



**SÜPÜRGE OTU TOHUMUNUN
FAYDALI ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLEREK
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Habibe BÜYÜKTUNÇER

Eskişehir 2019

**SÜPÜRGE OTU TOHUMUNUN FAYDALI ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLEREK
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Habibe BÜYÜKTUNÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran 2019**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Habibe BÜYÜKTUNÇER'in "Süpürge Otu Tohumunun Faydalı Ürünlere Dönüştürülerek Değerlendirilmesi" başlıklı tezi, .../.../20.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği" nin ilgili maddeleri uyarınca Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Ünvanı Adı Soyadı

İmza

Üye(Tez Danışmanı)	:	Prof. Dr. Funda ATEŞ	
Üye	:	Doç. Dr. Hande ÇELEBİ	
Üye	:	Dr. Öğr. Üyesi Eyüp YILDIRIR	

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

SÜPÜRGE OTU TOHUMUNUN FAYDALI ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLEREK DEĞERLENDİRİLMESİ

Habibe BÜYÜKTUNÇER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2019

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Bu çalışmada süpürge otu tohumunun piroliz yöntemi ile faydalı ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaçla öncelikle süpürge otu tohumunun ön analizi ve bileşen analizi yapılmıştır. Seçilen biyokütle örneği (450-550-650-750°C) sıcaklıklarında ve (50-550°C/dk) ısıtma hızlarında piroliz edilmiştir. 450°C yapılan piroliz deneylerinde katı ürün veriminin yüksek olduğu (%28,19), 550°C sıcaklığındaki piroliz deneylerinde ise maksimum sıvı ürün verimine (%34,13) ulaşıldığı görülmüştür. Artan sıcaklık ile birlikte gaz ürün veriminde sürekli bir artış olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bio-oil ürün verimini iyileştirmek amacıyla %10 oranında MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörleri kullanılarak sıvı ürün verimi ve kalitesine etkisi araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında piroliz yöntemi ile elde edilen 550°C sıcaklığında ve 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen char ürünleri fiziksel ve kimyasal aktivasyona uğratarak gözenek yapısının iyileştirilmesi amaçlanmış ve sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi amacı ile adsorbsiyonda kullanılmıştır. 550°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen char'ın BET yüzey alanı 113,72 m²/g iken, fiziksel aktivasyon sonucu 354,23 m²/g değerine, kimyasal aktivasyon sonucunda ise 1295,20 m²/g değerine ulaştığı saptanmıştır.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında pirolizden elde edilen katı ürünlere BET, SEM, ATR yöntemleri uygulanmış, elde edilen sıvı ürünlerin ise FTIR ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Elde edilen bio-oil'in yenilenebilir enerji kaynağı ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği saptanmıştır. Char ürünlerden elde edilen aktif karbonların ise boyar maddelerin gideriminde etkin şekilde kullanılabileceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Süpürge Otu Tohumu, Piroliz, Bio-oil, Char, Aktif Karbon, Adsorpsiyon

ABSTRACT

UTILIZATION OF *Erica Manipuliflora* SEED EXTRACTS BY TRANSFORMING INTO VALUABLE PRODUCTS

Habibe BÜYÜKTUNÇER

Department of Chemical Engineering
Anadolu University, Graduate School of Science, June 2019
Supervisor: Prof. Dr. Funda ATEŞ

In this study, it is aimed to transform the *Erica Manipuliflora* seed into useful products by pyrolysis method.

For this purpose, preliminary and component analyzes of *Erica Manipuliflora* are performed. The selected biomass samples are pyrolysed at (450-550-650-750°C) temperatures with heating rates of (50-550°C/min). The pyrolysis experiments show that; at 450°C the solid product yield is high (28,19%), at 550°C the maximum liquid product yield (34,13%) has been reached. It is determined that there is a continuous increase in gas product yield with increasing temperature. In addition, in order to improve the yield of bio-oil products, the effects of 10% MCM-41 and Al-MCM-41 catalysts on the yield and quality of liquid products were investigated.

In the second step of the study, the char products obtained by pyrolysis method at 550°C and at the heating rate of 550°C/min are aimed at physical and chemical activation to improve the pore structure and they are used to remove methylene blue from aqueous solutions by adsorption method. At 550°C temperature with a heating rate of 550°C/min, the char's BET surface area is 113,72 m²/g, with the physical activation the result is 354,22 m²/g, and with chemical activation it reached 1295,20 m²/g.

In the next stage of the study, BET, SEM and ATR methods were applied to the solid products obtained from pyrolysis, and FTIR and GC-MS analysis of the liquid products were performed. It is determined that bio-oil obtained can be used as renewable energy source and chemical raw material with the improvements to be made. It has been determined that the activated carbons obtained from char products can be used effectively in the removal of dyes.

Keywords: *Erica Manipuliflora* Seed, Pyrolysis, Bio-oil, Char, Activated Carbon, Adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince ilgi ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, hep daha fazlasını öğretmeye çalışan, güleryüzlülüğü ve desteği ile her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Funda ATEŞ'e,

Yaptığım deneylerde, yaptıkları düşünce ve önerilerle tezimin şekillenmesinde katkıları büyük arkadaşlarım Cansu AYTEKİN, Aslı IŞIK ve Görkem DEĞİRMEN'e,

Zor zamanlardaki kurtarıcım, kuzenim Eray YEŞİL'e,

Maddi ve manevi destekleriyle bugünlere gelmemi sağlayan aileme;

En büyük destekçim değerli eşim Semih BÜYÜKTUNÇER'e teşekkürü borç bilirim.



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Habibe BÜYÜKTUNÇER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Yenilenebilir Enerji	3
2.1.1. Güneş enerjisi	4
2.1.2. Rüzgar enerjisi	4
2.1.3. Hidrolik enerji	5
2.1.4. Jeotermal enerji	5
2.1.5. Biyokütle enerjisi	6
2.1.6. Yenilenebilir enerji kaynaklarının dünyadaki durumu	7
2.1.7. Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye'deki durumu	8
3. BİYOKÜTLENİN FAYDALI ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ	10
3.1. Biyokütle Kaynakları	10
3.1.1. Şehir ve endüstri atıkları	10
3.1.2. Hayvansal kaynaklar	11
3.1.3. Bitkisel kaynaklar	12
3.1.4. Süpürge otunun yapısı ve özellikleri	12

3.2. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	14
3.2.1. Termokimyasal yöntemler	15
3.2.1.1. Yanma	15
3.2.1.2. Gazlaştırma	15
3.2.1.3. Sıvılaştırma	15
3.2.1.4. Piroliz	16
3.3. Biyokütlenin Pirolizi	17
3.3.1. Hemiselülozun pirolizi	18
3.3.2. Selülozun pirolizi	18
3.3.3. Ligninin pirolizi	20
3.3.4. Piroliz yöntemleri	21
3.3.4.1. Yavaş piroliz	21
3.3.4.2. Hızlı piroliz	21
3.3.4.3. Vakum piroliz	21
3.3.4.4. Flash piroliz	22
3.3.5. Piroliz ürünleri	22
3.3.5.1. Katı ürün (char)	23
3.3.5.2. Sıvı ürün (bio-oil)	23
3.3.5.3. Gaz ürün	25
3.3.6. Pirolize katalizörlerin etkisi	25
4. SU KİRLİLİĞİ	27
4.1. Boyar Maddeden Kaynaklanan Çevre Kirliliği	29
4.2. Adsorpsiyon	30
4.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri	30
4.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	30
4.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	31
4.2.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon	31
4.2.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	32
4.2.2.1. pH	32
4.2.2.2. Adsorban miktarı ve yapısı	32
4.2.2.3. Çözeltinin başlangıç derişimi	32
4.2.2.4. Temas süresi	32
4.2.2.5. Sıcaklık	33
4.2.2.6. Karıştırma hızı	33
4.2.2.7. Çözeltiden adsorpsiyon	33
4.2.3. Aktif karbon	34
4.2.3.1. Aktif karbon üretimi	34
4.2.3.2. Yüzey alanı ve gözenek yapısı	37

4.2.3.3.	Aktif karbon kullanım alanları	38
4.2.3.4.	Aktivasyon, aktif karbon ve adsorpsiyon ile ilgili literatür araştırması	39
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER	42
5.1.	ATR (Attenuated Total Reflectance) Spektroskopisi	42
5.2.	FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi	43
5.3.	SEM (Scanning Electron Microscope) Taramalı Elektron Mikroskobu	44
5.4.	BET (Brunauer Emmett Teller) Analizi	45
5.5.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	46
5.6.	GC-MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry)	47
5.7.	Ultraviyole (UV) Görünür Bölge Spektroskopisi	48
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	50
6.1.	Deneyde Kullanılan Biyokütlenin Özellikleri ve Analizi	50
6.1.1.	Boyut küçültme ve elek analizi	51
6.1.2.	Yığın yoğunluğu tayini	51
6.1.3.	Nem miktarı tayini	51
6.1.4.	Kül miktarı tayini	51
6.1.5.	Uçucu madde miktarı tayini	52
6.1.6.	Sabit karbon miktarı	52
6.1.7.	Ekstraktif miktar tayini	52
6.1.8.	Hemiselüloz miktar tayini	53
6.1.9.	Lignin miktar tayini	53
6.1.10.	Selüloz miktarı tayini	54
6.1.11.	Hammaddenin termal analizi	54
6.1.12.	Hammaddenin hızlı pirolizi	54
6.1.13.	Elde edilen char üründen fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon üretimi	57
6.1.14.	Elde edilen aktif karbonlardan metilen mavisi giderimi	57
6.1.15.	Piroliz ürünlerinin karakterizasyonu	59
6.1.15.1.	Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu	59
6.1.15.2.	Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların karakterizasyonu	60
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR	62
7.1.	Hammaddenin Kısa ve Bileşen Analiz Sonuçları	62
7.2.	Hammaddenin Termal Analizi	63

7.3. Hammaddenin FTIR Analizi	63
7.4. Piroliz Ürün Verimleri	64
7.5. Katalitik Piroliz Ürün Verimleri	67
7.5.1. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS sonuçları	69
7.5.2. MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörleri kullanılarak elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS sonuçları	75
7.5.3. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR analizi	80
7.6. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu	82
7.6.1. Piroliz katı ürünlerinin ATR analizleri	82
7.6.2. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri	83
7.6.3. Piroliz katı ürünlerinin BET analizleri	86
7.6.4. Adsorbsiyon çalışmaları	90
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR DİZİNİ	96
ÖZGEÇMİŞ	107

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Kaynak bazında Türkiye'nin biyokütle potansiyeli	6
Şekil 3.1 Fotosentez	12
Şekil 3.2 Süpürge otu	13
Şekil 3.3 Piroliz sırasında selülozik moleküllerin küçük moleküllere parçalanması	17
Şekil 3.4 Selülozun kimyasal yapısı	19
Şekil 3.5 Lignoselülozik maddelerin bitki hücre duvarı yapısı	20
Şekil 3.6 Grafit ve fulleren yapıları	23
Şekil 3.7 Piroliz sıvı ürünü (Bio-oil)	25
Şekil 4.1 Küresel kirlilik düzeyleri	27
Şekil 4.2 Farklı kirleticilerin su kirliliğine olan etkileri	28
Şekil 4.3 Adsorpsiyona sebep olan fiziksel kuvvetler	31
Şekil 4.4 Aktif karbon oluşum süreci	36
Şekil 4.5 Gözenek yapıları	37
Şekil 4.6 Farklı gözenek boyutlarındaki malzemelerin hücre içerisinde dağılımı .	38
Şekil 5.1 ATR cihazı çalışma prensibi	42
Şekil 5.2 FTIR cihazı çalışma prensibi	43
Şekil 5.3 Işık tayfı	44
Şekil 5.4 SEM Analiz cihazı	44
Şekil 5.5 BET cihazı çalışma prensibi	45
Şekil 5.6 BET analiz cihazı	46
Şekil 5.7 GC-MS cihazı iç yapısı	48
Şekil 5.8 UV spektrometresi çalışma prensibi	49
Şekil 6.1 Hızlı reaktör düzeneği deney şeması	55
Şekil 6.2 Yavaş reaktör düzeneği deney şeması	55
Şekil 6.3 Metilen mavisinin kimyasal yapısı	58
Şekil 6.4 Metilen mavisi adsorbsiyonu deney görselleri	59
Şekil 7.1 Hammaddenin TG, DTG analizi	63
Şekil 7.2 Hammadde olarak kullanılan süpürge otu tohumunun FTIR analizi . . .	64
Şekil 7.3 Hammaddenin 50°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi	66
Şekil 7.4 Hammaddenin 550°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi	66

