temel))	Karbon	71,45	83,33	78,31	97,16	83,56	77,54	68,52	95,94	95,56
	Hidrojen	1,12	0,86	0,94	0,73	0,62	0,52	1,11	1,22	0,71
	Azot	0,92	1,18	1,47	1,25	1,14	0,83	1,32	1,52	0,91
	Oksijen (farktan)	26,51	14,63	19,28	0,86	14,68	21,11	29,05	1,32	2,82
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)		321,4	316,5	310,2	90,7	86,2	80,0	224,4	222,1	217,4
PH		2,5	2,7	3,2	8,2	8,1	7,1	4,7	4,9	4,6

8.6.11. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

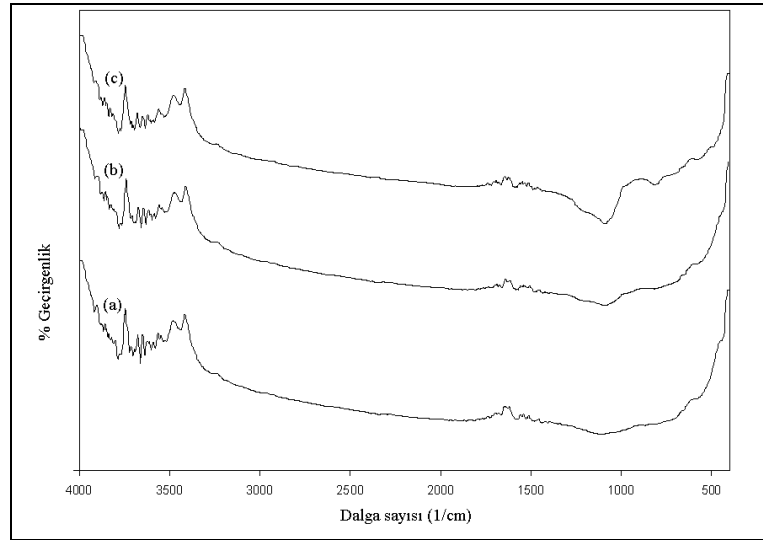
Aktif karbonların fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve aktivasyon sıcaklığının yapı üzerindeki etkisinin görülmesi nedeniyle FT-IR spektrumları alınmıştır (Şekil 8.91-8.93). Aktif karbonların FT-IR spektrumlarına bakıldığında daha önce yapılmış çalışmalar da göz önünde bulundurulduğunda; 3600-3300 1/cm arasında görülen O-H gerilim bandı hidroksil, asit veya fenollerin; 3300-2800 1/cm arasında görülen C-H gerilim bandı alifatik, olefinik ve aromatik yapıların; 1700-1500 1/cm arasında görülen C=C gerilim bandı olefinik, aromatik yapıların; 1300-1200 ve 1160-1000 1/cm arasında görülen C-O gerilim bandı alkol, fenol, eter veya esterlerin varlığına işaret eder (Mohamed ve ark., 2006). Fosforik asit kullanılarak elde edilen aktif karbonlarda 1300-900 1/cm arasında görülen geniş bant 1150 1/cm civarında pik vermektedir ve fosfor ve oksijenli bileşiklerin varlığını gösterir (Budinova ve ark., 2006).



Şekil 8.91. H₃PO₄ ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları FT-IR spektrumları; (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C



Şekil 8.92. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları FT-IR spektrumları; (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C



Şekil 8.93. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları FT-IR spektrumları; (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C

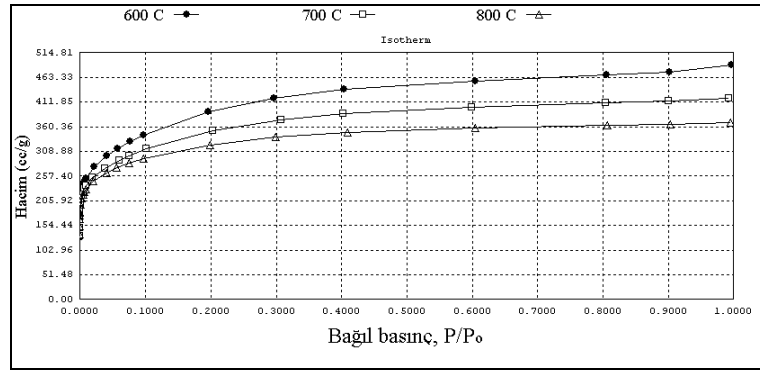
8.6.12. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları

Aktivasyon sonrasında elde edilen ürünlerin yüzey alanlarının belirlenmesi elde edilen aktif karbonların iyi bir adsorban olup olamayacağı hakkında fikir verir. Bu amaçla yapılan yüzey alanı analizlerine bakıldığında çok küçük bir yüzey alanına sahip olan hammaddeden 1000 m²/g değerlerine kadar ulaşan yüzey alanlarının elde edilmesi oldukça iyi bir sonuç olarak değerlendirilebilir. N₂ adsorpsiyon izotermine bakıldığında aktif karbonların mikro gözenek yapısına sahip malzemeler için uygun görülen Tip 1, Langmuir izotermine benzer izoterm verdiğini görülmektedir (Şekil 8.94 -8.96).

Fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür aktif karbon üretiminde sıklıkla kullanılan kimyasallardan olup, mikro gözeneklerin oluşumunda etkilidir (Azevedo ve ark., 2007). Çizelge 8.49 - 8.51'den farklı sıcaklıklarda H₃PO₄, KOH ve ZnCl₂ ile uygulanan aktivasyon sonucunda mikro gözenek yapısına sahip aktif karbonlar elde edildiği görülmektedir. Mikro gözeneklerden kaynaklanan geniş alan aktif karbonların yüzey alanlarındaki genişliği açıklamaktadır.

Çizelge 8.49'dan fosforik asit ile doyurulan çam kozalaklarından elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının ve toplam gözenek hacimlerinin artan aktivasyon sıcaklığı ile azaldığı görülmektedir. En geniş BET yüzey alanı 600 °C'de 1377 m²/g olarak hesaplanmış olup, bunun 1256 m²/g'ını mikro gözeneklerden kaynaklanan alan oluşturmaktadır. Sıcaklık 800°C'ye çıkarıldığında yüzey alanında % 15'lik bir azalma olmaktadır. Bu sonuç daha önce yapılmış çalışmalarla uyum içerisindedir. Hayashi ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada ligninin fosforik asit ile kimyasal aktivasyonunda en geniş yüzey alanlarına 500-600°C arasında ulaşıldığı, sıcaklığın artmasıyla yüzey alanının küçüldüğü saptanmıştır. Fosforik asitle doyurulmuş çam kozalağından üç farklı sıcaklıkta elde edilen aktif karbonların gözeneklerinin ortalama çapı 20 Å civarındadır. Bu da mikro gözenek yapısını desteklemektedir. Sarı kavak ve beyaz meşenin farklı oranlarda H₃PO₄ kullanılarak kimyasal aktivasyonunda, H₃PO₄/hammadde oranının artması ile mikro gözenek hacimlerinin sabit kaldığı ve hatta azaldığı, mezo gözenek hacimlerinin ise artan oranlarla birlikte arttığı

belirlenmiştir. Hammadde-kimyasal oranının gözenek yapısında önemli etkenlerden bir tanesi olduğu sonucuna varılmıştır (Jagtoyen ve Derbyshire,1998). Azevedo ve ark. (2007). Bir başka çalışmada ise tekstil atıklarına uygulanan fosforik asit aktivasyonunda sıcaklığın artırılması ile yüzey alanının da küçüldüğü, asit:hammadde oranının % 20'den % 200'e artırılması ile de yüzey alanlarının 500 m²/g'dan yaklaşık 2400 m²/g'a yükseldiği bulunmuştur (Williams ve Reed 2004).

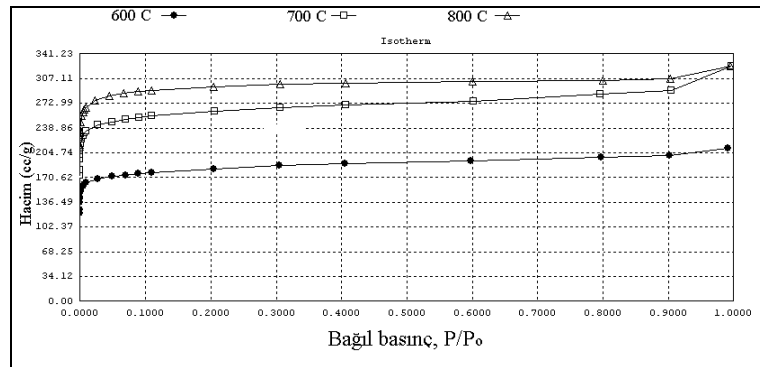


Şekil 8.94. H₃PO₄ ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları adsorpsiyon izotermeleri

Çizelge 8.49. H₃PO₄ ile doyurulmuş çam kozalağından elde edilen ürünlerin yüzey analizleri

Sıcaklık (°C)	600	700	800
S _{BET} (m ² /g)	1377	1240	1166
V _{toplam} (cm ³ /g)	0,754	0,644	0,568
V _{mikro} (cm ³ /g)	0,585	0,53	0,49
S _{mikro} (m ² /g)	1256	1150	1105
S _{dış yüzey} (m ² /g)	12	90	61
r _{ortalama} (Å)	21,9	20,78	19,48

Potasyum hidroksit ile doyurulmuş çam kozalağının aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları, ortalama çapları, mikro gözenek alanları gibi yüzey özellikleri Çizelge 8.50’de verilmiştir. Şekil 8.95’de verilen N₂ adsorpsiyon eğrilerinden de görülebileceği gibi artan aktivasyon sıcaklığı ile aktif karbonların azot adsorplama kapasiteleri artmakta ve böylelikle daha geniş yüzey alanı ile karakterize edilmektedirler. 600 °C’de 695 m²/g olan BET yüzey alanı % 64’lük bir artış ile 800 °C’de 1140 m²/g’a ulaşmaktadır. 800 °C’de elde edilen aktif karbonun toplam yüzey alanının %98,7’si mikro gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Literatürde çeşitli hammadde ve KOH kullanılarak kimyasal aktivasyonla sentezlenen aktif karbonların genelde yüksek yüzey alanlarına sahip olduğuna dair çalışmalar bulunmaktadır. Guo ve ark. (2003), pirinç kabuğunu farklı oranlarda KOH ile farklı sıcaklıklarda aktifleştirerek 1400-3014 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmişlerdir. Yang ve Lua (2003) antep fıstığı kabuğunu KOH ile aktifleştirerek 2259 m²/g yüzey alanı elde etmişlerdir. Macia-Agullo ve ark. (2004) kömür katranını KOH ve NaOH ile aktifleştirerek 1130-3033 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir.