Şekil 7.5	Katalizör kullanımıyla elde edilen bileşenlerin piroliz ürün verimlerine etkisi	68
Şekil 7.6	450°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı	69
Şekil 7.7	550°C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı	70
Şekil 7.8	650 °C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı	70
Şekil 7.9	750°C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı	70
Şekil 7.10	Furan bileşiği	71
Şekil 7.11	Keton bileşiği	72
Şekil 7.12	Fenol bileşiği	73
Şekil 7.13	Alkil fenol bileşiği	73
Şekil 7.14	Doymuş ve doymamış yağ asitlerinin açık formülü	74
Şekil 7.15	550°C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in içerdiği bileşenlerin sıcaklığa bağlı değişimi	74
Şekil 7.16	550°C sıcaklık ve 300°C/dk ısıtma hızında MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS grafiği	75
Şekil 7.17	550°C sıcaklık ve 300°C/dk ısıtma hızında Al-MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS grafiği	75
Şekil 7.18	Benzen bileşiğinin açık formülü	77
Şekil 7.19	Bazı alkan bileşiklerinin açık formülü	77
Şekil 7.20	Katalizör kullanımı ile elde edilen bileşenlerin % alan grafiği	79
Şekil 7.21	Farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvıların FTIR analizi	81
Şekil 7.22	Farklı sıcaklıklarda elde edilen char ve aktif karbonların ATR analizi	83
Şekil 7.23	Biyokütlenin 550°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen char'ın sırasıyla 500, 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	84
Şekil 7.24	Biyokütlenin 750°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen char'ın sırasıyla 500, 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri	84
Şekil 7.25	Fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonun 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü	85
Şekil 7.26	Fiziksel ve hemen ardından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü	85
Şekil 7.27	550 °C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen char'ın adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	87

Şekil 7.28	750 °C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen char'ın adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	88
Şekil 7.29	Fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	89
Şekil 7.30	Ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	90
Şekil 7.31	Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen char ve aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon değerleri	91
Şekil 7.32	Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen char ve aktif karbonların metilen mavisi verim değerleri	92



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Türkiye'nin 2023 enerji hedefleri	9
Çizelge 3.1 Lignoselülozik maddelerin yapısı	10
Çizelge 3.2 Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli	11
Çizelge 3.3 Türkiye'nin mevcut ve planlanan biyokütle enerji üretim kapasitesi (KTPE)	11
Çizelge 3.4 Karşılaştırmalı piroliz yöntemleri ve özellikleri	22
Çizelge 3.5 Odun pirolizi bio-oil ile heavy oil fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	24
Çizelge 6.1 Metilen mavisinin özellikleri	58
Çizelge 7.1 Süpürge otu tohumu kısa analiz sonuçları	62
Çizelge 7.2 Süpürge otu tohumu bileşen analiz sonuçları	62
Çizelge 7.3 50°C/dk ısıtma hızı (yavaş piroliz) ve farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri	66
Çizelge 7.4 550°C/dk ısıtma hızı (hızlı piroliz) ve farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri	66
Çizelge 7.5 MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörlerinin genel özellikleri	67
Çizelge 7.6 Hammaddenin katalizörlü ve katalizörsüz ortamda 550°C'de gerçekleştirilen ürün verimlerine etkisi	68
Çizelge 7.7 Farklı sıcaklıklarda 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen piroliz sıvılarının GC-MS verileri	71
Çizelge 7.8 Süpürge otu tohumundan hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen bio-oil'in bileşenlerinin sıcaklığa bağlı değişimi	74
Çizelge 7.9 550°C sıcaklıkta elde edilen katalizörsüz ve katalizörlü piroliz sıvılarının GC-MS verileri	76
Çizelge 7.10 Katalizör kullanımına bağlı bileşen verileri	78
Çizelge 7.11 Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR sonuçları	82
Çizelge 7.12 BET analiz sonuçları	86
Çizelge 7.13 Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen char ve aktif karbonların metilen mavisi giderim hesaplamaları	91
Çizelge 7.14 Farklı çalışmalarda metilen mavisi gideriminde kullanılan aktif karbonlara ait veriler	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	: American Standart of Testing Methods (Amerika Deney Yöntemleri Standardı)
ATR	: Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıma)
BET	: Brunauer Emmett Teller
C	: Celcius
DCM	: diklorometan
DTA	: Türevsel Termal Analiz
DTG	: Türevsel Termal Gravimetre
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
GC-MS	: Gas Chromotography-Mass Spectroscopy (Gaz Kromatografi Kütle Spektrometre)
GW	: Gigawatt
IPCC	: Intergovernmental Panel on Climate Change (Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli)
K	: Kelvin
KTPE	: Kiloton petrol eşdeğeri
MJ	: Mega jul
MPa	: Mega pascal
MTPE	: Milyon ton petrol eşdeğeri
MW	: Megawatt
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir
PW	: Petawatt
REPA	: Rüzgar Enerjisi Potansiyeli Atlası
rpm	: Dakikada dönme sayısı
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TG	: Teknik Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole
W	: Watt

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve artan nüfus nedeniyle enerji için küresel talepte sürekli bir artış meydana gelmektedir. Enerji talebindeki bu artış yeni enerji kaynakları arayışına gidilmesini zorunlu kılmaktadır. Enerji üretim maliyetlerindeki artış ve fosil yakıtların yakın gelecekte tükenerek olması enerji tedarikleriyle ilgili konuları daha acil hale getirmiştir. Şu anda, bu sorunu çözmek için en etkili önlemler alternatif enerji kaynakları geliştirmek ve enerji verimliliğini artırmaktır [1].

Yenilenebilir enerji kaynakları alternatif enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Isıtma ve güç üretiminde kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları hidroelektrik enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve dalga enerjisi olarak adlandırılabilir. Yenilenebilir enerjinin gelecekte daha temiz ve sürdürülebilir enerjinin bir anahtarı olduğu düşünülmektedir. Bugünün artan enerji talepleri, sürdürülebilir bir geleceğe sahip olduğumuzdan emin olmak için yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanan teknolojilerin uygulanmasına duyulan ihtiyacı göstermektedir [2].

Özellikle 1850 yılından sonra hızlı sanayileşme ile birlikte fosil yakıtlardan olan kömür, petrol ve doğal gaz kullanımı ciddi oranda artış göstermiştir. Bu durum sera gazı emisyonlarını büyük oranda arttırmıştır. Intergovernmental Panel on Climate Change (Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli) (IPCC) 4. Değerlendirme Raporu verilerine göre 20. yüzyılın ortalarından itibaren küresel sıcaklık ortalamasındaki artışın büyük bir kısmının, sera gazı konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Sera gazı emisyonlarında düşüş sağlamak amacıyla fosil yakıtlara alternatif oluşturabilecek biyoenerji üretim olanakları araştırılmalıdır. Biyoenerji çok farklı kaynaklardan üretilebilir olup bunlar kısaca orman, tarım ve hayvancılık kalıntıları; enerji bitkileri, belediye atıklarının organik kısımları ve diğer organik kaynaklı bileşenler olabilir. Bu biyokütle kaynakları doğrudan elektrik ve ısı üretmek amacıyla kullanılabilirdiği gibi başta piroliz olmak üzere çeşitli işlemlere uğratarak katı, sıvı ve gaz yakıtlar oluşturmak için de kullanılabilir [3].

Piroliz; yeni bir malzeme, kimyasal ya da enerji üretmek amacıyla hammaddenin ısı ile işleme bozundurulması yöntemidir. Oksijensiz ortamda termokimyasal dönüşümü temeline dayanan bu proses sonucu katı (char olarak da adlandırılır), yoğunlaşabilir sıvı (bio-oil ya da katran olarak da adlandırılır) ve yoğunlaşmayan gaz ürünler oluşur. Elde edilmek istenen ürünün verimine bağlı olarak birkaç tür piroliz yöntemi kullanılabilir. Bunlar hızlı, yavaş, vakum ortamında ve flash piroliz olarak adlandırılmaktadır. Nihai ürünün kalitesini reaktörün çalışma koşulları, çalışma parametreleri, biyokütlenin kendi özellikleri, ve seçilen piroliz yöntemi etkiler [4].

Son yıllarda, bilimsel çevrelerde, kirleticilerden kaynaklanan su kirliliği ile ilgili potansiyel sorunlar konusunda artan bir endişe vardır. Genellikle tüketicilerin atık ürünleri neticesinde ortaya çıkan bu kirleticiler, biyolojik olarak zor bozunurlar, ayrıca

evre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel etkileri hala pek bilinmemektedir. Kirletici maddelerin sudan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını sağlayan ve mevcut su arıtma proseslerinde kolaylıkla uygulanabilen yöntem en mit verici tekniklerden biridir. Aktif karbonlar kullanılarak uygulanan adsorpsiyon, yüksek elverişli yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısı ile yüzey fonksiyonel grup özelliklerinin bileşimi sayesinde organik bileşiklerin uzaklaştırılması için oldukça caziptir.

Bu çalışmada amacımız kendiliğinden yetişebilme özelliği bulunan ve ülkemizde de özellikle Edirne, Bursa, İzmir, Muğla gibi şehirlerimizde ekimi yapılan süpürge otu tohumundan piroliz yöntemiyle değerli ürün eldesidir. Süpürge otu tohumu ile tıp alanında literatürde farklı araştırmalar bulunmakla birlikte piroliz yönteminde kullanılabilirliği ile ilgili çok az sayıda araştırma olması da süpürge otu tohumunu deneylerimizde kullanmamızı teşvik etmiştir.

Piroliz sonrası süpürge otu tohumundan elde edilen sıvı ürünün bio-oil olarak değerlendirilebilmesi amacıyla farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında çalışmalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar kıyaslanarak bio-oil eldesindeki optimum çalışma parametreleri belirlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen bio-oil'e Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi) (FTIR) ve Gas Chromotography-Mass Spectroscopy (Gaz Kromotografı Kütle Spektrometre) (GC-MS) analizleri de yapılarak bileşen içerikleri araştırılmış ve başta fenol olmak üzere çok çeşitli kullanım alanı bulunan değerli bileşiklerin elde edilebileceği ortaya konmuştur. MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörleri kullanılarak da bio-oil'den elde edilen bileşiklerin değerli bileşenlere iyileştirilebileceği saptanmıştır.

Süpürge otu tohumunun pirolizi sonrası elde edilen char ve aktif karbonların FTIR spektrumları alınarak içerdikleri bileşenler incelenmiş ve Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu) (SEM) görüntüleri ile de yüzey morfolojilerindeki değişim elde edilmiştir. Brunauer Emmett Teller (BET) analizleri sonrası yüzey alanları belirlenen char ve aktif karbonlar sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonunda araştırılmış ve özellikle ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonun giderimde %100 etkili olduğu belirlenerek mevcut aktif karbonlara alternatif oluşturabileceği belirlenmiştir.

2. ENERJİ

Her ülkenin gelişmişlik seviyesi birbirinden ayrı olmakla birlikte bu seviyenin en belirgin ölçütü bir ülkenin tükettiği enerji miktarıdır. Enerji günlük hayatımızda hemen her yerde ihtiyaç duyduğumuz ihtiyaçların başında gelmektedir. Fabrikalar için de enerji, üretim girdilerinin başında gelmektedir. Enerjiye olan talep bu kadar fazla iken öncelikle ülkenin enerji politikalarını düzenleyenler olmak üzere, devletin en önemli sorumluluklarından biri kişilerin ve sanayinin ihtiyaç duyduğu enerjiyi talep doğrultusunda üretmek ve sürdürmektir. Enerji üretiminin hızlı, kesintisiz, ucuz ve çevreyi kirletmeyecek kaynaklardan elde edilmesi büyük önem arz etmekte olup bu durum nedeniyle ülkeler tükenen fosil kaynaklarına alternatif kaynak arayışındadırlar. Enerji kullanımına olan ihtiyacımızın her geçen gün artması ve fosil kaynakların da yakın gelecekte tükenen durumda olması nedeniyle; ayrıca enerji kaynak arayışımız sırasında doğaya verdiğimiz geri dönülemez tahribat sonrasında sürdürülebilirlik kavramı ortaya çıkmış ve önemi anlaşılmıştır. Ekonomik refah seviyesi yüksek ülkeler enerji taleplerini karşılayabilmek amacıyla her geçen gün farklı kaynak arayışı ile enerji ihtiyaçlarını daha ucuz ve kesintisiz yoldan tedarik etmeye çalışmaktadırlar. Bu kaynak arayışı sırasında da uygulamaya koydukları yasalar ile çevre-enerji-ekonomi bütünlüğünü sağlamak için düzenlemeler yapmaktadırlar [5].

Sürdürülebilir enerji; yaşam standartlarını iyileştirdiği gibi, uzun vadede çevrenin korunmasında da önemli bir etkidir ve ülkelerin ekonomik yapıları da göz önüne alınarak desteklenmelidir. Gelecek nesiller için daha temiz ve yaşanılabilir bir dünya bırakmak amacıyla sürdürülebilir enerji çalışmalarına ağırlık verilmeli, gerekli kaynaklar yaratılmalı ve alternatif enerji kaynakları oluşturulmalıdır. Ayrıca bu durum zamanla tükenen fosil yakıtlara ve fosil yakıtların çevreye verdiği olumsuz etkilere engel teşkil edeceği gibi, enerji ihtiyacını yenilenebilir ve çevreci kaynaklardan temin etmek için de gerekli enerji politikaları oluşturmada rol oynayacaktır [6].

2.1 Yenilenebilir Enerji

Yenilenebilir enerji kaynakları bulunma koşulları ile süreklilik arz eden; başta güneş, rüzgar, jeotermal, hidrotermal ve biyolojik süreçler olmak üzere doğal yollarla meydana gelen enerji akışından üretilen kaynaklardır [7].

Fosil yakıtların dağılımının ülkeler bazında değişiklik göstermesi, yakın gelecekte bu kaynakların tükenen olması ve küresel çevre sorunları yaratması nedeniyle toplumlar; yenilenebilir enerji kaynakları araştırmalarına önem vermişlerdir. Yenilenebilir enerji kaynakları asıl önemini 1997 tarihli Kyoto Protokolü ile kazanmıştır. Bu protokol ile enerji tasarrufu ve verimliliğinin uzun dönemde artırılması amaçlanmış, kullanımı için uygun teşvikler sunularak enerji planlaması, teknolojik yeniliklerin

kullanımı ve araştırmalara gereken önemin verilmesi için uygun olanaklar yaratılmaya çalışılmıştır [8].

2.1.1 Güneş enerjisi

Güneş enerjisi başta yiyeceklerin kurutulması olmak üzere uzun yıllardır kullanılmaktadır. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte güneş enerjisinden faydalanma olanaklarımız da artmıştır. Fotovoltaik sistemler, suyun ısıtılmasında kullanılması, pasif güneş enerji sistemleri ile güneş enerjisini ısı enerjisine ve elektrik enerjisine dönüştürerek kullanabiliriz. Yarı iletken malzemelerden yapılmış bir fotovoltaik hücre (örneğin silikon), güneş enerjisini %15-20 verimle elektrik enerjisine çevirebilir [9].

Dünya yüzeyine herhangi bir zamanda ulaşan güneş enerjisi miktarı yaklaşık olarak 89 Petawatt (PW), yani 89×10^{15} Watt (W)'tır ancak bu zamanla yüzey üzerindeki belirli bir lokasyonda tekdüze dağılım ve tutarlılık sergilemez. Bunun başlıca nedenleri dünyanın dönmesine bağlı olarak gece ve gündüzlerin oluşması, sahip olduğu eğimli eksen nedeni ile mevsimsel döngülerin meydana gelmesi ve dünya atmosferinin bulut tabakası ile kaplı olması güneş enerjisinin dağılımını etkiler [10].

2.1.2 Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması ve yarattıkları çevre kirliliği nedeniyle dünyada her geçen gün önem kazanan alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Küresel Rüzgar Enerjisi Birliği'ne göre 2016 yılı sonunda kurulu rüzgar enerjisi kapasitesi 486,66 Gigawatt (GW)'tır. Dünyadaki tüm ülkelerle birlikte Çin rüzgar gücü kapasitesini artırarak 149 GW enerji eldesi ile 2016 yılı sonunda dünyanın bir numaralı rüzgar gücü kullanımına sahip ülkesidir [11].

Rüzgar enerjisi de devlet teşvikleri ve yapılan yatırımlar ile her geçen gün önem kazanan kaynaklardan biridir. Avrupa ülkeleri rüzgar enerjisi için bütçe yaratmakta ve 2020 yılı sonuna kadar mevcut tüketim kapasitesinin %20'sini yenilenebilir enerji kaynaklarından kullanmayı planlamaktadır. Rüzgarın çok olduğu ve ayrıca nüfusun da yoğun olduğu sahil kasabalarında rüzgar enerjisi kullanılarak maliyetlerin azaltılması için rüzgar enerjisi kurulu güç kapasitesi artırılmaktadır [12].

Rüzgar enerjisinden enerji elde etmek amacıyla rüzgar türbinleri kullanılır. Bu türbinlerin çalışma prensibi hareket halindeki havanın sahip olduğu kinetik enerjinin öncelikle mekanizmalar yardımıyla mekanik enerjiye dönüştürülmesi, bu mekanik enerjinin de elektrik enerjisine dönüştürülmesi prensibine dayanır. Rüzgar enerjisinden yararlanabilmek ve sürdürülebilirliğini sağlamak amacıyla ülkemizde rüzgar santralleri kurulması kabul edilmiş olup ülkemizde rüzgarın sahip olduğu hızın 7.5 m/s ve üzerinde olduğu, yer seviyesinden 50 metre yükseklikte olan alanlarda kilometrekare başına 5 Megawatt (MW) güce sahip santrallerin işletilebileceği uygun görülmüştür. Yapılan

analizler sonrasında rüzgar enerjisinden faydalanılabilecek alanlar belirlenmiş ve ülkenin Rüzgar Enerjisi Potansiyeli Atlası (REPA) oluşturulmuştur. Elde edilen bulgulara göre Türkiye'nin sahip olduğu rüzgar enerjisinden elde edilecek güç kapasitesinin 48000 MW olduğu ve lisans alıp rüzgar enerjisini kullanarak enerji eldesi sağlayan tesislerin elde ettiği güç değerinin 5.751,3 MW olduğu 2016 yıl sonu verilerini göstermektedir [13].

2.1.3 Hidrolik enerji

Hidrolik enerji üretimi geleceğe yönelik artan enerji taleplerini karşılamak için en etkili yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir. Su gücü kullanılarak elde edilen enerjinin en temiz enerji çeşidi olduğu kabul edilmektedir. Ülkemizin sahip olduğu yenilenebilir enerji kaynakları arasında elektrik enerjisi eldesinde üretim verileri kıyaslandığında, en yüksek değere hidrolik enerji ile ulaşıldığı görülmektedir. Suyun sahip olduğu güçten yararlanmak amacıyla ülkemizde barajlar ve büyük hidroelektrik santraller kurulmaktadır. Aynı zamanda sudan en etkin şekilde yararlanmak amacıyla küçük ölçekli su kaynakları da küçük boyutta hidrolik santraller kurularak değerlendirilebilmektedir. Bu santrallerde amaç suyun sahip olduğu kinetik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir [14].

2.1.4 Jeotermal enerji

Jeotermal enerji sahip olduğu potansiyel ile 21. yüzyılda ihmal edilmemesi gereken yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Yapılan teorik hesaplamalara göre yer kabuğunun 10 km üstündeki enerji rezervinin yaklaşık olarak $3,6 \times 10^{14}$ GWh olduğu hesaplanmıştır. 2012 yılında küresel enerji tüketim değerinin yaklaşık $1,7 \times 10^8$ GWh olduğu gerçeğine göre ve diğer değişkenlerin sahip olduğu düşünülürse teorik olarak jeotermal enerji rezervleri 2,17 milyon yıl boyunca dünyanın ihtiyaç duyduğu enerji talebini karşılayabilir potansiyeldedir. %70 olasılık baz alınarak yapılan ihtiyatlı hesaplamalar doğrultusunda jeotermal enerji potansiyelinin 1200 GW olduğu öngörülebilir. Rüzgar ve güneş enerjisi ile karşılaştırıldığında jeotermal enerji mevsim ve iklim değişikliklerinden etkilenmez. Bu durum zamana bağlı olmadan jeotermal enerjiden istenildiği zaman faydalanılabileceğini göstermektedir. Yapısının kararlı olması, düşük karbon emisyonu yaratması ve çoğu durumda %90 kapasiteyle çalışması pozitif özellikleri olarak sayılabilir [15].

Jeotermal enerji dünyanın iç kısımlarında üretilip depolanan termal enerjidir. Enerji yer altı suyunun ısıyı kayalardan, yüzeye yakın yerlerden ya da çatlaklardan dünya yüzeyine transferi ile elde edilir [16].

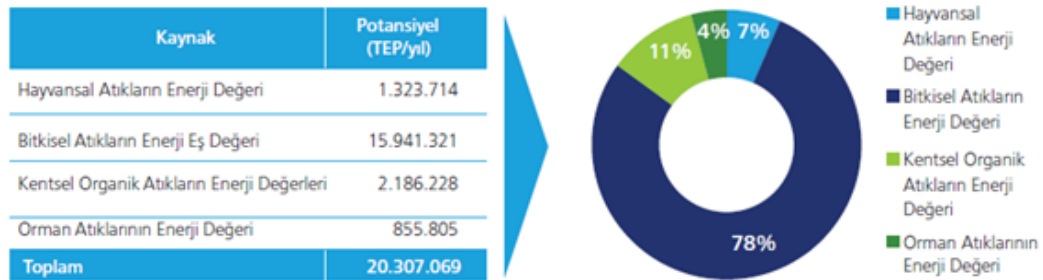
Sabit bir güç ve ısı elde edilmesi nedeniyle jeotermal enerji ticari olarak kanıtlanmış bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Yerkabuğundaki sıcaklık dağılımı

oldukça değişken özelliktedir ve en yüksek ısı gradyanları tektonik alanlar ve volkanik faaliyetlerde gözlemlenmiştir. Jeotermal enerjinin sahip olduğu potansiyel Avrupa'daki ve çoğu ülkedeki enerji ihtiyacını karşılayabilecek düzeydedir [16].