Şekil 8.95. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı aktif karbonları adsorpsiyon izotermi

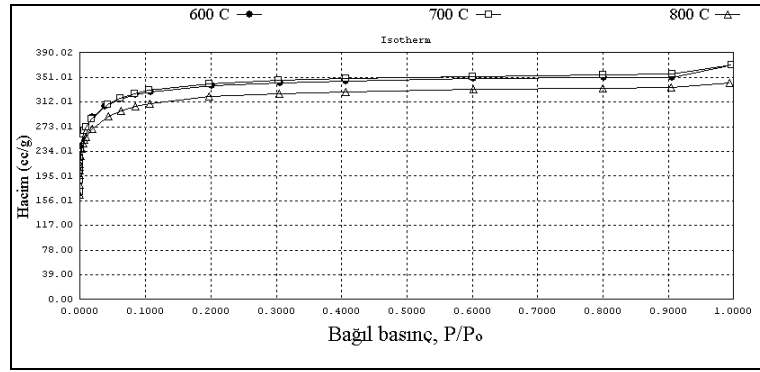
Çizelge 8.50. KOH ile doyurulmuş çam kozalağından elde edilen ürünlerin yüzey analizleri

Sıcaklık (°C)	600	700	800
S _{BET} (m ² /g)	695	999	1140
V _{toplam} (cm ³ /g)	0,324	0,498	0,4996
V _{mikro} (cm ³ /g)	0,273	0,386	0,452
S _{mikro} (m ² /g)	665,4	951,1	1125
S _{dış yüzey} (m ² /g)	29,3	47,7	15,6
r _{ortalama} (Å)	18,66	19,94	17,5

Çizelge 8.51 ve Şekil 8.96'da çam kozalağının çinko klorür ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri verilmiştir. Sıcaklık değişimi ile BET yüzey alanlarında büyük bir değişim olmamakla birlikte en geniş yüzey alanına 1302 m²/g ile 800°C'de çalışıldığında ulaşıldığı görülmektedir. Aynı sıcaklıkta toplam gözenek hacmi 0,57 cm³/g olarak hesaplanmaktadır. Ortalama gözenek çapı ise tüm sıcaklıklarda 17,5 Å'dır. Çinko klorür aktivasyon işlemi sırasında dehidrasyona neden olduğu için piroliz sonrasında geriye yüksek karbon içerikli ve mezo-mikro gözenekli bir katı ürün bırakır. Azevedo ve ark. (2007) hindistan cevizi kabuğu ile ZnCl₂'ü 1/1 oranında doyurarak 500°C'de yavaş pirolizini çalışmışlar ve elde edilen aktif karbonların yüzey özelliklerini belirlemişlerdir. BET yüzey alanı 1266 m²/g olduğunda ortalama gözenek çapı 11,5 Å olarak bulunmuştur ve mikro gözeneklilik yüzdesi 92,4 olarak hesaplanmıştır.

Diğer kimyasalların da aktif karbonların yüzey alanlarında iyileştirme yaptığı farklı çalışmalarla gösterilmiştir. Ligninin 500 ile 900°C sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen katı ürünlerinin yüzey alanları 10 ile 50 m²/g arasında değişirken, çinko klorür ve fosforik asit aktivasyonu ile yüzey alanının sırasıyla 1000 m²/g ve 700 m²/g civarına ulaştığı görülmüştür. Aktivasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisi incelendiğinde 500-600 °C arası sıcaklıklarda en geniş yüzey alanının elde edildiği saptanmıştır (Hayashi ve ark. 2000). Şişe mantarının farklı derişimlerde KOH ve H₃PO₄ ile farklı oranlarda doyurulması ile kimyasal aktivasyonu 450, 600 ve 700 °C'de Carrott ve ark. (2006) tarafından çalışılmıştır. Potasyum hidroksit için en yüksek yüzey alanına 700 °C'de ulaşılırken, fosforik asit için 450 °C'nin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Fiziksel aktivasyon ile kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları karşılaştırıldığında kimyasal aktivasyonun daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bunun nedeni gözenek oluşumu etkileyen mekanizmaların iki yöntemde birbirinden farklı olmasıdır. Fiziksel aktivasyonda su buharı veya CO₂ karbon matrisine girerek, iç kısımlara doğru ilerler ve buralarda safsızlıkları temizler veya uçucular halinde uzaklaşmasını sağlar. Kimyasal aktivasyonda ise hammaddeye emdirilen kimyasallar ısı bozunma sırasında değişikliğe yol açarlar ve böylelikle gözeneklerin oluşması sırasında daha etkin bir rol oynarlar (Ioannidou ve Zabaniotou 2007).



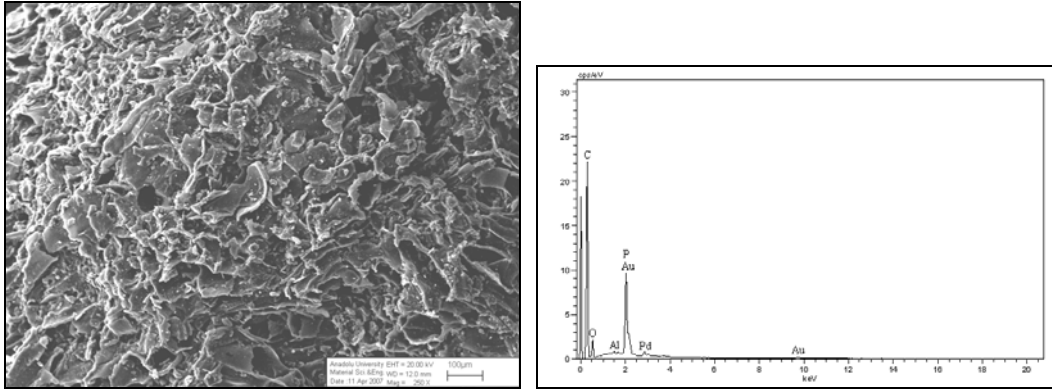
Şekil 8.96. ZnCl₂ ile doyunmuş çam kozalağı aktif karbonları adsorpsiyon izotermeleri

Çizelge 8.51. ZnCl₂ ile doyunmuş çam kozalağından elde edilen ürünlerin yüzey analizleri

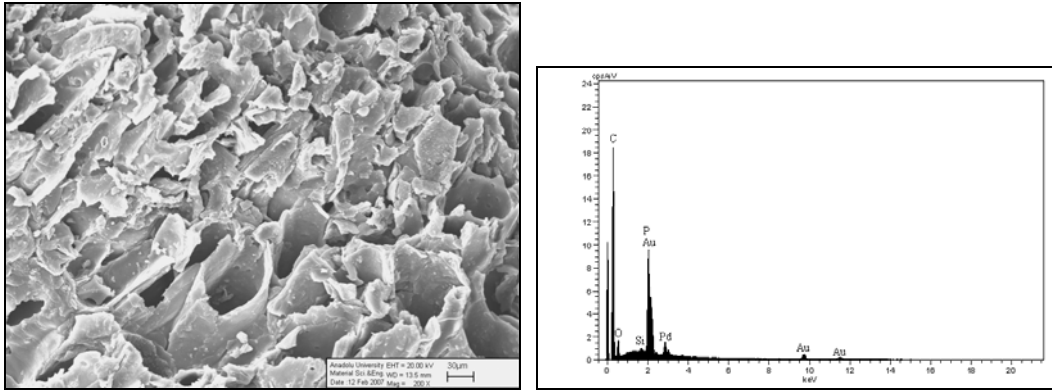
Sıcaklık (°C)	600	700	800
S _{BET} (m ² /g)	1292	1220	1302
V _{toplam} (cm ³ /g)	0,571	0,526	0,570
V _{mikro} (cm ³ /g)	0,518	0,491	0,5215
S _{mikro} (m ² /g)	1273	1199	1280
S _{dış yüzey} (m ² /g)	18,97	20,2	21,97
r _{ortalama} (Å)	17,67	17,25	17,5

8.6.13. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDX analizleri

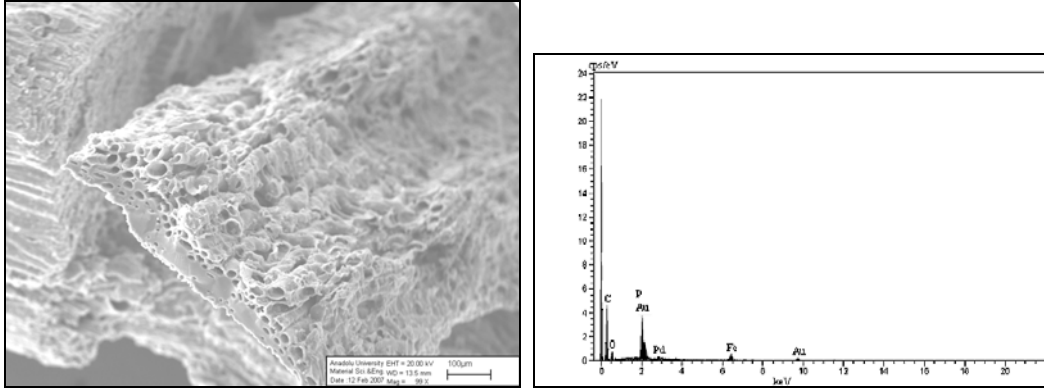
Fosforik asit ile doydurulmuş çam kozalağında üç farklı sıcaklıkta elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 8.97 - 8.99'da verilmiştir. Aktif karbonların gözenek yapıları SEM fotoğraflarından görülmektedir. 800 °C'de uygulanan aktif karbonun görüntüsü çam kozalağının lifli yapısındaki değişimi göstermektedir. Lifli yapının hâlâ korunmasına karşın, içleri boşalmış lifler yan yana dizilmiş şekilde yer almakta ve bu görüntüler geniş yüzey alanını desteklemektedir. EDX analizleri ise sıcaklığın artması ile birlikte karbon miktarındaki azalmayı göstermektedir. Aktif karbonların piroliz işleminden sonra yıkanmasına rağmen fosfordan tamamen temizlenemediği EDX analizinden anlaşılmaktadır.



Şekil 8.97. H₃PO₄ ile doydurulmuş çam kozalağı (600 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi

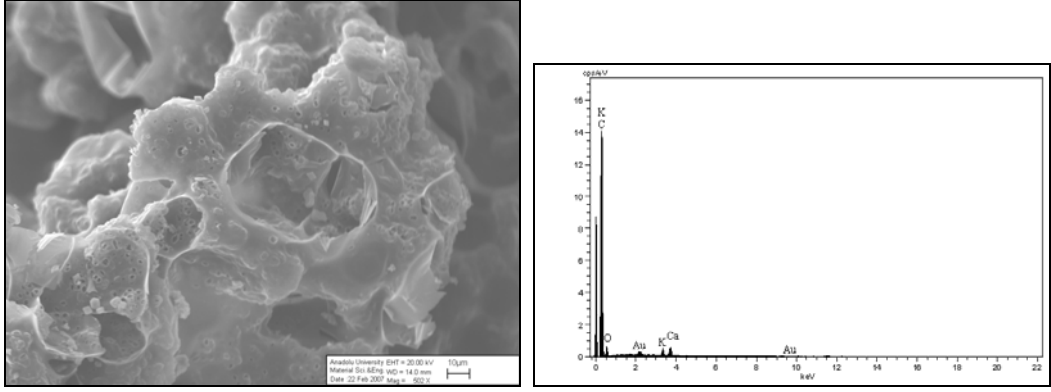


Şekil 8.98. H₃PO₄ ile doydurulmuş çam kozalağı (700 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi

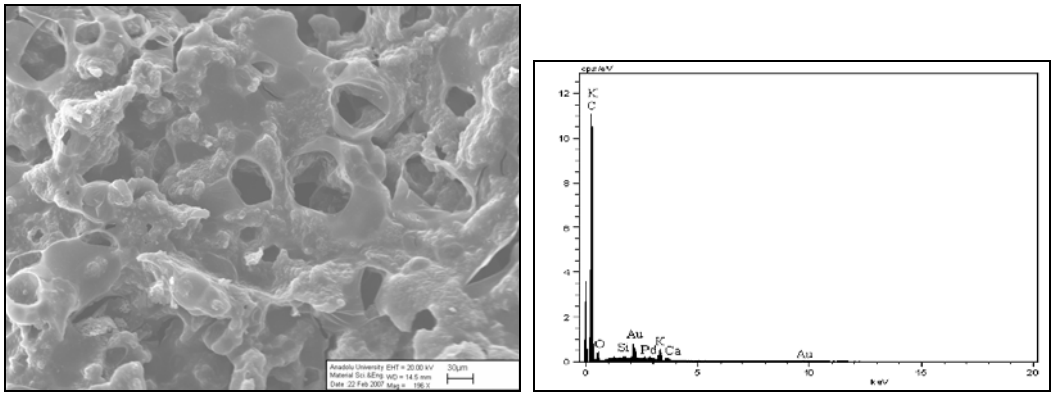


Şekil 8.99. H_3PO_4 ile doyurulmuş çam kozalağı (800 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi

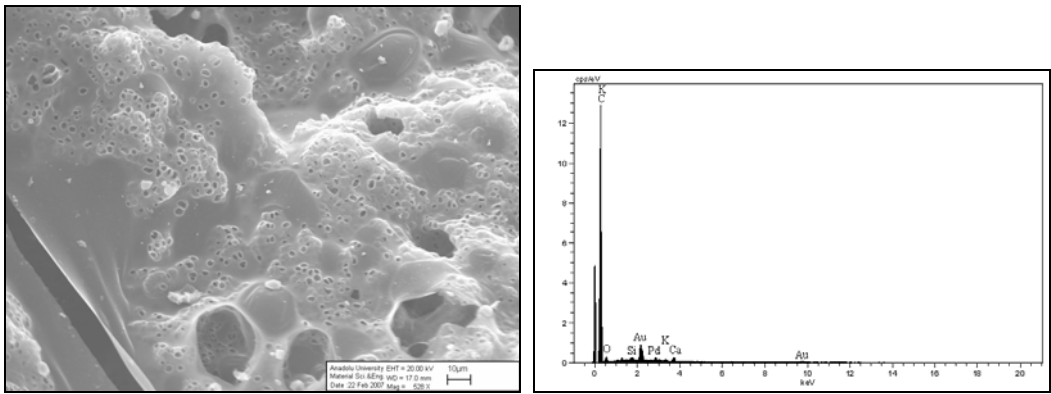
Potasyum hidroksit ile doyurulmuş çam kozalağından üç farklı sıcaklıkta elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 8.100 - 8.102’de verilmiştir. Aktif karbonlarda çam kozalağının lifli yapısının tamamen bozularak yerini farklı çaplarda gözenekler içeren yapıya bıraktığı görülmektedir. En yüksek sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun diğerlerinden daha farklı bir yapıdadır. Bu aktif karbonda makro gözenekler üzerinde oluşmuş mikro gözenekler geniş yüzey alanını açıklamaktadır. SEM görüntüleri çizelge 8.50’de aktif karbonlar için verilen ortalama çapları da desteklemektedir. Ortalama çapı 17,5 Å olan 800 °C’de elde edilen aktif karbonun mikro gözenekli yapısı Şekil 8.102’de görülmektedir. Deniz mercanı görünümünde olan aktif karbonların EDX analizleri de aktif karbonlar üzerinde yıkama işlemine rağmen potasyumun bulunduğunu göstermektedir. Tüm sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonlarda kalsiyumun varlığına da rastlanmaktadır.



Şekil 8.100. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı (600 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi

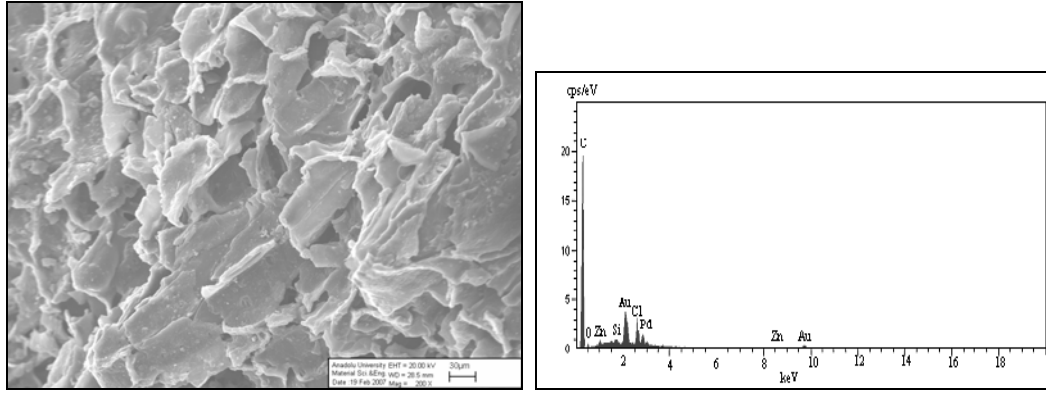


Şekil 8.101. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı (700 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi

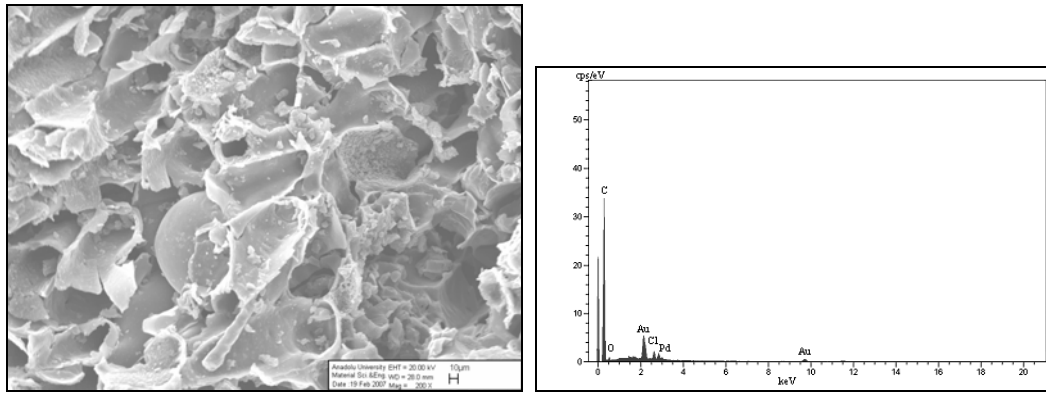


Şekil 8.102. KOH ile doyurulmuş çam kozalağı (800 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi

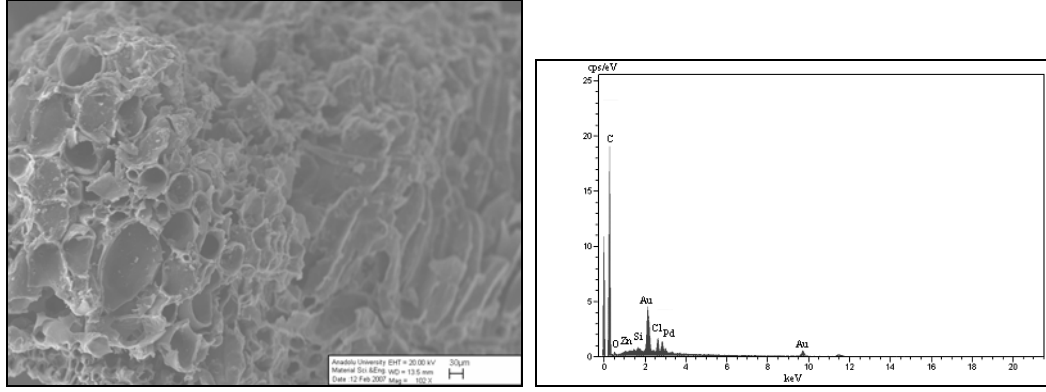
Şekil 8.103 - 8.105’de çinko klorür ile doyurulmuş çam kozalağında üç farklı sıcaklıkta elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri verilmiştir. Kırılmış lifler görünümünde olan aktif karbonların yüzey alanlarının ve gözenek yapılarının birbiriyle hemen hemen aynı olması, görüntülerindeki benzerlik ile desteklenmektedir. Gözenekleri bal peteğini andıran 800 °C’de elde edilen aktif karbon diğer sıcaklıklara göre daha derli toplu bir yapıdadır. EDX analiz sonuçları ise kül içerikleri ile uyumludur. Aktif karbonların tamamen geri alınamayan çinko ve klor elementleri dışında karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğu görülebilir. Az miktarda silisyum da aktif karbonda bulunan elementler arasındadır.



Şekil 8.103. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı (600 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.104. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı (700 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 8.105. ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalağı (800 °C) aktif karbonu SEM görüntüsü ve EDX analizi

8.7. Aktif Karbonların Adsorban Olarak Değerlendirilmesi

Bu bölümde; fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel metalini adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon; kullanılan aktif karbonun fiziksel özelliğine (gözenek çapı ve yüzey alanı gibi), elde edildiği hammaddeye, yapısında bulunan hidrojen ve oksijene bağlıdır. Ayrıca, çözeltinin derişimi, pH'sı ve sıcaklığı ile aktif karbonun çözelti ile temas süresi de adsorpsiyonda etkilidir. Bu çalışmada; adsorban miktarının, çözelti başlangıç derişiminin ve temas süresinin, adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır.

8.7.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi

Adsorban miktarının, metal adsorpsiyonuna etkisi araştırılırken, tüm aktif karbonlar 0,025-0,6 g arasında alınmıştır. Aktif karbon miktarının artması ile adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzey alanının arttığı bilinmektedir. Ancak adsorpsiyonda yüzey alanı kadar etkili olan pH, sıcaklık gibi diğer parametreler yüzey alanı ve gözenek hacimlerine bakılmaksızın adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Özellikle çözeltinin pH'ı adsorpsiyonda büyük ölçüde etkili olmaktadır. Yüzey alanı 590 m²/g olarak belirlenmiş ticari aktif karbonun farklı pH'larda nikel adsorpsiyonu çalışılmış ve çözelti pH'ı 4'den 7'ye çıkarıldığında nikel gideriminin % 0'dan % 100'lere çıktığı görülmüştür (Seco ve ark. 1997). Bir

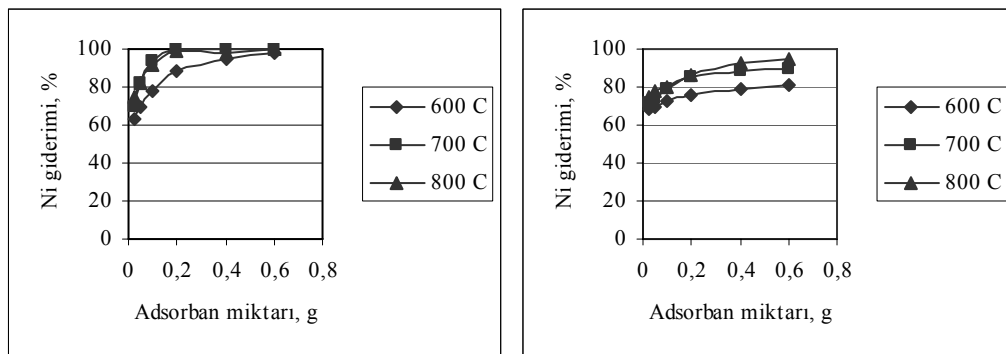
başka çalışmada ise, yer fıstığı kabuklarının fosforik asit ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların nikel adsorpsiyonu iki farklı pH'da denenmiştir ve pH 4,5'den 6,0'a çıkarıldığında nikel gideriminin büyük ölçüde arttığı görülmüştür (Romero ve ark. 2004). Sulu çözeltilerde, metal hidroksitlerin çökmeleri veya çözeltide asılı kalmaları da önemli bir sorundur. Bunda da etkili parametre çözeltinin pH'sıdır.

Aktif karbonun pH'sı da en az çözeltinin pH'sı kadar etkili bir parametredir. Bu yüzden aktif karbonlarda nötral pH genellikle tercih edilir. Çalışmada kullanılan aktif karbonların pH değerleri Çizelge 8.31 – 8.34 ve Çizelge 8.48'de verilmiştir. Su buharı ve karbondioksit ortamlarında elde edilen tüm aktif karbonlar bazik özellik göstermektedirler. Fosforik asit ve çinko klorür kullanıldığında ise elde edilen aktif karbonlar asidik, potasyum hidroksit kullanıldığında bazik özellik göstermektedirler.