2.1.5 Biyokütle enerjisi

Yakın gelecekte tükenen fosil yakıtlar ve petrol, çevreye verdikleri olumsuz etkiler de göz önüne alındığında yenilenebilir enerji kaynaklarından lignoselülozik biyokütle kaynaklarının daha fazla kullanımına katkıda bulunmuşlardır. Sahip oldukları yapı nedeniyle biyokütle kaynakları katı, sıvı ve gaz ürün eldesinde fosil yakıtlara alternatif oluşturabilecek potansiyeldedirler. Biyokütleyi düşük maliyetli değerli katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürebilmek için piroliz; en çok gelecek vaat eden teknolojilerin başında gelmektedir [17].

Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla birlikte daha çok ağaçlar, sebze ve meyve atıklarından meydana gelen organik çöpler, özel koşullarda yetiştirilen buğday ve mısır gibi bitkiler, deniz algleri ve yosunlar örnek olarak gösterilebilir. Türkiye'nin sahip olduğu biyokütle potansiyeli Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kaynak bazında Türkiye'nin biyokütle potansiyeli [18]

Biyokütle kaynakları özellikle geçimini tarımdan sağlayan kırsal alandaki kesimlerde ekonomik olarak bu alanların refah seviyesinin artırılmasında etkin rol oynamaktadır. Enerji eldesindeki öneminin anlaşılması, yenilenebilir olması ve elde edilmesinin kolaylığı nedeniyle biyokütle kaynaklarının önemi gün geçtikçe değer kazanmaktadır. Bunların arasında çok eskiden beri kullanıldığı düşünülen biyokütle kaynağı olarak odun karşımıza çıkmaktadır. Ağaçların oluşum sürelerinin uzun olması ve kentleşme nedeniyle her geçen gün artan ağaç tahribatı nedeniyle ağaçlara alternatif oluşturabilecek enerji bitkilerinin üretimi alternatif biyokütle kaynak yatırımını zorunlu hale getirmektedir. Enerji bitkilerinin ağaçlara oranla çok daha kısa sürelerde yetişmesi

de ayrıca bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte ağaç endüstrisi sonrası meydana gelen atıklar da enerji eldesinde kullanılabilir olup aynı zamanda bu atıklardan elde edilen ve ekonomik değere sahip etanol, biyodizel gibi farklı yakıtlar da üretilmektedir [19].

2.1.6 Yenilenebilir enerji kaynaklarının dünyadaki durumu

Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi ve kullanımı, fosil yakıtların yakın gelecekte bitecek olması ve çevreye verdikleri zarar nedeniyle her geçen gün artan oranda değer kazanmaktadır. Petrol fiyatlarındaki hızlı artışa bağlı olarak da yeni ve sürdürülebilir kaynak arayışı hız kesmeden devam etmektedir. Devletlerin yenilenebilir enerji kaynak arayışında girdikleri bu yarış ve verilen yatırım teşvikleri ile araştırmacılar tüm dünyada farklı kaynak arayışına girmiş ve bunu yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edebilmenin yollarını araştırır olmuşlardır [20].

Yaşanan küresel çaplı ekonomik krizler sonrası başta Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Çin, Güney Kore, Almanya, Avrupa Birliği (AB) ve Japonya olmak üzere iş olanaklarının geliştirilerek istihdama katkıda bulunması amacıyla yenilenebilir enerji kaynakları uygulamalarına yönelmişlerdir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı ve kurulu güç kapasiteleri kıyaslandığında üretim kapasitesi bakımından diğerlerinden daha fazla paya sahip olan ülkelerin başında Çin, ABD ve Almanya gelmektedir. Ülke bazında yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak ülkenin kalkınma stratejisi olarak kabul eden ve uygulayan ilk ülke ise Güney Kore'dir [20].

ABD yenilenebilir enerji kaynak kullanımını fırsata çevirerek istihdamın artırılmasında kullanan öncü ülkelerin başındadır. Aynı zamanda yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını arttırarak sera gazı emisyonunun da kontrolünü sağlamayı öncü hedefleri arasında göstermektedir. Bu amaçla Amerikan İyileşme ve Yeniden Yatırım Yasası'nı çıkarıp yürürlüğe koyarak yenilenebilir enerji kaynak arayışında araştırma geliştirme çalışmalarının desteklenmesini ve yatırım desteklerinin artmasını sağlamış ve bu amaçla 46,5 milyar ABD dolarını teşvik paketlerine ayırmıştır [20].

AB üyesi ülkeler de yenilenebilir enerji kaynak kullanımlarını ülkelerinin kalkınmasında bir etken olarak görmekte olup politikaları da bu kaynakların kullanımını destekler niteliktedir. Üye ülkeler ekonomik kalkınmada üç ana hedef belirlemişlerdir ve bu hedefler Avrupa 2020 stratejilerini oluşturmaktadır. Bu hedefler akıllı, sürdürülebilir ve kapsayıcı büyüme şeklinde tanımlanabilir. Konulan hedeflere ulaşabilmek amacıyla enerji verimliliğini artırmak, yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanmak ve çevreye duyarlı ürünlerin geliştirilmesi amacıyla 376 milyar Euro'luk bir bütçe ayarlanmıştır. Ayrılan bu bütçenin 4,8 milyar Euro'su yenilenebilir enerji kaynaklarının desteklenmesine ayrılmışken, 3 milyar Euro ile de küçük ölçekli yatırımcıların daha

çevreci, eko-inovasyona sahip ürün ve üretim süreçlerinin geliştirilmesinde kullanımı amaçlanmaktadır [20].

Çin, her geçen gün artan nüfusu nedeniyle enerji ihtiyacını karşılamak için fosil yakıtlardan kömürü sıklıkla kullanmaktadır ve bu durum özellikle hava ve su kirliliği başta olmak üzere ülkeye geri dönülemez tahribatlar oluşturmaktadır. Ülkenin maruz kaldığı yüksek sera gazı emisyonları sonrası artan hastalıklar ve sağlık sorunları sonrası Çin hükümeti 12. Beş Yıllık Kalkınma Planı hazırlanmasını zorunluluk olarak görmüş ve bu amaçla ülkenin enerji ihtiyacının karşılanmasında yenilenebilir enerji kaynak kullanımını öncü hedef olarak belirlemiştir. Bu amaçla Kyoto Protokolü'nün de imzalanmasından sonra çevreye daha duyarlı ve temiz enerji kaynak arayışına girmiş ve bu konuya artan önemde değer verir olmuştur[20].

Güney Kore yenilenebilir enerji kaynaklarını ülkesinin kalkınmasında öncü hedef olarak belirleyen ve devlet politikaları ile destekleyen öncü ülke konumundadır. Bu amaçla 2008 yılında Cumhurbaşkanı tarafından ilan edilen 'Düşük Karbonlu Yeşil Büyüme' vizyonu doğrultusunda daha çevreci ve daha yenilikçi uygulamalarla yenilenebilir enerji kaynaklarına verdiği önemi her geçen gün artırarak diğer ülkelerin de örnek alması gereken bir konumda bulunmaktadır [20].

2.1.7 Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye'deki durumu

Türkiye ekonomik kalkınmada önemli bir girdi olan üretimin artması, hızlı nüfus artışı ve enerji kaynaklarının yetersiz oluşu nedeni ile enerji talebini karşılayamaz hale gelmiş ve %75'lik paya sahip enerji ihtiyacını komşu ülkelerden ithal etmek durumunda kalmıştır. Doğal gaz ve petrol bu ihtiyaçların başında gelmektedir. Ülkenin sahip olduğu jeopolitik konum nedeniyle doğal gaz ve petrol üretiminin çok düşük olması ülkenin enerji politikalarında alternatif kaynak arayışını zorunlu kılmaktadır. 2014 yılında petrolün %92'sini ve doğal gazın neredeyse %99'unu ithal eden ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarına gereken önemin verilmesi ihtiyaç haline gelmiştir [21].

Aslında Türkiye sahip olduğu jeopolitik konum nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları üretiminde önemli avantajlara sahiptir. Son yıllarda Türkiye'de 2023 hedefleri doğrultusunda (Çizelge 2.1) yenilenebilir enerji kaynakları kullanımını teşvik eden yatırımlar yapılmakta ve bu durum yerli ve yabancı çoğu firmanın ülkemizde yatırım yapmasını teşvik etmektedir. Enerji talebindeki artış bu talebin ucuz, kalıcı, güvenilir yollardan ve sürdürülebilir şekilde eldesini gerekli kılmaktadır. Türkiye, 3096 sayılı yasa ile özel sektörün enerji üretiminde rol almasına ilk kez 1982 yılında izin vermiştir ve bu amaçla Yap-İşlet-Devret modelini benimsemiştir. Bununla birlikte yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı teşviği ancak 2003 yılında ortaya konan Elektrik Piyasasında Lisans Yönetmeliği Değişikliği ile gündeme gelebilmiştir [22].

Çizelge 2.1. Türkiye'nin 2023 enerji hedefleri [23]

Maddeler	Hedefler
Yenilenebilir Enerji Kaynakları	
Enerji üretiminde yenilenebilir kaynakların oranı	%30
Hidroelektrik üretim kapasitesi	Maksimum ya da 36.000 MW
Kurulu rüzgar gücü kapasitesi	20.000 MW
Kurulu güneş enerjisi kapasitesi	3000 MW
Jeotermal enerjisi kurulu kapasitesi	600 MW
Biyokütle	2000 MW
Altyapı	
Üretim hatlarının uzunluğu	60.617 km
Güç dağıtım birim kapasitesine ulaşma	158.460
Akıllı şebeke kullanımı	Tesis edilmiş
Doğal gaz depolama kapasitesi	5 milyar m ³
Enerji borsası	Tesis edilmiş
Nükleer enerji santrali	2 adet faaliyette (1 adet yapım aşamasında)
Kurulu Güç Kapasitesi	120.000 MW

3. BİYOKÜTLENİN FAYDALI ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Biyokütle yapısını oluşturan hidrokarbonlar, ekstraktifler, proteinler, lipitler ve basit şekerden oluşmaktadır. Sahip olduğu bileşenler bakımıyla fosil yakıtlara kıyasla oldukça farklı kimyasal yapıda olan biyokütle aynı zamanda inorganik maddeleri de içermektedir. Bir biyokütle esas olarak hemiselüloz, selüloz, lignin, inorganik bileşenler ve organik ekstraktiflerden meydana gelmektedir. Biyokütlelerin birbiri arasında farklı kimyasal yapılarda olması nedeniyle içerdikleri bileşenler de farklılık göstermektedir. Bu farklılık biyokütlelerin sahip oldukları hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriklerinin de birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Lignoselülozik yapıya sahip bazı malzemelerin bileşim yüzdeleri Çizelge 3.1’de verilmektedir [24].

Çizelge 3.1. *Lignoselülozik maddelerin yapısı [25]*

	% Selüloz	% Hemiselüloz	% Lignin
Sert odun	40-55	24-40	18-25
Yumuşak odun	45-50	25-35	25-35
Buğday sapı	30	50	15
Mısır koçanı	45	35	15
Çimen	25-40	35-50	10-30
Dallı darı	45	31,4	12

Selüloz ve hemiselüloz biyokütlenin fiber hücre duvarlarını oluşturur ve kimyasal olarak yüksek molekül ağırlıklı glukoz molekülleri olarak adlandırılır. Üçüncü bileşen olan lignin ise yapıştırıcı görevi görmekte olup, selüloz ve hemiselüloz moleküllerini birbirine bağlar. Lignin bir çeşit polimer olup dönüşüm esnasında poliaromatik bileşenlere dönüşür. Biyokütlerde lignin ve selüloz oranı 40/60’tır ve ayrıca biyokütle içerdği yüksek miktarda oksijen nedeni ile yüksek termal düzensizliğini ayarlar [26].

3.1 Biyokütle Kaynakları

3.1.1 Şehir ve endüstri atıkları

Şehir atıkları öncelikli olarak kanalizasyon ve dip çamurlarından, evlerde tüketim sonrası ortaya çıkan atık sulardan, belediye atıklarından oluşmaktadır. Endüstri atıkları ise fabrikalardan üretim sonrası meydana gelen atıklar olup üretilen ürünün kaynağına göre değişiklik göstermektedir. Bunlar arasında kağıt üretimi sonrası meydana gelen atıklar, gıda işlenmesinden arda kalan atıklar ve diğer çok çeşitli sanayi kolları atıkları örnek olarak gösterilebilir [27].

Çizelge 3.2. Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli [28]

Biyokütle Kaynağı	Yıllık Potansiyel (Milyon Ton)	Enerji Potansiyeli (MTPE)
Yıllık Bitkiler	55	14,9
Çok Yıllık Bitkiler	16	4,1
Ormansal Atıklar	18	5,4
Tarımsal Endüstri Atıkları	10	3,0
Odun Endüstrisi Atıkları	6	1,8
Hayvan Atıkları	7	1,5
Diğerleri	5	1,3
Toplam	117	32,0

Çizelge 3.2 'de biyokütle kaynakları temelinde Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli, Çizelge 3.3'de ise Türkiye'nin mevcut ve planlanan biyokütle enerji üretim kapasitesi görülmektedir.

Çizelge 3.3. Türkiye'nin mevcut ve planlanan biyokütle enerji üretim kapasitesi (KTPE) [28]

Biyokütle Türü	2003	2005	2010	2015	2020	2025	2030
Klasik Biyokütle	6613	6495	5754	4790	4000	3345	3310
Modern Biyokütle	658	766	1660	2430	3520	4465	4895
Toplam Biyokütle	7271	7261	7414	7320	7520	7810	8205

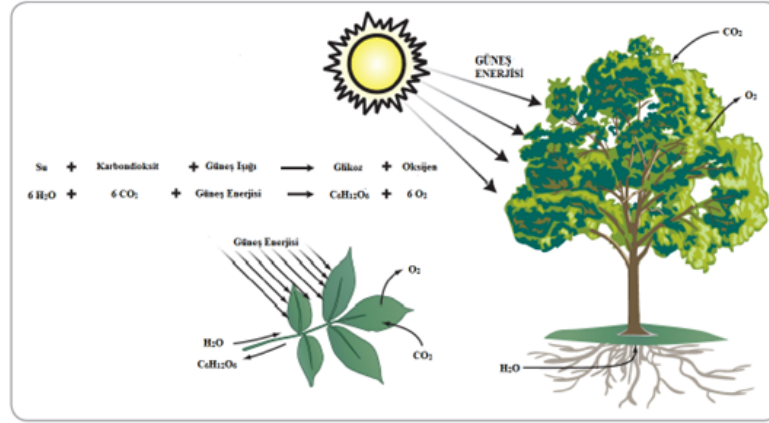
3.1.2 Hayvansal kaynaklar

Hayvansal atıklar çok çeşitli olmakla birlikte at, sığır, koyun ve tavuk gibi hayvanların meydana getirdikleri dışkıları ile mezbahanelerden arda kalan atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sonrası ortaya çıkan atıklar olarak genel anlamda sınıflandırılabilir[27].

Hayvansal dışkılarından elde edilen gübre besin içeriği nedeniyle ilk gübreleme yönteminin başında gelmiştir. Biyokütle kaynağı olarak da değerlendirilebilen bu ürünlerin toprağa gerektiğinden fazla uygulanması ortamın azot ve fosfor döngüsünü olumsuz etkilediği gibi, sera gazı emisyonlarına neden olması ve toprakta eser miktarda bakır, çinko ve arsenik bırakması nedeniyle de kontrol altında tutulması gereken atık grubudur. Başta piroliz olmak üzere çok farklı yöntemler uygulanarak bu hayvansal atıklardan enerji eldesi mümkün olmaktadır [29].

3.1.3 Bitkisel kaynaklar

Bitkisel biyokütle daha çok kırsal alanlarda kullanılmayan orman kaynaklarından gelir. Mevcut yenilenebilir enerji kaynakları arasında sıvı taşıt yakıtı üretiminde şu ana kadar kullanılan tek enerji kaynağı biyokütledir [30].



Şekil 3.1. Fotosentez [31]

Odunsu bu tür biyokütle kaynakları biyokütleden enerji eldesinde kullanılmaktadır ve bu amaçla her geçen gün daha fazla miktarda enerji bitkisi ekilmektedir [32].

Bitkilerin su, CO₂ ve güneş ışığını besin ve oksijene dönüştürebilmesine fotosentez denir (Şekil 3.1). Fotosentez sırasında glikoz olarak depo edilen ve daha sonra da çeşitli şekillerde kullanılabilen biyokütle enerjisinin önemi büyüktür.

3.1.4 Süpürge otunun yapısı ve özellikleri

Süpürge otu; funda, püren ya da süpürge çalısı olarak da bilinmekte olup *Erica* cinsinden bir bitki türüdür. Çoğunlukla Güney Afrika'da yetişen bu bitki türü Orta ve Güney Avrupa ile Akdeniz çevresi ülkelerde de yetişmektedir. 700'den fazla türü olduğu bilinen bu bitkinin 5 tanesi ülkemizde doğal olarak yetişmektedir. Bu bitkilerin çoğunluğu çalı formunda bulunmakla birlikte ağaç halinde türleri de mevcuttur. *Erica arborea* türü ağaç formunda olup boyu 3 metreye kadar uzayabilmektedir. Bu bitkiler her zaman yeşil kalmakta olup küçük tomurcuklara sahiptirler [33].

Deneylerimizde de kullandığımız tür funda bitkisinin *Erica Manipuliflora* olarak da adlandırılan türüdür. Bir diğer adı da Güz fundası olarak adlandırılan bu bitki daha çok İtalya'dan Lübnan'a kadar yetişme alanına sahiptir ve daha çok Akdeniz bölgesinde yetişmekte olan bir bitki olarak karşımıza çıkmaktadır. Türkiye'de ise bu bitkiye Edirne, İstanbul, İzmir, Muğla, Antalya, Hatay, Mersin ve Adana gibi deniz seviyesinden 1500 metre yüksekliğe sahip makilik alanlarda, ormanların açıklık alanlarında ve kireç taşı

kayalıklarında sıklıkla rastlanmaktadır [34]. Şekil 3.2’de süpürge otu bitkisi ve tohumuna ait görseller yer almaktadır.

Süpürge otu bitkisi hastalıkların tedavisinde de kullanım alanı bulmakta olup özellikle soğuk algınlığında, ağız ve boğaz iltihaplanmalarında tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Bu bitkiden elde edilen çayın tüketimi sonrası sistit ve prostat gibi hastalıkların tedavisinde de kullanımı yaygındır. Süpürge otu tohumu kullanılarak elde edilen karışım sindirim sistemine yardımcı özellik gösterip sindirim enzimlerini artırır ve başta karaciğer hastalıkları ve safra problemleri olmak üzere hastalıkların iyileşmesinde alternatif oluşturur. Süpürge otu sahip olduğu çiçeksi yapı nedeniyle arıların beslenmesi için önemli bir bitkidir. Bu bitki ile beslenen arılardan elde edilen balın antibiyotik özelliğinin olduğu ve balgam söktürücü etkisinin bulunduğu bilinmektedir [35].



Şekil 3.2. Süpürge otu [36]

Süpürge otu, kırsal kesimde ekonomik kalkınmaya alternatif kaynak oluşturması ve kendiliğinden yetişebilme özelliğinin bulunması nedeniyle ülkemizde kullanım alanı olan bir bitkidir. Bitkinin sap kısımlarından süpürge elde edilirken tohum kısımları aynı zamanda yem olarak kullanılmaktadır. Çiçek kısımlarının ise sahip oldukları içerik

nedeniyle bazı ilaçlarda kullanıldığı bilinmektedir. Aktarlarda sıklıkla satılan süpürge otu tohumu kurdeşen hastalığının tedavisinde etkin bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır. Süpürge otu tohumunun fazla tüketilmesi sonrası meydana gelen tansiyon düşüklüğü ise bilinen zararlı etkisidir [37].

Erica Türkiye’de beş farklı türü ile yetişmekte olup bir tanesi endemik kategoridedir. Daha çok sahil şeridi boyunca ve Güneybatı Anadolu tarafında yetişen bu bitkinin Türkiye’de bulunan türleri *Erica arborea*, *Erica manipuliflora*, *Erica sicula*, *Erica spiculifolia* ve *Erica bocqueti* olarak adlandırılmaktadır. Bu bitki sahip olduğu özellikler nedeni ile son zamanlarda Alzheimer hastalığının tedavisinde de araştırılmaktadır. Bu türler, monoterpen, yoğunlaştırılmış tanin, fenilpropanoid glikozit ve flovanoit gibi pek çok aktif bileşen içerirler [38].

Süpürge bitkisinin Türkiye’de kullanım alanı daha çok süpürge ve sepet yapımı amacıyla. Ekimi mayıs ayında yapılan bitkinin eylül ayında da hasadı yapılarak işlenmeye hazır hale getirilir. Öncelikle süpürge otu bitkisi tohum ve çiçeğinden arındırılarak demetler haline getirilir. Daha sonrasında ise Kocaeli, Sakarya, İzmir, Bursa ve Samsun’da bulunan süpürge zanaatkarları kilogram hesabı ile bu otu satın almaktadırlar. Ülkemizde en fazla yetiştiği bölge Edirne olup bunu 6000 dönüm arazi ile ikinci olarak Susurluk izlemektedir. Süpürge otundan elde edilen tohumlar da ekonomik girdi oluşturmakta olup özellikle güvercin, tavuk, küçükbaş ve büyükbaş hayvan yemi olarak kullanılmaktadır [39].

Dünya’da *Erica* cinsi Avrupa, Orta Doğu, Afrika ve Türkiye’de görülmektedir. Özellikle Güney Afrika *Erica* türlerinden en çok sayıda farklı çeşidi içeren bölge olarak karşımıza çıkmaktadır. *Erica* türlerinin kökeni araştırılmış ve bu amaçla biri nükleer genom diğer ikisi de kloroplast olmak üzere üç DNA bölgesi seçilerek Parsimony analizi yapılmıştır. Yapılan analize göre bu bitkinin Avrupa’da ilk defa yetiştiği, daha sonra da Afrika’ya yayılım gösterdiği düşünülmektedir [40].

3.2 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleden enerji elde etmek amacıyla çok çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerin seçilmesindeki en önemli kriterler ise biyokütlenin hangi türde olduğu ve yapısının özelliği, elde edilmek istenen enerjinin türü, yasal yönetmeliklere uygunluktur. Biyokütleden enerji eldesinde gerçekleşmesi istenen, sürecin ekonomik olması ve aynı zamanda yenilenebilir özelliğinin bulunmasıdır. Biyokütlenin dönüşüm süreçleri elde edilmek istenen nihai ürüne göre farklılık gösterebilir. Bu dönüşüm sürecinde bio-oil elde edilebileceği gibi aynı zamanda biyokütlenin kaynağına bağlı olarak çok çeşitli kimyasal ürün elde edilmesi de mümkün olabilmektedir. Süreç sonrası biyokütleden güç ve ısı eldesinde de yararlanılmaktadır.