Çam kozalağının fiziksel ve kimyasal aktivasyondan elde edilen aktif karbonların, yüzey alanlarının yüksek olmasından dolayı iyi bir adsorban olmaları beklenir. Bu nedenle, elde edilen aktif karbonlara nikel adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. Adsorban miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde beklenildiği üzere, adsorban miktarı arttıkça 10 ppm'lik çözeltiden nikelin adsorplanma yüzdesi artmıştır (Şekil 8.106). Bu durum 0,2 g'a kadar gözlenirken, adsorban miktarının daha fazla artırılması adsorplama yüzdesinde bir değişime neden olmamıştır. Aktif karbonların elde edildiği sıcaklıkların (600, 700, 800 °C) adsorplama kapasitesi üzerinde çok etkili olmadığı saptanmıştır. Ancak, su buharı ve karbondioksit ortamlarında 600 °C'de elde edilen aktif karbonların diğer sıcaklıklara göre daha düşük adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Su buharı ortamında elde edilen aktif karbonların karbondioksit ortamında elde edilenlere göre daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlarda, adsorban miktarının nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 8.107'de verilmiştir. Adsorban miktarının artması ile adsorplanan nikel yüzdesinde gözlenen artış, kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar için de geçerli olmuştur. Özellikle ZnCl₂ ile doyurulmuş çam kozalaklarından elde edilen aktif karbonlarda adsorban miktarı 0,4 g'ın üzerine çıkarıldığında nikel adsorplama kapasitesinin % 100'e yaklaştığı

görülmüştür. Basso ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada bambu (*ArundoDonax*) kullanılarak farklı ortamlarda elde edilen aktif karbonların nikel adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Sulu çözeltide adsorban miktarının artırılması ile adsorplanan nikel yüzdesinin arttığı; adsorban miktarının 0,2-0,4 g/100mL'den daha yüksek olduğu durumlarda ise adsorplanan nikel yüzdesinde bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

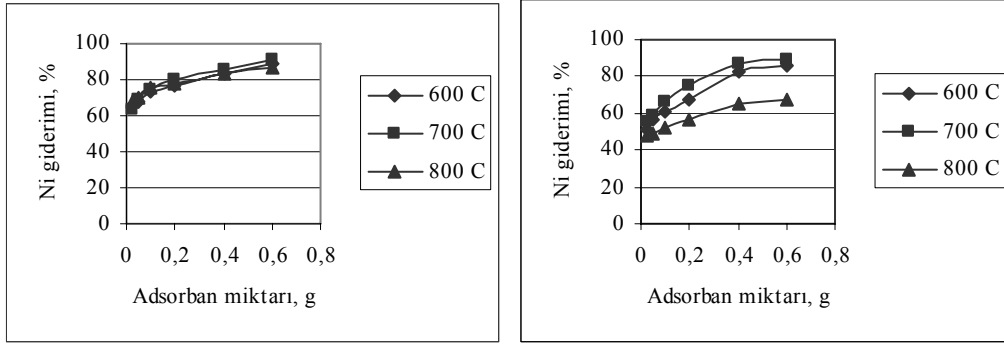
Şekil 8.108'de soya küspesi katı ürününden su buharı ve karbondioksit ortamlarında elde edilen aktif karbonların nikel adsorplama eğrileri verilmiştir. Karbondioksit ortamında elde edilen aktif karbonların nikel adsorplama yüzdeleri (Şekil 8.108.b) çam kozalağından elde edilen aktif karbonların adsorplama kapasitesinden daha düşük bulunmuştur. Soya küspesinden elde edilen aktif karbonların sıcaklıkla kül içeriklerinin artması (Çizelge 8.32), adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmuştur. Su buharı ortamında yapılan aktivasyonda, 800 °C'ye ulaşıldığında ürün tamamen küle dönüştüğünden adsorpsiyon çalışmaları yapılamamıştır. 700 °C sıcaklıkta da elde edilen aktif karbonda adsorban miktarının artırılması adsorpsiyonda olumlu bir etki yapmamış, nikel gideriminde kullanılmasının uygun olamayacağı sonucuna varılmıştır.



(a) Su buharı

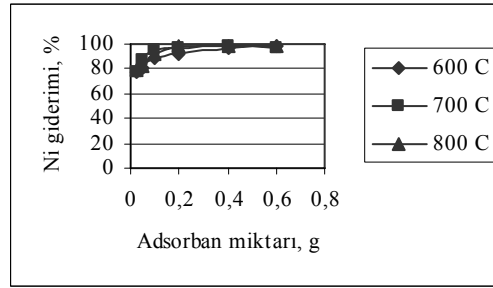
(b) Karbondioksit

Şekil 8.106. Çam kozalağı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)



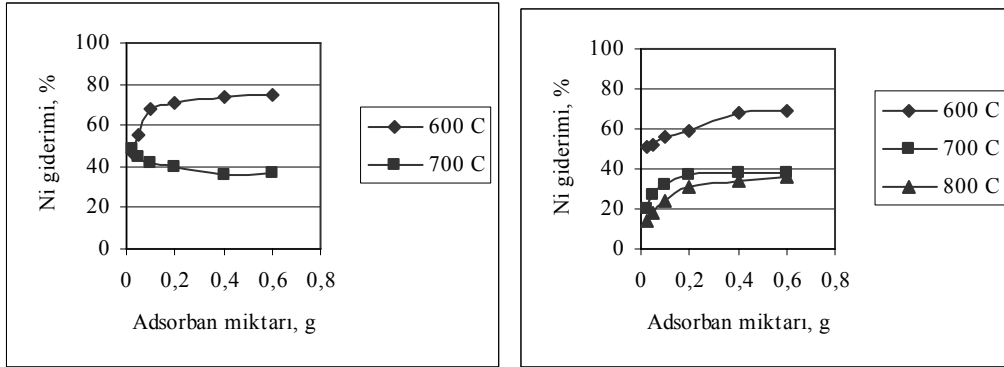
(a) H_3PO_4

(b) KOH



(c) $ZnCl_2$

Şekil 8.107. Çam kozalağından kimyasal aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorbent miktarının etkisi)



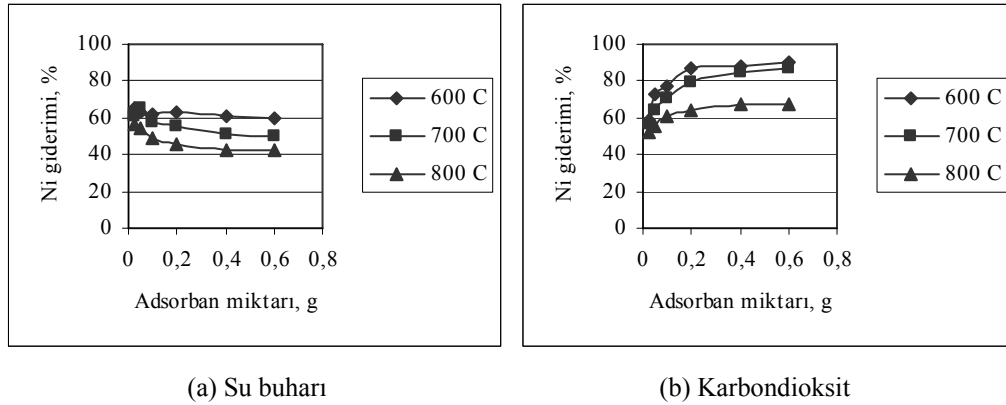
(a) Su buharı

(b) Karbondioksit

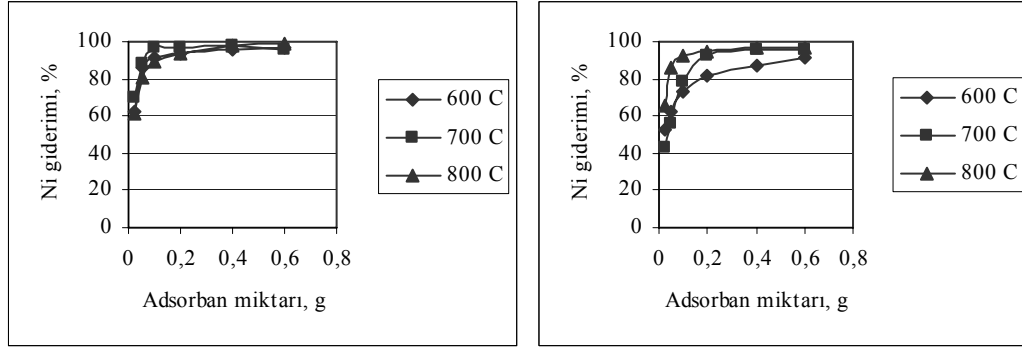
Şekil 8. 108. Soya küspesi katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorbent miktarının etkisi)

Mısır sapı katı ürününden su buharı ortamında elde edilen aktif karbonların miktarlarının artırılması, nikel adsorplama yüzdesinde beklenen etkiyi göstermemiştir (Şekil 8.109.a). Su buharı ortamında elde edilen aktif karbonların kül içerikleri (Çizelge 8.33) göz önünde bulundurulduğunda adsorpsiyon işlemlerinde kullanımlarının iyi sonuç vermeyeceği görülmüş ve yapılan deneyler ile bu aktif karbonların nikel gideriminde kullanılamayacakları belirlenmiştir. Karbondioksit ortamında elde edilen aktif karbonlarda, aktivasyon sıcaklığının artması ile adsorplama kapasitesinde azalma olmasına rağmen, 0,2 g'ın üzerinde tüm sıcaklıklar için % 60'ın üzerinde bir giderime ulaşılmıştır (Şekil 8.109.b).

Şekil 8. 110'da yer fıstığı kabuğu katı ürününden iki farklı ortamda elde edilen aktif karbonların nikel giderim eğrileri verilmiştir. Her iki ortamda elde edilen aktif karbonların nikel adsorplama kapasiteleri oldukça yüksektir. Adsorban miktarı 0,2 g üzerinde kullanıldığında, nikel adsorplama yüzdesi sabit kalmıştır. Su buharı ortamında elde edilen tüm aktif karbonlar, sulu çözeltide bulunan nikeli % 100'e yakın gidermişlerdir. Karbondioksit ortamında ise özellikle 700 ve 800°C'de elde edilen aktif karbonlar için benzer durum söz konusu olmuştur.



Şekil 8. 109. Mısır sapı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)



(a) Su buharı

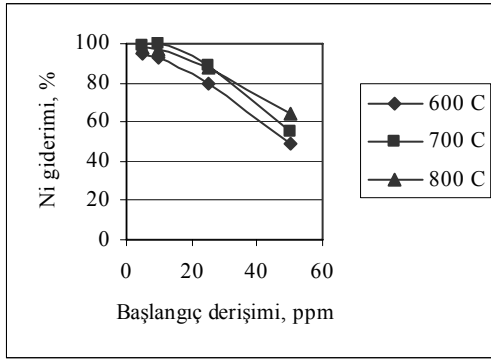
(b) Karbondioksit

Şekil 8. 110. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen ürünlerin sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorban miktarının etkisi)

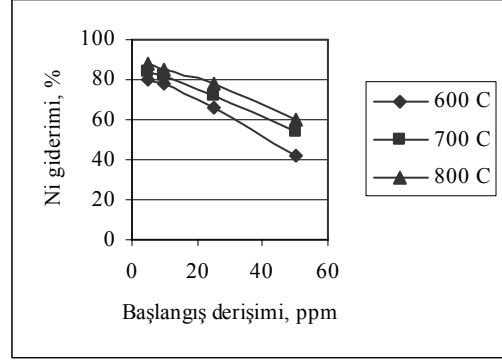
8.7.2. Çözelti başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi

Çam kozalağından farklı sıcaklıklarda ve farklı ortamlarda elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde çözelti başlangıç derişiminin etkisi Şekil 8.111 ve 8.112’de verilmiştir. Aktif karbon miktarı (0,2 g) sabit tutulduğunda çözelti başlangıç derişiminin artırılması ile ağır metal gideriminin azaldığı görülmüştür. Tüm aktif karbonlarda yüksek derişimlerdeki nikel çözeltilerinde adsorplama yüzdesinin azaldığı saptanmıştır. Başlangıç nikel derişiminin 5 ve 10 ppm olması durumunda su buharı ve karbondioksit ortamlarında elde edilen aktif karbonların çözeltide bulunan nikeli % 80’in üzerinde adsorplaması, seyreltik çözeltilerde çam kozalağından elde edilen aktif karbonların kullanılmasının uygun olacağını göstermektedir.

Benzer durum diğer biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlar için de geçerlidir (Şekil 8.113-115). Seçilen adsorban miktarı (0,2 g) ile, 50 mL’lik çözeltilerden nikel gideriminin düşük derişimlerde daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır. Başlangıç derişiminin nikel adsorpsiyonu üzerinde etkisinin araştırılması Seco ve ark. (1997) tarafından da yapılmış olup, başlangıç derişiminin artırılması ile nikel gideriminin azaldığı gösterilmiştir.

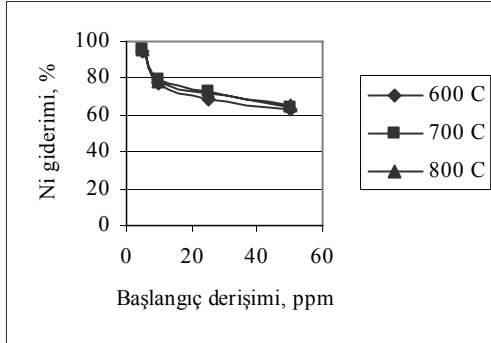


(a) Su buharı

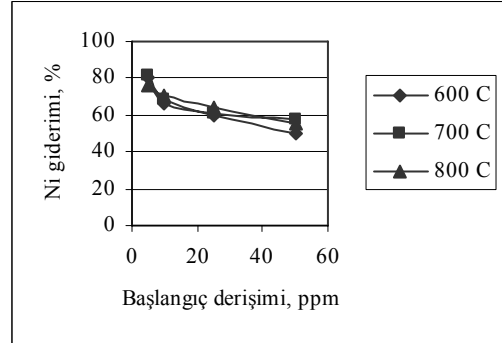


(b) Karbondioksit

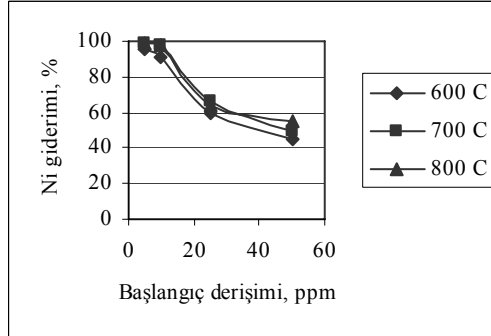
Şekil 8.111. Çam kozalağı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)



(a) H₃PO₄

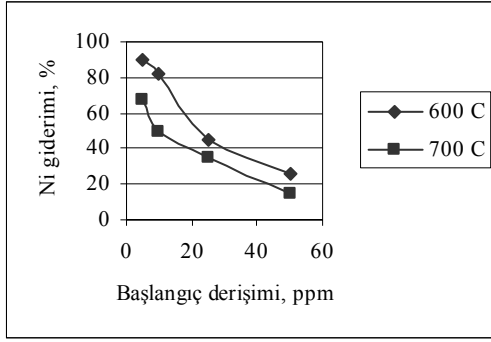


(b) KOH

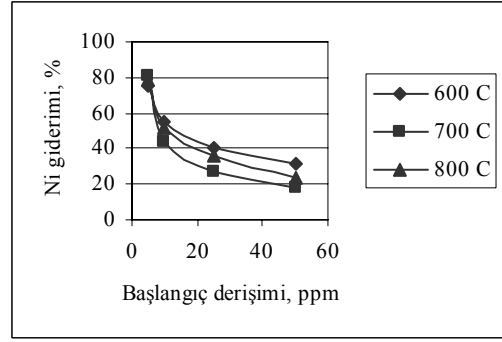


(c) ZnCl₂

Şekil 8.112. Çam kozalağında kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)

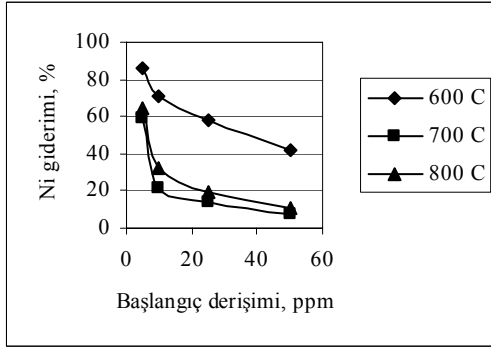


(a) Su buharı

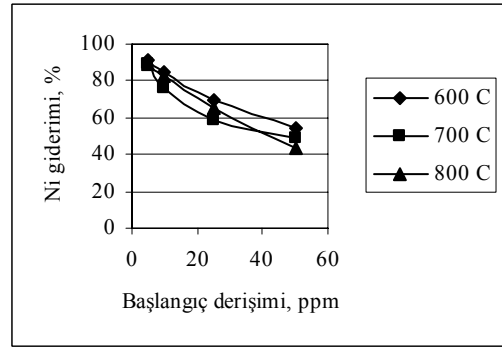


(b) Karbondioksit

Şekil 8.113. Soya küspesi katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)

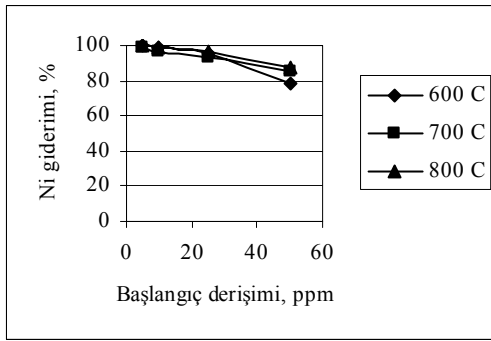


(a) Su buharı

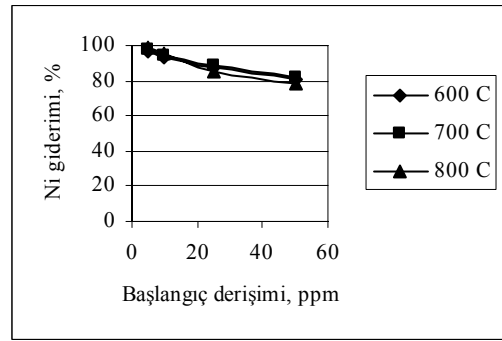


(b) Karbondioksit

Şekil 8.114. Mısır sapı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)



(a) Su buharı



(b) Karbondioksit

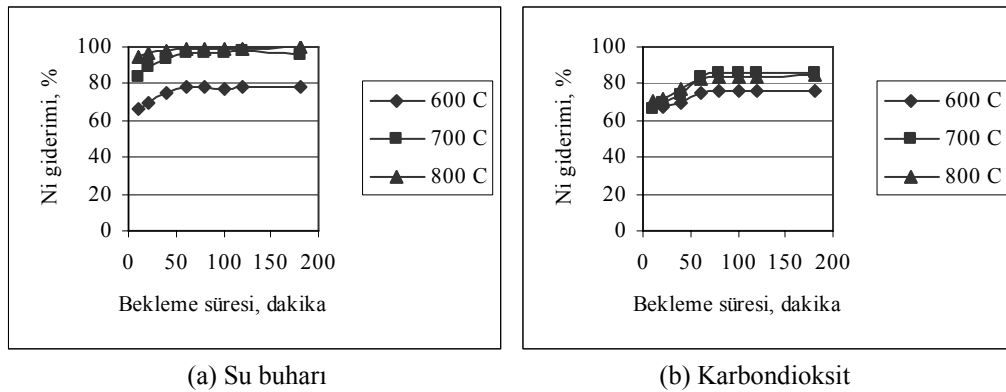
Şekil 8.115. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Başlangıç derişiminin etkisi)

8.7.3. Adsorpsiyon süresinin etkisinin incelenmesi

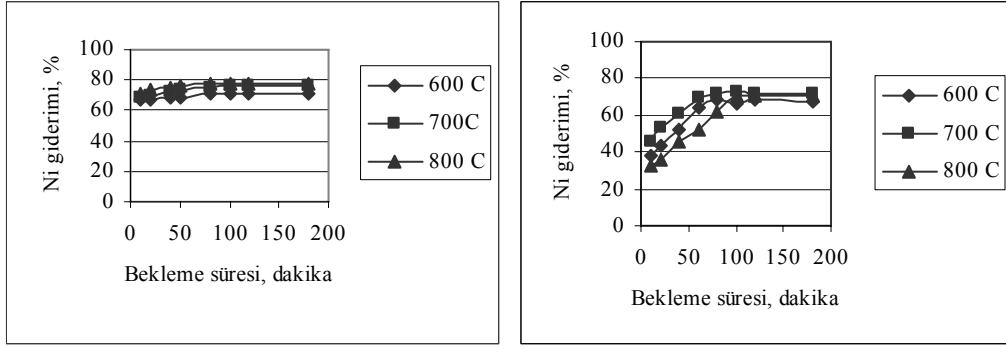
Üçüncü grup deneyler adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. 0,2 g adsorban ile oda sıcaklığında yapılan deneylerde, sulu çözeltilerden nikel gideriminde, 1 saatten uzun süren adsorpsiyonlerin adsorpsiyonu etkilemediği görülmüştür (Şekil 8.116 - 8.120). Adsorpsiyon süresi 3 saate çıkarıldığında aktif karbonların neredeyse tamamında adsorpsiyon yüzdelерinde azalma görülmüştür. Yapılan bir çalışmada, kullanılan sulu çözeltilerden nikel gideriminde, dengeye ulaşma süresi başlangıç derişiminden bağımsız, 120 dakika olarak bulunmuştur (Basso ve ark. 2002).

Çam kozalağından fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar, nikel gideriminde 40 dakikalık adsorpsiyon süresinde en iyi adsorplama değerini vermiştir (Şekil 8.116). Aktif karbonların elde edildiği sıcaklıkların nikel gideriminde adsorpsiyon süresinde etkili olmadığı görülmüştür. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar için dengeye ulaşma süresi 100 dakika olarak belirlenmiştir.