Biyokütleden enerji elde etmek amacıyla en sık kullanılan yöntemlerin başında termokimyasal yöntemler gelmektedir [41].

3.2.1 Termokimyasal yöntemler

3.2.1.1 Yanma

Yanma; medeniyetin ateşin keşfiyle başladığı düşünüldüğünde belki de biyokütlenin en eski dönüşüm sürecini ifade eder. Bitkisel kaynakların yakılması ile insanlar nasıl yemek pişirebileceklerini ve nasıl ısınacaklarını öğrenmiş oldular. Kimyasal olarak yanma; biyokütledeki hidrokarbonun oksijen ile ekzotermik reaksiyonudur. Yanma sonucu H_2O ve CO_2 oluşmaktadır [42].

3.2.1.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma; biyokütle, kömür, petrol ve katı atıklar gibi içeriğinde hidrokarbon olan yakıtlar kullanılarak bu yakıtların kısmi oksidasyonu sonrası CO , H_2 , CO_2 , CH_4 başta olmak üzere değerli gazların elde edilmesine dayalı prosestir. Reaksiyona bağlı olarak meydana gelen ve değişik gaz formlarından oluşan karışıma sentez gazı adı verilir. Reaksiyon gazlaştırıcı adı verilen reaktörler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu proseste amaç hem değerli çeşitli kimyasalların üretilmesi hem de sıvı yakıt eldesidir. Gelişen teknolojiye bağlı olarak reaktör tasarımları da yeni özellikler kazanmakta, reaksiyon sonrası açığa çıkan CO_2 , SO_2 ve NO_x gazlarının yanma prosesine kıyasla çok daha düşük oranlarda salınımı mümkün olabilmektedir. Gazlaştırma prosesinin yakma işlemine göre daha temiz ve çevreci teknoloji sunması da uygulanma alanının artmasında etkin rol oynamaktadır. Gazlaştırma prosesinde oksijen, su buharı, hava ya da bunların farklı oranlarda karışımları tercih edilmekte olup reaktör olarak da sabit, kabarcıklı akışkan, dolaşım ve sürüklemeli akışkan olmak üzere elde edilmek istenen nihai ürüne bağlı olarak reaktör seçimi de değişiklik gösterebilmektedir. Süreç atmosferik ortamda gerçekleşebileceği gibi basınçlı ortamda da gerçekleştirilebilmektedir [43].

Biyokütlenin gazlaştırma prosesi ile sentez gazı eldesinde en önemli faktörlerden bazıları biyokütle yakıtı özellikleri, gazlaştırıcı reaktör tipi ve gazlaştırma ajanıdır. Elde edilmek istenen ürün özellikleri ve üretim kapasitesine bağlı olarak kullanılacak gazlaştırma sistemleri değişiklik gösterir [44].

3.2.1.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma; biyokütlenin dönüşümü sonrası sıvı ürün elde edilmesine dayalı proses olup molekül yapısı büyük biyokütlelerin seçilen uygun katalizörler yardımıyla bozundurulması ve bu bozundurma işlemi sonrasında da daha küçük molekül yapısına sahip değerli sıvı ürünlerin elde edilmesi işlemidir. Sıvılaştırma prosesi aslında

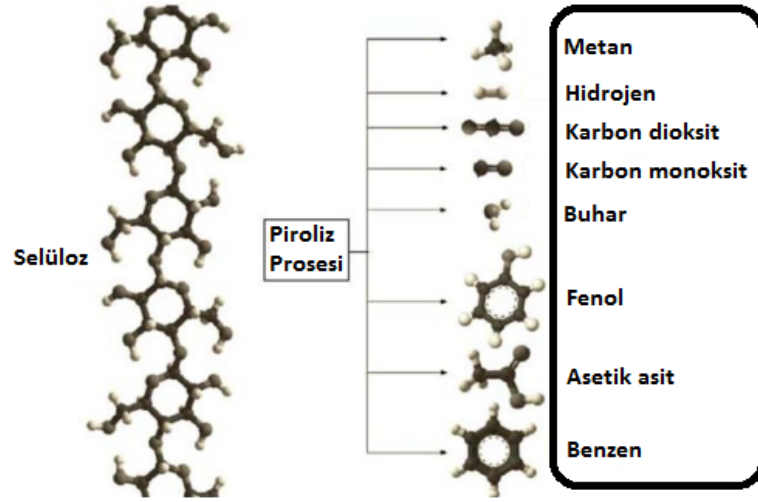
uygulama şartları ile pirolizle yakın değerler gösterir. Aralarındaki fark ise basınç ve sıcaklık değerlerinin pirolizdekinden farklı olmasıdır. Sıvılaştırma işleminin en önemli avantajlarından biri pirolizde olduğu gibi hammaddenin kurutulmasına gerek bulunmamasıdır. Bu proses 798-873 K sıcaklık değerlerinde ve 5-20 MPa basınç aralıklarında çalışılmasına uygundur. Değerli sıvı ürün eldesinde katalizörler büyük öneme sahiptir ve sıvılaştırma prosesinde genellikle katalizör olarak alkali hidroksitler ve karbonatlar tercih edilir. Süreç genellikle hidrojen gazı seçilerek yüksek basınçlı ortamda gerçekleştirilir [45].

3.2.1.4 Piroliz

Biyokütlenin havasız ortamda reaktörde ısıtılması sürecine dayanan prosese piroliz adı verilmektedir ve piroliz sonrası katı (char), sıvı (bio-oil) ve gaz ürünler oluşmaktadır. Pirolizin gerçekleşme parametrelerinin değişmesine bağlı olarak elde edilen char, bio-oil, organik sıvı, gaz ve çıkan su miktarları da değişmektedir. Aynı zamanda pirolizde kullanılan biyokütle, seçilen sıcaklık, ısıtma hızı ve alıkonma süresi de prosesi etkileyen önemli parametrelerdendir. Katı ürün (char) veriminin yüksek olması istendiğinde düşük sıcaklık ve uzun alıkonma sürelerinin seçilmesi verimi artırırken artan sıcaklık ve kısa alıkonma süreleri de gaz ürün veriminin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Orta sıcaklık değerleri ve kısa alıkonma süreleri ise elde edilen sıvı ürün verimini artırmaktadır. Piroliz gazı CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 bileşenlerinden ve eser miktarda da su buharından oluşur ve normal şartlarda kalorifik değerinin 15 MJ/m^3 olduğu bilinmektedir [46].

Piroliz bir bozundurma prosesidir ve piroliz sonrası değerli yan ürünlerin elde edilmesi amaçlanır. Çoğu piroliz deneyinde sıcaklık parametresi yüksek seçilir. Bunun nedeni pirolizde sıcaklığın artması ile birlikte termal bozunmanın da fazla olması ve piroliz hammaddesinden elde edilecek bileşen sayısının artmasıdır. Piroliz için seçilen sıcaklık parametreleri çoğunlukla $300\text{-}1000^\circ\text{C}$ olarak seçilmektedir. Bu değer polimer pirolizi söz konusu olduğunda çok daha yüksek değerlere çıkabilmekte olup 3000°C 'ye kadar piroliz sıcaklığı arttırılabilmektedir. Piroliz için seçilen çalışma sıcaklıklarının artması daha fazla termal ayrışmaya neden olur ve böylece daha geniş bir ürün yelpazesinde ürün elde edilir fakat burada asıl önemli olan düşük molekül yapısına sahip değerli ürün oluşumunun sağlanmasıdır [47]. Şekil 3.3'de selülozun piroliz sonrası ayrıştığı küçük moleküller görülmektedir.

Piroliz yöntemiyle biyokütleden değerli ürün eldesinde dört farklı piroliz türü kullanılmaktadır. Bunlar hızlı piroliz, yavaş piroliz, vakum ya da flash piroliz olarak sınıflandırılabilir. Seçilen piroliz türü elde edilmek istenen ürünün verimine göre seçilir. Örneğin hızlı piroliz yöntemi kullanıldığında sıvı ürün verimi daha etkili olurken yavaş piroliz yönteminde katı ürün veriminin en yüksek değerde olması amaçlanır [4].



Şekil 3.3. Piroliz sırasında selülozik moleküllerin küçük moleküllere parçalanması [48]

3.3 Biyokütlenin Pirolizi

- Kurutma Aşaması ($\sim 100^{\circ}\text{C}$): Biyokütlenin düşük sıcaklıklarda ısıtılmaya başlaması ile birlikte biyokütle nemini ve bağlı suyunu bırakmaya başlar. Nemin buharlaşması sonrası biyokütlenin ısıtılması ile birlikte ısı biyokütlenin içerisine nüfus eder. Eğer nem yüksek ise, bağlı su lignitik fraksiyonların erimesine yardımcı olur ve ardından yapılan soğutma işlemi ile katılır [48].

- Başlangıç Aşaması ($100-300^{\circ}\text{C}$): Bu aşamada, biyokütlenin ekzotermik dehidrasyonu su salınımı ve düşük molekül ağırlıklı CO ve CO_2 gibi gazların açığa çıkmasıyla devam eder [48].

- Ara Aşama ($>200^{\circ}\text{C}$): 200°C ve 600°C sıcaklıkları arasında birincil piroliz işlemi başlamış olur. Buharın çoğu ve birincil ürünler bu aşamada bio-oil'e dönüşür. Biyokütlerdeki büyük moleküller char'a, yoğunlaşamayan gazlara ve yoğunlaşan buhara ayrışır [48].

- Son Aşama ($\sim 300-900^{\circ}\text{C}$): Pirolizin son aşaması uçucuların ikincil parçalanmaları sonucu char ve sıvılaştırılamayan gazlara dönüşümü aşamasıdır. Eğer pirolizde uzun süre alıkonurlarsa, büyük molekül ağırlıklı sıvılaştırılabilen buharlar parçalanır, ikincil char'a ve gazlara dönüşür. Bu aşama 300°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşur. Sıvılaştırılabilen buharlar eğer hızlıca ortamdan uzaklaştırılabilirse yoğunlaşarak bio-oil'e dönüşürler. Yüksek piroliz sıcaklıkları hidrojen oluşumunu destekler ve 600°C 'nin üstünde bu değer hızla artmaya başlar. Bu değer 900°C sıcaklıklarına gelinceye kadar artma eğilimi gösterir [48].

3.3.1 Hemiselülozun pirolizi

Hemiselüloz kendisini oluşturan başlıca ksilanlar ve galaktoglukomannanlar olmak üzere çok çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır ve piroliz sonrası ksiloz, arabinoz, metanol ve asetik asit gibi bileşenlere ayrışmaktadır. Odunun hücre çeperlerini polisakkaritler oluşturmaktadır ve bu polisakkaritlerin %35-50 kadarlık kısmını hemiselüloz oluşturmaktadır. Hemiselüloz seyreltik ortamlarda çözünmemekte olup selüloza kıyasla daha düşük molekül ağırlığına sahip olması gibi nedenlerle selülozdan ayrılmaktadır [49].

Hemiselülozun en belirgin özelliklerinden birisi kısa zincirli polisakkaritlerden oluşmasıdır. Bunun dışında hidrolize olduğunda kendi yapı taşlarına ayrılması ve içeriğinde değişik oranlarda heksozan, pentozan ve bunların birleşiminden oluşması da hemiselülozun karakteristik özelliklerindendir. Ayrışmaya bağlı olarak yapıtaşları da farklılık gösterir. Heksozun ayrışması sonrası glukoz, mannoz ve galaktoz oluşurken pentozun bozunması sonrası ksiloz ve arabinoz açığa çıkmaktadır. Hemiselülozun en belirgin görevlerinden birisi hücrenin oluşumu esnasında yapıştırıcı görevi göstermesidir. Aynı zamanda hemiselüloz hücre çeperinin kuvvetlendirilmesinde ve hücre zarlarının suyu geçirme yeteneğini ayarlamada da etkin rol oynar [50].