Kül içeriği yüksek olan soya küspesinde ise dengeye ulaşma süresi 100 dakika olarak saptanmıştır (Şekil 8.118). Nikel gideriminde kullanımı elverişsiz olan soya küspesi aktif karbonlarının çözelti ile temas sürelerinin arttırılmasının, adsorplama kapasitesinde büyük bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

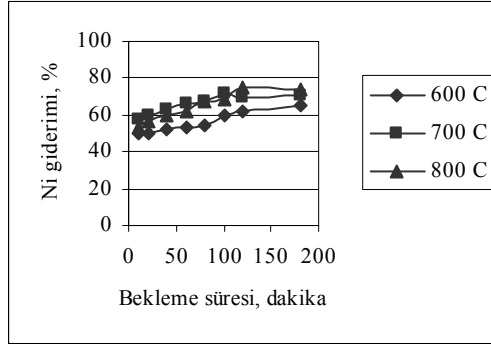


Şekil 8.116. Çam kozalağı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)



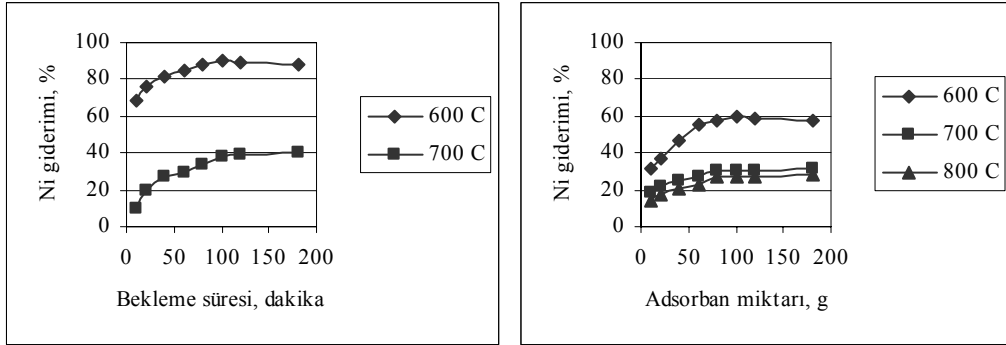
(a) H_3PO_4

(b) KOH



(c) $ZnCl_2$

Şekil 8.117. Çam kozalağında kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)



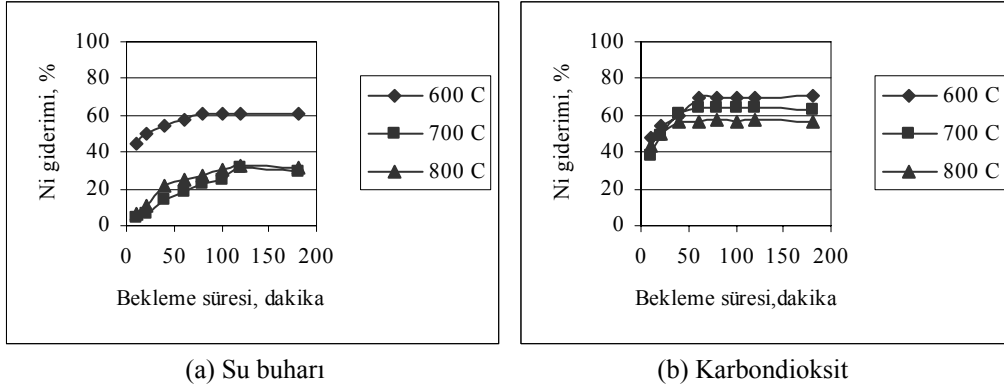
(a) Su buharı

(b) Karbondioksit

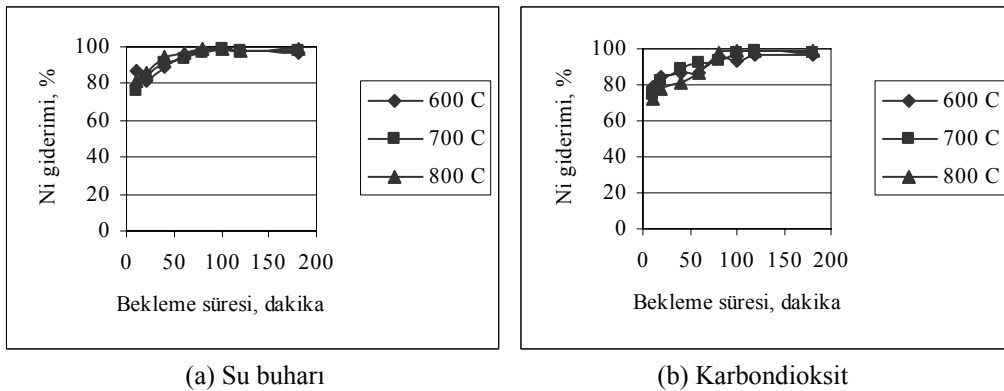
Şekil 8.118. Soya küspesi katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)

Şekil 8.119’da mısır sapı katı ürününden elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde adsorpsiyon süresinin etkisi verilmiştir. Su buharı ortamında aktivasyon sıcaklığının artması ile nikel gideriminde bir azalma olmuştur. 700 ve 800 °C sıcaklıklarda dengeye ulaşma süresi 120 dakika olurken 600 °C sıcaklıkta bu değer 80 dakika olarak belirlenmiştir. Karbondioksit ortamında ise 60 dakikalık adsorpsiyon süresinin dengeye ulaşmakta yeterli olduğu saptanmıştır.

Yer fıstığı kabuğu katı ürününden su buharı aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların 80 dakikalık adsorpsiyon süresinde; karbondioksit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların ise 100 dakika adsorpsiyon süresinde dengeye ulaştıkları belirlenmiştir.



Şekil 8.119. Mısır sapı katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)



Şekil 8.120. Yer fıstığı kabuğu katı ürününden fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılması (Adsorpsiyon süresinin etkisi)

8.8. Genel Sonuçlar

Bu doktora çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Dört farklı biyokütle seçilerek, iki farklı reaktörde pirolizi yapılmış ve ürün verimlerinin en yüksek olduğu koşullarda elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu incelenmiştir.
- Aynı piroliz sıcaklığında; biyokütlelere yavaş piroliz uygulandığında, izotermal pirolize göre daha yüksek sıvı ve katı ürün verimlerine ulaşılmıştır.
- En uygun koşullarda yapılan deneyler sonucunda sıvı ürün verimleri yavaş piroliz (10 °C/dk ısıtma hızı ve 550 °C piroliz sıcaklığında)ve izotermal piroliz (1 saat bekleme süresi ve 550 °C piroliz sıcaklığında) uygulandığında am kozalağı için sırasıyla % 22,2 ve % 18,8; soya küspesi için % 31,4 ve % 24,8; mısır sapı için % 22,4 ve % 17,6; yer fıstığı kabuğu için % 22,2 ve % 19,2 olarak hesaplanmıştır. Her iki reaktörde de en yüksek sıvı ürün verimine yağlı bitki olan soya küspesi ile ulaşılmıştır.
- Tüm biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin benzer özellik gösterdiği saptanmış olup; kolay taşınabilir, depolanabilir olması ve hammaddeden daha yüksek ısıl değere sahip olması nedeniyle sıvı yakıt olarak kullanımlarının uygun olacağı belirlenmiştir.
- En uygun koşullarda yapılan deneyler sonucunda katı ürün verimleri yavaş piroliz (10 °C/dk ısıtma hızı ve 550 °C piroliz sıcaklığında)ve izotermal piroliz (1 saat bekleme süresi ve 550 °C piroliz sıcaklığında) uygulandığında am kozalağı için sırasıyla % 29,6 ve % 23,6; soya küspesi için % 25,2 ve % 19,6; mısır sapı için % 24,9 ve % 22,5; yer fıstığı kabuğu için % 29,7 ve % 22,8 olarak hesaplanmıştır. am kozalağı ve yer fıstığı kabuğu lignin içeriğinin yüksek olması her iki reaktörde de en yüksek katı ürün verimlerinin elde edilmesine neden olmuştur.
- Katı ürünlerin karakterizasyonu yapıldığında am kozalağı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen katı ürünlerin düşük kül içeriğine ve yüksek ısıl değerine sahip olmaları katı yakıt olarak kullanımlarını sağlamaktadır.

- Çam kozalağı, soya küspesi, mısır sapı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen katı ürünlerin sabit karbon miktarları sırasıyla ağırlıkça % 87,4; % 71,6; % 59,1; % 82,2 olarak hesaplanmıştır.
- Katı ürünlerin BET yüzey alanları belirlendiğinde; çam kozalağı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen katı ürünlerin yaklaşık 200 m²/g; soya küspesi ve mısır sapından elde edilen katı ürünlerin ise sırasıyla yaklaşık 2 ve 12 m²/g yüzey alanına sahip oldukları görülmüştür.
- Piroliz sonrası elde edilen katı ürünler yüksek ısı değerleri nedeniyle doğrudan katı yakıt olarak kullanılacakları gibi, aktivasyon işlemiyle aktif karbon olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.
- Tüm katı ürünlerin üç farklı sıcaklıkta (600, 700 ve 800 °C) ve iki farklı ortamda (su buharı ve karbondioksit) fiziksel aktivasyonu ile aktif karbon eldesi araştırılmıştır.
- Soya küspesinden ve mısır sapından su buharı ortamında elde edilen aktif karbonların sırasıyla yaklaşık % 93'ünün ve % 85'inin küle dönüştüğü belirlenmiştir.
- Elde edilen aktif karbonlarda yüzey alanları çam kozalağında 1078 m²/g (su buharı ortamı 800 °C), soya küspesinde 273 m²/g (karbondioksit ortamı, 800 °C), mısır sapında 730 m²/g (karbondioksit ortamı 800 °C) ve yer fıstığı kabuğunda 982 m²/g (karbondioksit ortamı 800 °C) olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanları incelendiğinde yer fıstığı kabuğu ve çam kozalağından elde edilen aktif karbonların ticari aktif karbonlara yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.
- Çam kozalağının aktif karbon eldesinde iyi bir hammadde olduğu saptanmış ve kimyasal aktivasyonu üç sıcaklıkta (600, 700 ve 800 °C) üç farklı kimyasal (H₃PO₄, KOH ve ZnCl₂) ile denenmiştir.
- Kullanılan kimyasalların çam kozalağından elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarında iyileşmeye neden olduğu görülmüştür. 1377 m²/g, 1140 m²/g ve 1302 m²/g yüzey alanlarına sırasıyla H₃PO₄ ile 600 °C'de, KOH ile 800 °C'de ve ZnCl₂ ile 800 °C sıcaklıktaki aktivasyon ile ulaşılmıştır.
- Elde edilen tüm aktif karbonların sulu çözeltilerden nikel gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

- Nikel gideriminde adsorplayıcı miktarı, çözelti başlangıç derişimi ve bekleme süresi parametreleri seçilerek deneyler yapılmıştır.
- Çam kozalağı ve yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüksek yüzey alanlarından dolayı nikel gideriminde kullanılabileceğı belirlenmiştir.
- Soya küspesi ve mısır sapından elde edilen aktif karbonların yüksek kül içerikleri nedeniyle nikel gideriminde kullanılamayacakları saptanmıştır.
- Dört farklı biyokütle kullanıldığında yapılan piroliz deney sonuçları ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu göz önünde bulundurulduğunda, sıvı ürün eldesi amaçlandığında soya küspesinin, katı ürün eldesi amaçlandığında çam kozalağının iyi birer hammadde kaynağı olabileceğı görülmüştür. Lignin içerikleri yüksek olan hammaddelerin (çam kozalağı ve yer fıstığı kabuğu) aktif karbon eldesinde iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A. ve Do, D.D. (1996), "The preparation of active carbons from coal by chemical and pyhsical activation," *Carbon*, **34(4)**, 471-479.
- Ahmedna, M., Marshall, W.E. ve Rao, R.M. (2000), "Production of granular activated carbons from selected agricultural by-products and evolution of their pyhsical, chemical and adsorption properties," *Bioresource Technology*, **71**, 113-123.
- Anonim (2001a), www.worldenergy.org/wec-geis/publications/reports/ser/biomass/biomass.asp
- Anonim (2004a), Orman Genel Müdürlüğü, <http://www.ogm.gov.tr/>
- Anonim (2004b), Çevre ve Orman Bakanlığı, http://www.cevreorman.gov.tr/site_03.asp
- Anonim (2004c), Orman Genel Müdürlüğü, <http://www.ogm.gov.tr/agaclarimiz/agac3.htm>
- Anonim (2004d), Aktif Karbon, <http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp>
- Anonim (2005a), Tarım Bakanlığı, http://www.tarim.gov.tr/arayuz/1/icerik.asp?efl=urun_raporlari/urun_index_2002.htm&curdir=%5Curetım%5Curun_raporlari&fl=soya/soya.htm
- Anonim (2005b), Tarım Bakanlığı, [http://www.tarim.gov.tr/arayuz/1/icerik.asp?efl=uretim/istatistikler/istatistiklerhtm&cu"dir=\uretim\istatistikler&fl=uretim_istatistikleri/Bitkisel_uretim/turkiye/tr_yaglitohumlar_uretimi.htm](http://www.tarim.gov.tr/arayuz/1/icerik.asp?efl=uretim/istatistikler/istatistiklerhtm&cu)
- Anonim (2005c), <http://www.ttae.gov.tr/makaleler/misirtarimi.htm>
- Anonim (2005d), D.İ.E., Tarımsal Yapı ve Üretim, Başbakanlık, Ankara, (1998), www.die.gov.tr
- Anonim (2006a), <http://www.tubitak.gov.tr/btpdbtspdplatform/enerjialtgrup/cevrebolum6.pdf>
- Anonim (2007a), Cargill Soya Fasülyesi Üretimi [http://www.cargill.com.tr/grain_tr/familypage\[3\].html](http://www.cargill.com.tr/grain_tr/familypage[3].html)
- Anonim (2007b), Vikipedi Ansiklopedisi, Yer Fıstığı Kabuğu, http://tr.wikipedia.org/wiki/Yer_f%C4%B1st%C4%B1%C4%9F%C4%B1

- Anonim (2007c), <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- Anonim (2007d), Process NMR Associates, LLC, Danbury, USA
<http://www.process-nmr.com/Table%20%20%2013C%NMR%20Chemical%20Shifts.htm>
- Apaydın, E. (2002), *Çeltik Sapından Yapay Yakıt Üretiminin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., Nakagawa, K, Mukai, S.R. ve Tamon, H. (2003), "Preparation and characterisation of mesoporous activated carbon from waste tires," *Carbon*, **41**, 157-164.
- Atalla, R.H. ve VanderHart, D.L. (1999), "The role of solid state ¹³ C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **15**, 1-19.
- Ates, F., Pütün, A.E. ve Pütün, E. (2006), "Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts," *Fuel*, **85**, 1851–1859.
- Avenell, C.S., Sainz-Diaz, C.I. ve Griffiths, A.J. (1996), "Solid waste pyrolysis in a pilot scale batch pyrolyser," *Fuel*, **75**, 1167-1174.
- Azevedo, D.C.S., Araujo, J.C.S., Bastos-Neto, M., Torres, A.E.B., Jaguaribe, E.F. ve Cavalcante, C.L. (2007), "Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride," *Microporous and Mesoporous Materials*, **100**, 361-364.
- Balcı, S. (1992), *Kinetics of Activated Carbon Production from Almond Shell, Hazelnut Shell and Beech Wood and Characterisation of Products*, Ph. D. Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Balcı, S., Doğu, T., ve Yücel, H. (1993), "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2573-2579.
- Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso A. ve Tascon, J.M.D. (2003), "Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 779- 784.
- Basso, M. C., Cerrella, E. G. ve Cukierman, A. L. (2002), "Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II)

- and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 180-189.
- Beis, S.H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M. (2002), “Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions,” *Renewable Energy*, **26** (1), 21-32.
- Bellamy, L.J. (1975), *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, Great Britain.
- Benaddi, H., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A., Rouzaud, J.N., Legras, D. ve Beguin, F. (2000), “Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood,” *Carbon*, **38**, 669-674.
- Bonelli, P.R., Della Rocca, P.A., Cerella, E.G. ve Cukierman, A.L. (2001), “Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil nut shells,” *Bioresource Tech.*, **76**, 15-22.
- Branca, C., Giudicianni P. ve Di Blasi, C. (2003), “GC/MS characterisation of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3190-3202.
- Bridgwater, A.V. ve Grassi, G. (1991), *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, England.
- Bru, K. Blin, J., Julbe, A. ve Volle, G. (2007), “Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 291-300.
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Bjornbom, E., Minkova, V. Ve Goranova, M. (2006), “Characterisation and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation,” *Fuel Processing Technology*, **87**, 899-905.
- Cao, N., Darmstadt, H. ve Roy, C. (2001), “Activated carbon produced from charcoal obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues,” *Energy and Fuels*, **15**, 1263-1269.
- Cao, Q., Xie, K.C., Bao, W.R. ve Shen S.G. (2004), “Pyrolytic behavior of waste corn cob,” *Bioresource Technology*, **94**, 83–89.
- Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. ve Mourão, P.A.M. (2006), “Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions

- of chemically impregnated cork,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **75** (2), 120-127.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. ve Wall, T.F. (2004), “Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars,” *Fuel*, **83**, 2139-2150.
- Cheremisinoff, N.P., Cheremisinoff, P.N. ve Ellerbusch, F. (1980), *Biomass Applications, Technologies and Production*, Marcel Dekker, USA.
- Chum, H.L. ve Overend, R.P. (2001), “Biomass and renewable fuels,” *Fuel Processing Technology*, **71**, 187-195.
- Cunliff, A.M. ve Williams, T. (1999), “Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires,” *Energy and Fuels*, **13**, 166-175.
- Çağlar, A. (2004), “Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi,” *Kastamonu Eğitim Dergisi*, **12** (2) 385-392.
- Della Rocca, P.A., Cerella, E.G., Bonelli, P.R. ve Cukierman, A.L. (1999), “Pyrolysis of hardwood residues: on kinetics and chars characterisation,” *Biomass and Bioenergy*, **16**, 79-88.
- Duran-Valle, C.S., Gomez-Corso, M., Pastor-Villegas, J. Ve Gomez-Serrano, V. (2005), “Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73**, 59-67.
- El-Hendawy, A.N.A. (2006), “Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **75**, 159-166.
- El-Sheikh A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull, S., Cresswell, N. (2004), “Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 151–164.
- Erdik, E. (1993), “*Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Farinella, N.V., Matos, G.D. ve Arruda, M.A.Z. (2007), “Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments,” *Bioresource Technology*, **98**, 1940-1946.

- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. ve Kellogg, D. (2002), "Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 331-349.
- Freitas J.C.C., Bonagamba, T.J ve Emmerich, F.G. (2001), "Investigation of biomass and polymer based carbon materials using ^{13}C high resolution solid state NMR," *Carbon*, **39**, 535-545.
- Ganga Devi, T. ve Kanan, M.P. (2007), "X-ray diffraction (XRD) studies on the chemical states of some metal species in cellulosic chars and the ellingham diagrams," *Energy and Fuels*, DOI 10.1021/ef060395t.
- Girgis, B.S., Yunis, S.S., Soliman, A.M. (2002), "Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation," *Materials Letters*, **57**, 164–172.
- Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M., Sabio, E. ve Rubiales, J. (2005), "Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3003-3012.
- Guo, Y., Yu, K, Wang, Z. ve Xu, H. (2003), "Effects of activation conditions on preparation of porous carbons from rice husk," *Carbon*, **41**, 1645-1648.
- Gündüz, T. (2002), "*Instrumental Analiz*", 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Hall, D.O. ve Rao, K.K. (1999), *Photosynthesis*, 6th edition, Studies in Biology. Cambridge University Press.
- Harker JH, Backhurst JR. (1981), *Fuel and Energy*, London: Academic Press Limited,.
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. ve Watkinson, A.P. (2000), "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation," *Carbon*, **38**, 1873-1878.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K. ve Ani, F.N. (2002), "Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 ," *Carbon*, **40**, 2381-2386.
- Haykiri-Acma, H. ve Yaman, S. (2007), "Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen-steam atmosphere," *Fuel Processing Technology*, **88**, 417-425.

- Ho, Y.S., Porter, J.F. ve McKay, G. (2002), "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems," *Water, Air and Soil Pollution*, **141**, 1-33.
- Ioannidou, O. ve Zabaniotou, A. (2007), "Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 1966-2005.
- İleri, R., Sümer, B. ve Şengörür B. (1993), "Biyosorpsiyon kinetiği ve izotemlerinin araştırılması," *Çevre Dergisi*, **7**, 39-45.
- Jagyoten, M. ve Derbyshire, F. (1998), "Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation," *Carbon*, **36**, 1085-1097.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. ve Namasivayam, C. (2001), "Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste," *Bioresource Technology*, **76**, 63-65.
- Kalpıklı, Y., (2002), "Aktif karbon üretimi ve kullanım alanları," *Kimya Teknolojileri Dergisi*, **14**, 70-74.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki T. ve Kishimoto, T. (2005), "Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products," *Chemical Engineering Journal*, **108**, 127-137.
- Karaosmanoğlu, F. ve Çulcuoğlu, E. (2001), "Pyrolysis of Rapeseed Cake," *Energy Sources*, **23 (4)**, 377-382.
- Kawashima, H., Yamashita, Y. Ve Salto, I. (1997), "Solid-state ¹³ C NMR of pyridine-swollen coal," *Energy and Fuels*, **11**, 709-715.
- KeShun, L. (2004), *Soybeans as Functional Foods and Ingredients*, AOCS Press., A.B.D..
- Kılıçer, T., (2006), *Malatya I. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Klass, D.L. (1998), *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, USA.
- Klug, H.P. ve Alexander, L.E. (1974), *X-Ray Diffraction Procedures*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, A.B.D..

- Küçükgül, E.Y. (2004), "Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi," *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6 (3)**, 41-56.
- Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S. (2006), "Çinko ve bakırın sulu çözeltide aktif karbonla tekli adsorpsiyonu," *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **8 (2)**, 41-56.
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang X. ve Yang, H. (2007), "Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor," *Energy and Fuels*, **21**, 2398-2407.
- Lua, A.C., Yang, T. ve Guo, J. (2004), "Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 279-287.
- Lua, A.C., Lau, F.Y. ve Guo, J. (2006), "Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **76**, 96-102.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K. (2004), "Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel," *Biomass and Bioenergy*, **26**, 455-462.
- Macia-Agullo, J.A. Moore, B.C., Cazorla-Amonos, D. ve Linares-Solano, A. (2004), "Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation," *Carbon*, **42 (7)**, 1367-1370.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A. ve Maestri, D.M. (2006), "Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells," *Industrial Crops and Products*, **23**, 23-28.
- McKendry, P. (2002a), "Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass," *Bioresource Technology*, **83**, 37-46.
- McKendry, P. (2002b), "Energy production from biomass (part 2): Conversion Technologies," *Bioresource Technology*, **83**, 47-54.
- Message, G.M. (1984), *Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectroscopy*, John Wiley and Sons Inc., USA.
- Mohamed, F.Sh., Khater, W.A. ve Mostafa, M.R. (2006), "Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid," *Chemical Engineering Journal*, **116 (1)**, 47-52.

- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. (2006), "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review," *Energy and Fuels*, **20**, 848-889.
- Morgan, I. ve Fink, C.E. (1989), "Activated carbon production," *Chem. Ind. Eng.*, **2**, 219-231.
- Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B. ve Pütün, E. (2001), "Biocrude from biomass: Pyrolysis of cottonseed cake," *Renewable Energy*, **24**, 615-625.
- Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P. ve Nguyen, T.H. (2006), "Production of porous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications," *Carbon*, **44**, 2569-2577.
- Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Scott, D.S., ve Bridgwater, A.V. (1998), "Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **46**, 15-29.
- Puente, G., Puente, E. ve Pis, J.J. (2000), "Reactivity of pyrolysis chars related to precursor coal chemistry," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **52**, 81-93.
- Pütün, A.E., Apaydin, E. ve Pütün, E. (2002), "Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: Product yields and composition," *Energy*, **27**, 703-713.
- Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E. ve Pütün, E. (2005), "Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions," *Fuel Processing Technology*, **87**, 25-32.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. ve Ying, X. (2007), "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research," *Energy Conversion and Management*, **48**, 87-92.
- Qian, Q., Machida, M. ve Tatsumoto, H. (2007), "Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation," *Bioresource Technology*, **98**, 353-360.
- Reed, A.R. ve Williams, P.T. (2004), "Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis," *International Journal of Energy Research*, **28**, 131-145.
- Romero, L.C., Bonomo, A. ve Gonzo, E.E. (2004), "Peanut shell activated carbon: Adsorption capacities for copper(II), zinc(II), nickel(II) and chromium(IV)

- ions from aqueous solutions,” *Adsorption Science and Technology*, **22(3)**, 237-243.
- Sağlam N. ve Cihangir, N. (1995), “Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu çalışmaları,” *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, **11**, 157-161.
- San Miguel, G., Fowler, G.D. ve Sollars, C.J. (2003), “A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber,” *Carbon*, **41**, 1009-1016.
- Saraçoğlu, N. (2001), “Enerji ormancılığının yenilenebilir enerji kaynakları içerisindeki yeri ve önem,i” 2. Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: ŞAHİN, H.), TMMOB Makine Mühendisler Odası Yayınları, İstanbul, Türkiye No: E/2001/289, 325-327.
- Satya Sai, P.M. ve Ahmed J. (1997), “Production of activated carbon from coconut shell char in a fluidized bed reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3625-3630.
- Savova, D., Apak, E., Ekinçi, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., ve Minkova, V. (2001), “Biomass conversion to carbon adsorbents and gas,” *Biomass and Bioenergy*, **21**, 133-142.
- Seco, A., Marzal, P. ve Gabaldon, C. (1997), “Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Activated Carbon in Single and Cu Systems and in Binary and Ni Cu-Ni, Cu-Cd Systems Cu-Zn,” *J. Chem. ech. Biotechnol.*, **68**, 23-30.
- Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin, X., Chan, W.G. ve Hajaligol, M.R. (2004), “Characterization of chars from pyrolysis of lignin,” *Fuel*, **83**, 1469-1482.
- Shen, L. ve Zhang D. (2005), “Low temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production,” *Fuel*, **84**, 809-815.
- Shim, H.S., Hajaligol, M.R. ve Baliga, V.L. (2004), “Oxidation behaviour of biomass chars: Pectin and populus deltoides,” *Fuel*, **83**, 1495-1503.
- Sima-Ella, E., Yuan, G. ve Mays, T. (2005), “A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars,” *Fuel*, **84**, 1920-1925.