Hemiselülozun selüloza oranla daha düşük değerinde yanma ısısının olması yapısında çok sayıda su molekülü içermesinden kaynaklanmaktadır. Sahip olduğu karakteristik yapısı nedeniyle katran oluşumuna az katkısı bulunmaktadır ve genel olarak hemiselülozun bozunma sıcaklığı 200-260 °C arasında gerçekleşmektedir [51].

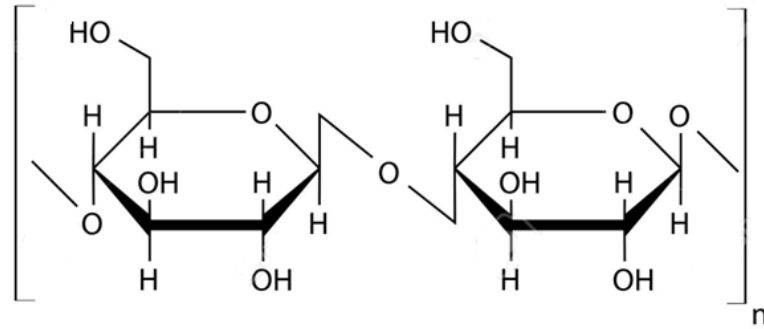
3.3.2 Selülozun pirolizi

Selüloz genel olarak hücreye şeklini veren ve aynı zamanda hücrenin destek görevini görmesini sağlayan yapıdır ve ilk defa 1847 yılında Payen tarafından kimyasal yapısı açıklanmıştır. Payen yapmış olduğu incelemeler sonrasında selülozun nişasta gibi bir karbonhidrat olduğunu keşfetmiştir. Yaptığı araştırmalarda nişastanın iyotla verdiği reaksiyonları incelemiş ve aynı deneyleri selülozun iyotla verdiği reaksiyonlarda denediğinde farklı sonuçlar elde ettiğini belirlemiştir. Nageli isimindeki araştırmacı selülozun yapısını mikroskopik olarak incelediğinde bitki hücresinin çeperlerinin misel adlı paketlerden ve intermisellar adı verilen boşluklardan oluştuğunu 1858 yılında gözlemlemiştir. Gelişen teknoloji ile birlikte selülozun yapısı detaylı incelendiğinde selülozun kristalin ve amorf bölgelerden oluştuğu belirlenmiştir [50].

Selüloz kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan ve bitkilerin yapısının büyük bir kısmını oluşturan bir polisakkarittir. İçerik olarak her maddede farklı oranlarda bulunmaktadır. Örneğin selüloz pamukta bileşen olarak saf alfa selüloz olarak bulunmakta iken, odunun bileşiminde selülozla birlikte hemiselüloz ve lignin de bulunmaktadır. Selüloz

biyokütlenin yapısında önemli bir yer edinmiş olup biyokütlenin hücre duvarlarının ve iskelet yapısının yaklaşık %50'si selülozdan oluşmaktadır [52].

Selüloz zincir yapıda çok sayıda anhidrit glukozunun bir araya gelmesinden oluşur ve iki anhidrit glukozunun birbiri ile bağlanabilmesi amacıyla 180° açıyla dönerek birbirine bağlanması gerekmektedir. Meydana gelen zincirdeki yapıların hepsi birincil ve ikincil hidroksil gruplarından oluşmaktadır. Selülozun yapısının sıkı özellikler göstermesi sahip olduğu çok sayıda hidroksil grubunun diğer selüloz grupları ile bağlanması ile oluşmaktadır. Selülozun kimyasal yapısı Şekil 3.4'da görülmektedir [52].



Şekil 3.4. Selülozun kimyasal yapısı [53]

Selülozun hidrolizi ile glikoz meydana gelmektedir. Selülozun çözülebilmesi için derişik asit ve alkali gerekirken selüloz seyreltik asit, seyreltik alkali ve suda çözünmez [49].

Selüloz sahip olduğu yapı nedeniyle su ile etkileşime girdiğinde şişme özelliğine sahiptir. Selülozla etkileşen su molekülleri, selülozun yapısındaki kristal olmayan bölgeler ile kristal bölgenin dış kısmında yer alan $-OH$ grupları nedeniyle yakalanma eğilimindedir ve su molekülleri burada tutulur. Aynı zamanda su selülozun yapısındaki fibrillerin arasındaki boşlukları doldurarak selülozun mukavemetinin artmasını da sağlamaktadır [50].

Selüloz yapısı nedeniyle biyobozunur özelliklerdedir ve bu yapıya sahip oluşu selülozun biyoambalaj malzemesi olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yapısında sahip olduğu yüksek kristalin özellik nedeniyle yüksek ağırlıklı bir polimer özelliği göstermektedir ve bu durum selülozun eritilmesini de zorlaştırmaktadır. Bu amaçla selüloz daha çok türevlerine dönüştürülerek kullanılmaktadır. Selülozdan elde edilen selüloz asetat sık kullanım alanı bulmakla birlikte enjeksiyon kalıplardan nanokompozit malzemelere kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [54].

Lignin ile kıyaslandığında selülozun daha düşük ısı değere sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan araştırmalar doğrultusunda selülozun bozunma sıcaklığının $325-400^\circ\text{C}$ arasında olduğu kanıtlanmıştır [24].

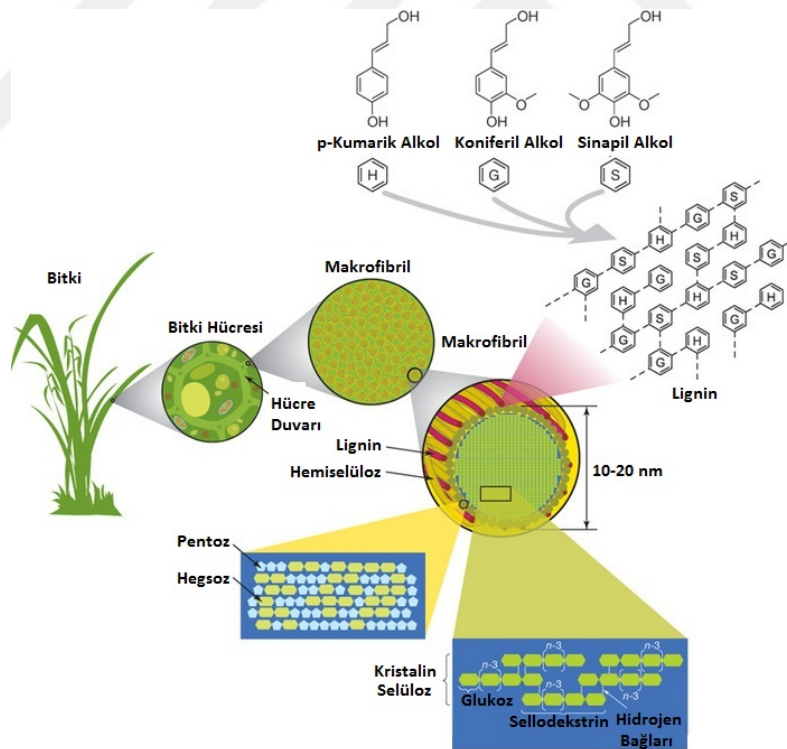
3.3.3 Ligninin pirolizi

Lignin karboksil, hidroksil, metilendioksit, metoksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon moleküllerinden oluşan, kapalı formülü $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9-1.7}$ olan karmaşık yapıda ve yüksek molekül ağırlığına sahip bir bileşiktir. Lignin selüloz arasında yerleşmiş şekilde bulunur ve yapısının belirlenmesi amacıyla %6-24 oranına sahip metoksil ($-OCH$) grubunun belirlenmesi ile karakterize edilir [55].

Ligninin kimyasal yapısı analiz edildiğinde yapısında %60 C, %6 H ve %34 O olduğu belirlenmiştir. Ligninleşme adını verdiğimiz işlem sonucunda selülozun oluşturduğu yapı aradaki boşlukların doldurulması ile daha da güçlenir [50].

Ligninin ve selülozun bozunmasında hemiselülozun bozunması sonrası açığa çıkan formik asit ve asetik asitin etkili olduğu yapılan analizlerle belirlenmiştir. Ligninin yapısındaki karmaşık yapı selüloz ve hemiselülozla kıyaslandığında ısı bozunma ürünlerinin daha fazla aromatik bileşenden oluşmasını sağlamaktadır. Ligninin bozunma sıcaklığı $248-500^{\circ}C$ arasındadır [51].

Genel olarak lignoselülozik maddelerin bitki hücre duvarı yapısı Şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.5. Lignoselülozik maddelerin bitki hücre duvarı yapısı [56]

3.3.4 Piroliz yöntemleri

3.3.4.1 Yavaş piroliz

Yavaş piroliz adından da anlaşılacağı gibi yavaş termal bozunma olarak adlandırılabilir. Bu piroliz türü uzun ısıtma süresi, katı ve buharın sistemde uzun süre kalması ve bazen de düşük sıcaklık ile karakterize edilebilir. Reaktörde uzun alıkonma süresi termal olarak daha kararlı ürünlerin eldesini sağladığı gibi daha fazla char üretmemizi sağlar. Ayrıca sistemde alıkonma süresinin uzaması birincil ürünlerin ikincil ürünlere dönüşümünü sağlar. Bu durum yavaş pirolizin bazen karbonizasyona tercih edilme nedenlerinden biridir. Hızlı pirolizin aksine yavaş pirolizde amaç yüksek miktarda char eldesidir. Reaksiyon sırasında katran ve bazı gaz ürünler de oluşur fakat bunların ürün olarak kazanılması genellikle önemsizdir [57].

3.3.4.2 Hızlı piroliz

Hızlı piroliz uygulanma şekli ile direkt olarak termokimyasal bir yöntem olarak adlandırılabilir ve katı formdaki biyokütleden, enerji uygulamalarında yüksek potansiyele sahip bio-oil adı verilen sıvı ürün eldesi yöntemidir [58].

Hızlı piroliz yöntemi, oksijensiz ortamda orta ve yüksek sıcaklıklarda karbonlu malzemelerin düşük alıkonma süreleri ile termal ayrışmasıdır. Deneysel araştırmalarda ve pratikte en çok tercih edilen piroliz yöntemlerinin başında gelmektedir. Hızlı pirolizde elde edilmek istenen ana ürün bio-oil adı verilen sıvıdır. Bu yöntemle %30-60 arasında bio-oil, %15-35 arası CO, H₂, CH₄, CO₂ ve hafif hidrokarbonlar ile %10-15 arası char ürün elde edilmesi amaçlanır [59].

3.3.4.3 Vakum piroliz

Vakum piroliz yöntemi diğer piroliz yöntemlerine göre yeni bir yöntem olup ürün eldesi uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu yöntem biyokütleyi değerli ürünlere dönüştürmekte kullanıldığı gibi, atık lastik ve plastiklerin, kuru kanalizasyon atıklarının faydalı ürünlere dönüştürülmesinde de kullanılmaktadır. Biyokütle vakumlu pirolizde, indirgenmiş basınç ortamında termal ayrışmaya uğrar. Organik maddeyi oluşturan kompleks organik yapılar, reaktör içerisinde ısıtıldığında birincil fraksiyonlarına ayrışırlar. Bu makromoleküller reaktörden hızlı bir şekilde bir vakum pompasıyla uzaklaştırılır ve daha sonra pirolitik sıvı ürün formunda yoğunlaştırıldıktan sonra geri kazanılır [60].