- Smith, B.C. (1996), *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, USA.
- Sorum, L., Gronli, M.G. ve Hustad, J.E. (2001), "Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes," *Fuel*, **80**, 1217-1227.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonsa, A. ve Tascon, J.M.D. (2002), "Pyrolysis of apple pulp: Effect of operation conditions and chemical additives," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 93-109.
- Sun, R.C., Tomkinson, J., Ma, P.L. ve Liang, S.F. (2000), "Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments," *Carbohydrate Polymers*, **42**, 111-122.
- Szabo, P., Varhegyi, G., Till, F. ve Faix, O. (1996), "Thermogravimetric/mass spectrometric characterisation of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **36**, 179-190.
- Tam, M.S. ve Antal, Jr. M.J. (1999), "Preparation of Activated Carbons from Macadamia Nut Shell and Coconut Shell by Air Activation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4268-4276.
- Tantekin, T. (2006), *Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Teng, H. ve Wei, Y.C. (1998), "Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3806-3811.
- Teng, H., Lin, H.C. ve Ho, J.A. (1997), "Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3974-3977.
- Tsai, W.T., Lee M.K. ve Chang Y.M. (2006), "Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **76**, 230-237.
- Tsai, W.T., Mi, H.H., Chang, Y.M., Yang, S.Y. ve Chang, J.H. (2007), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-

- heating pyrolysis of biomass wastes,” *Bioresource Technology*, **98**, 1133-1137.
- Tseng, R.L. ve Tseng, S.K. (2005), “Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **287**, 428-437.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E. (2006), “Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions,” *Bioresource Technology*, **97**, 569–576.
- Vamvuka, D. ve Zografos, D. (2004), “Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion,” *Fuel*, **83**, 2051-2057.
- Vamvuka, D., Troulinos, S. ve Kastanaki, E. (2006), “The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials,” *Fuel*, **85**, 1763-1771.
- Williams, P.T. ve Besler, S. (1993), “The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor,” *Fuel*, **72**, 151-159.
- Williams, P.T. ve Reed, A.R. (2004), “High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 971-986.
- Yang, T. ve Lua, C. (2003), “Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation,” *Microporous and Mesoporous Materials*, **63**, 113-124.
- Yardim, M.F., Budinova, T., Ekinci, E., Petrov, N., Razvigorova, M. ve Minkova, V. (2003), “Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural,” *Chemosphere*, **52**, 835-841.
- Yun, C.H., Park, Y.H. ve Park, C.R. (2001), “Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw,” *Carbon*, **39**, 559-567.
- Zanzi, R., Sjöström, K. ve Björnbom, E. (2002), “Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature,” *Biomass and Bioenergy*, **23**, 357-366.
- Zaror, C.A. ve Pyle, D.L. (1982), “The pyrolysis of biomass: A general review,” *Proc. Indian Acad. Sci.*, **5**, 269-285.
- Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D. ve Brown, R.C. (2004), “Preparation of activated carbon from forest and agricultural

residues through CO₂ activation,” *Chemical Engineering Journal*, **105**, 53-59.

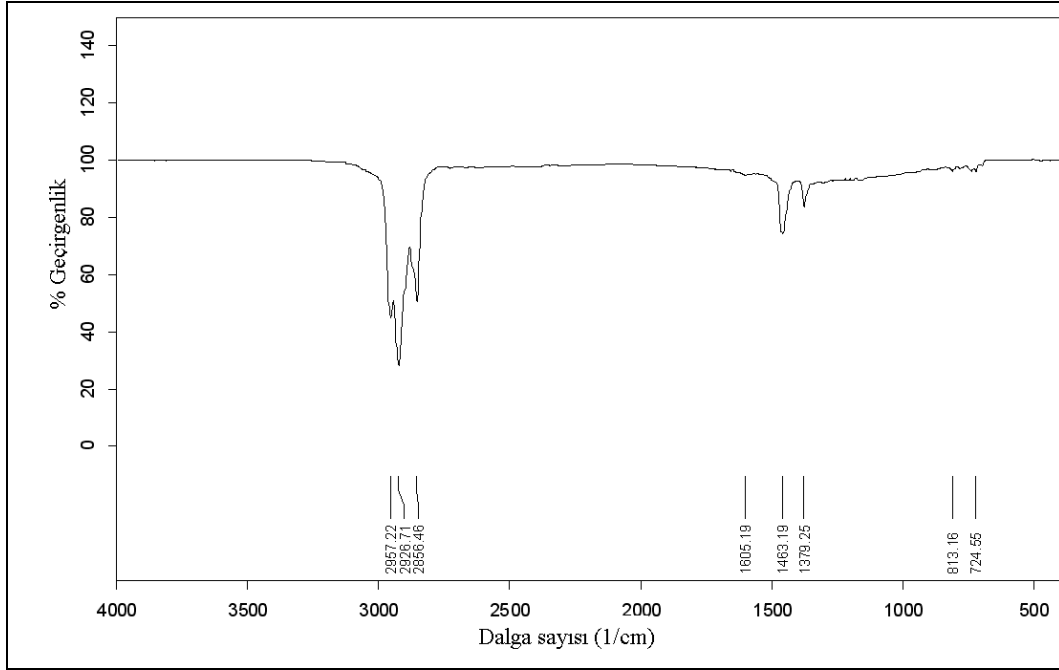
Zhang X., Xu, M., Sun R. ve Sun, L. (2006), “Study on biomass pyrolysis kinetics,” *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **128**, 493-496.

EK 1 - Bazı Elementlerin $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$ Ve $M\beta$ Değerleri

Çizelge 1. Bazı Elementlerin $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$ Ve $M\beta$ Değerleri

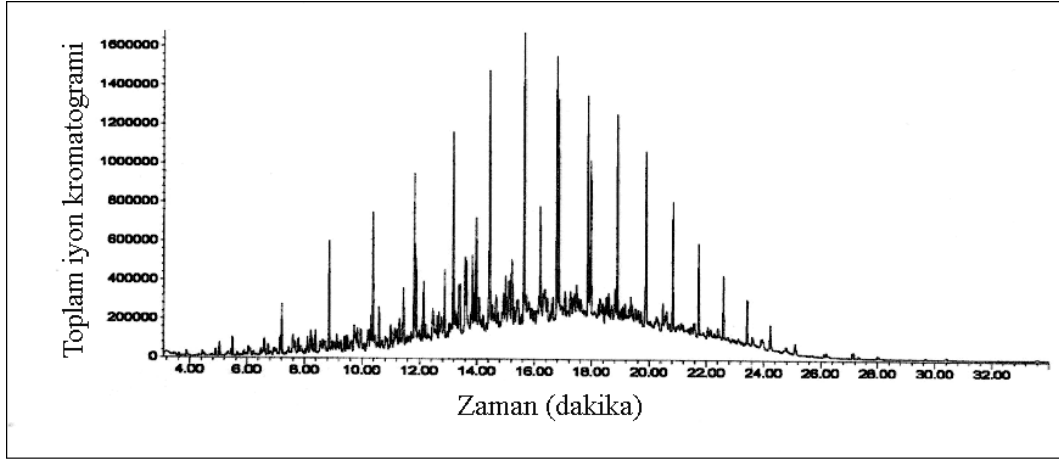
Element	$K\alpha 1$	$K\alpha 2$	$K\beta 1$	$K\beta 2$	$L\alpha 1$	$L\beta 1$	$L\beta 2$	$M\alpha 1-2$	$M\beta$
Karbon	0,277								
Azot	0,392								
Oksijen	0,525								
Sodyum	1,041		1,067						
Magnezyum	1,254		1,302						
Alüminyum	1,487		1,557						
Silisyum	1,74	1,739	1,826						
Fosfor	2,014	2,013	2,139						
Klor	2,622	2,621	2,816						
Potasyum	3,314	3,111	3,59						
Kalsiyum	3,692	3,688	4,013		0,341	0,345			
Demir	6,404	6,391	7,057		0,705	0,719			
Çinko	8,639	8,616	9,572	9,658	1,012	1,035			
Paladyum	21,177	21,02	23,82	24,29	2,839	2,99	3,172		
Kalay	25,271	25,04	28,49	29,1	3,444	3,663	3,905	0,484	
Antimon	26,359	26,11	29,726	30,39	3,605	3,844	4,101	0,528	
Altın	68,804	66,99	77,984	80,18	9,713	11,442	11,58	2,12	2,204

EK 2 - Standart Dizel FT-IR Spektrumu



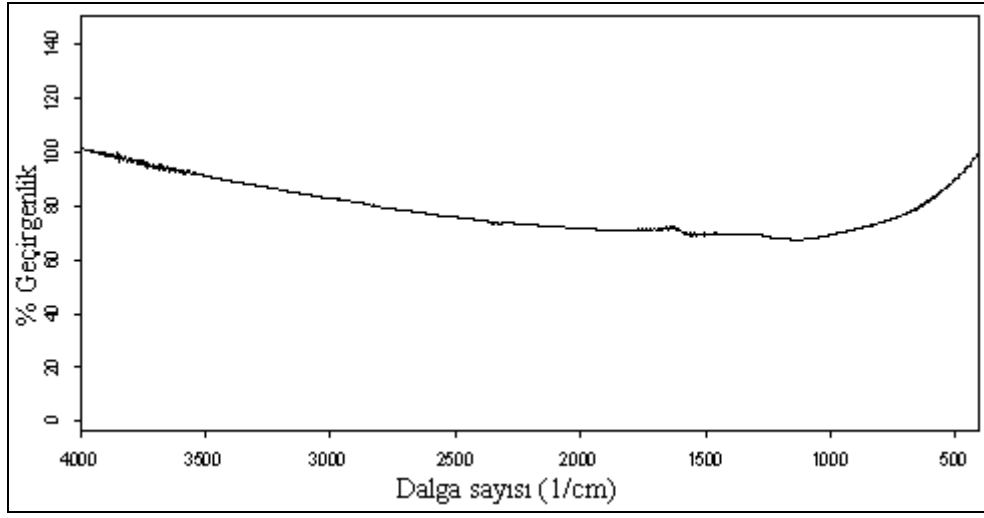
Şekil 1. Standart Dizel FTIR Spektrumu

EK 3 - Standart Dizek GC-MS Kromatogramı



Şekil 1. Standart Dizek GC-MS Kromatogramı

EK 4 - Ticari Aktif Karbon FT-IR Spektrumu



Şekil 1. Ticari Aktif Karbon FT-IR Spektrumu