Buharların hızla uzaklaştırılması, bu makromoleküllerin alıkonma sürelerini azaltır ve böylece atmosferik piroliz sırasında meydana gelen parçalanma, yeniden polimerizasyon ve yeniden yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonları en aza indirir. Bu piroliz yöntemiyle aynı zamanda char, sıvılaştırılamayan gazlar ve yoğun miktarda su da elde

edilir. Elde edilen ürünler üstün kalitededir çünkü kimyasal özellikleri hammaddeyi oluşturan karmaşık moleküllerin yapısı ile yakından ilişkilidir. Genellikle bu piroliz yönteminde reaksiyon sıcaklığı 400-500°C ve basıncın 0,15 atmosfer olduğu çalışma koşulları tercih edilir. Reaktörde düşük basınçların kullanılması yöntemin ana prensibi olup bu durum kaliteli ürün eldesini de belirlemektedir [60].

3.3.4.4 Flash piroliz

Flash piroliz genellikle biyokütleden yüksek kalitede sıvı ürün elde etmek için kullanılır. Flash piroliz geri dönüştürülemez bir termokimyasal işlem olup oksijensiz ortamda hızla ısıtılan biyokütleden char, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Kül büyük ölçüde char adı verilen katı kısımda kalırken, sıvı kısım organik maddelerin ve suyun homojen karışımından oluşan ve bio-oil adı verilen yapıya sahiptir. İşlem genellikle 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir ve ısıtma hızları 400 K/s ile 10⁴ K/s aralığında yüksek ısıtma hızlarında gerçekleşir. Oluşan buhar ve gazın sistemde alıkonma süresi 1 saniyeden daha düşüktür. Bu yöntem ile %50-75 arasında bio-oil, %15-25 arası katı char ve %10-20 arası sıvılaştırılamayan gaz ürünler elde edilebilir. Bio-oil genellikle %15-35 arasında su içermektedir. Üretilen bio-oil'in kalitesini artırmak ve buharın hızla yoğunlaşmasından önce küçük partikül boyutunda biyokütle uygulaması ve char'ın ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir [61].

Tüm bu piroliz yöntemleri Çizelge 3.4'te karşılaştırmalı sunulmaktadır.

Çizelge 3.4. Karşılaştırmalı piroliz yöntemleri ve özellikleri [41]

Piroliz Yöntemi	Alıkonma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık(°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok Düşük	400	Odun Kömürü
Yavaş Piroliz	5-30 dakika	Düşük	600	Bio-oil, gaz, katı ürün
Hızlı Piroliz	0,5-5 saniye	Çok Yüksek	650	Bio-oil
Flash-Sıvı	<1 saniye	Yüksek	<650	Bio-oil
Flash-Gaz	<1 saniye	Yüksek	>650	Kimyasallar, gaz
Ultra Piroliz	<0,5 saniye	Çok Yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum Piroliz	2-30 saniye	Orta	400	Bio-oil
Hidropiroliz	<10 saniye	Yüksek	<500	Bio-oil

3.3.5 Piroliz ürünleri

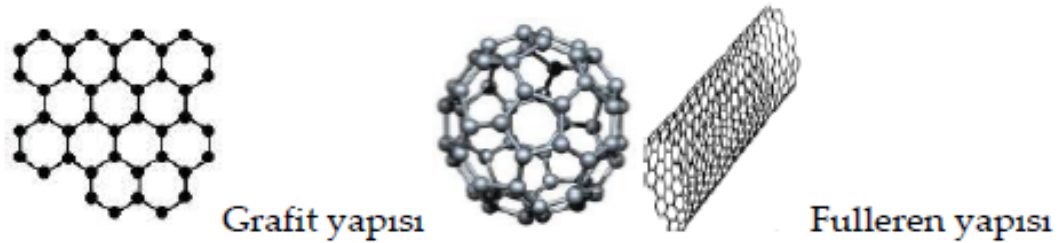
Piroliz yöntemiyle başlıca katı ürün (char), sıvı ürün (bio-oil) ve gaz ürünler oluşur.

3.3.5.1 Katı ürün (char)

Piroliz ile oluşan katı ürüne char adı verilir. Char'ın yaklaşık %85'lik kısmı karbondan oluşmakta olup az miktarda oksijen ve hidrojen de içermektedir. Fosil yakıtların aksine biyokütle eser miktarda inorganik kül içermektedir. Biyokütleden elde edilen char'ın alt ısı değeri 32 MJ/kg olup bu değer biyokütlenin kendi ısı değeriyle ve biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin ısı değerlerinden daha yüksektir [48].

Char üretimi aslında çok eski zamana dayanan ve ilk olarak bronz ürün elde etmek ve yüksek kaliteli odun kömürü üretmek için tasarlanmıştır. Kömüre benzer özelliklerde karbon yapısına sahip olması, adsorban olarak kirlilik gideriminde kullanılabilmesi, metalurjide kok yerine indirgeyici özellikler göstermesi, toprağın kalitesini iyileştirmesi ve daha bir çok uygulama ile günümüzde kullanım alanı bulmuştur [62].

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen katı ürün (char), normal kömüre kıyasla daha farklı özelliklerdedir. Normal kömürün yapısı tek düzeyde uzun grafit yapıya iken char'ı oluşturan yapı daha çok fulleren tipi konsantre halkalar, yarı küre şeklinde oluşan yapıya da kısa grafit şekiller olarak karşımıza çıkmaktadır. Grafit ve fulleren yapıların formu Şekil 3.6 'da görülmektedir. Sıcaklığın sürekli artması biyokütlenin bozunmasına ve gaz ürün veriminin artmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda artan reaksiyon sıcaklığı moleküllerin parçalanmasını artırarak daha küçük yapıda aromatik bileşenlerin oluşumunu sağlar [63].



Şekil 3.6. Grafit ve fulleren yapıları [63]

3.3.5.2 Sıvı ürün (bio-oil)

Bio-oil koyu kahverengi ile koyu yeşil arasında bir renk tonuna sahip viskoz bir sıvıdır. Rengin oluşumunda en belirleyici özellikler kullanılan biyokütle ve piroliz şartlarıdır. Bio-oil'in diğer en belirgin özelliklerinden biri ise sahip olduğu dumansı kokudur. Piroliz ile oluşan sıvı ürünlerin karakteristik kokusu olan bu durum, aldehitlerden ve düşük molekül ağırlıklı asitlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Piroliz sıvısına uzun süreli maruz kalma durumunda gözde tahriş oluşabilir. Bio-oil sahip

olduğu organik asitler nedeniyle genellikle asidik özellikler göstermektedir. Çoğunlukla asetik asit ve formik asit içeren bu viskoz sıvının pH değeri genellikle 2-3 aralığındadır [64].

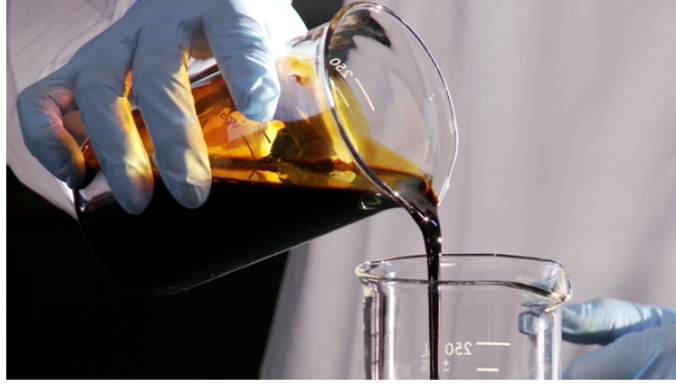
Bio-oil'in oluşumu biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bir dizi reaksiyona bağlı olarak parçalanması sonucu meydana gelmektedir. Petrol kaynaklı yakıtlardan en belirgin farkı, yüksek oranda oksijenli bileşiklerden meydana gelmesi, içeriğinde bulunan su oranının fazla olması, askıda katı partiküller barındırması şeklindedir [65]. Çizelge 3.5'te bio-oil ve heavy oil'in fiziksel özellikleri karşılaştırmalı gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. Odun pirolizi bio-oil ile heavy oil fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [61]

Fiziksel Özellik	Bio-oil	Heavy Oil
Nem Miktarı	15-35	0,1
pH	1,5-3,8	–
Özgül Ağırlık	1,2	0,94
Elementel Bileşim (wt%)	-	-
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Kül	0-0,2	0,1
HHV, MJ/kg	16-19	40
Viskozite (cp, @ 50°C)	40-100	180
Katı Miktarı (wt%)	0,2-1	1
Distilasyon Kalıntısı (wt%)	<50	1

Biyokütle piroliz yöntemiyle bozundurulduğunda kendisini oluşturan çok çeşitli yapıtaşlarına ayrıışmaktadır. Bunların arasında su, karboksilik asitler, suda çözünmeden kalan lignin parçaları, fenoller, furfural, ketonlar, alkoller ve karbonhidratlar örnek olarak gösterilebilir. Mevcut petrol ürünleri ile kıyaslandığında sahip olduğu çokça bileşen nedeniyle bio-oil daha düşük enerji değerine sahiptir ve piroliz sonrası açığa çıkan asitler nedeniyle petrol kaynaklı yakıtlara kıyasla asidite değeri çok daha yüksektir. Kimyasal olarak kararsız bir yapıda olması ve gün geçtikçe uçucuların azalması nedeniyle bio-oil'in viskozitesi sürekli artma eğilimi göstermektedir [65].

Şekil 3.7'de bio-oil olarak adlandırılan piroliz sıvı ürünü görülmektedir. Bio-oil'den değerli yakıt elde etmek amacıyla yapılması gereken çalışmaların başında oksijenin sistemden uzaklaştırılması gelmektedir [65].



Şekil 3.7. *Piroliz sıvı ürünü (Bio-oil) [66]*

Bio-oil kullanım alanları çok çeşitli olmakla birlikte türbinler, buhar kazanları ve fırınlar başta olmak üzere daha çok elektrik üretiminde kullanılabildiği gibi, benzin ve dizel alternatif yakıt kaynağı oluşturabilmesi amacıyla uygun işlemlerden geçirildikten sonra yakıt olarak kullanımı da mümkündür. Piroliz sonrası elde edilen ürünler değerli kimyasal bileşime sahip olup koku esansı eldesinde, yiyecek endüstrisinde tatlandırıcı madde üretiminde, reçine eldesinde ve tarımda kullanılan kimyasalların üretiminde kullanım alanları oluşturulabilmektedir. Teknolojinin gelişmesine bağlı olarak piroliz sonrası açığa çıkan bio-oil'den çok daha çeşitli ve katma değeri yüksek ürünler elde edilebilir [67].

3.3.5.3 Gaz ürün

Piroliz sonucunda piroliz gazları kaçınılmaz olarak üretilmektedir. Bu gazların salınımı kontrol edilmezse ve gerekli önlemler alınmadan atmosfere verilirse ciddi çevresel sorunlara neden olabilmektedirler. Piroliz sonrası oluşan gazların en çok miktarda bulunanları H_2 , CO, CO_2 ve CH_4 gazlarıdır. Bu bileşenlerin içerisinde sera gazı etkisine neden olan ve yaklaşık %60,7 oranıyla en yüksek değerde bulunan CO_2 gazıdır. CO_2 önemli bir bileşen olup özellikle tek yönlü prosedürle karbonlu malzemelerin üretiminde fiziksel aktivasyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Bu tip karbonlu bileşikler CO_2 ile fiziksel aktivasyona uğratıldıklarında daha büyük mikro gözenek hacmi ve daha sık mikro gözenek yapısına sahip olurlar [68].

3.3.6 Pirolize katalizörlerin etkisi

Katalizörler piroliz sonrası elde edilen birincil ürünlerin ikincil ürünlere dönüştürülmesinde sıklıkla tercih edilmektedirler. Aynı zamanda elde edilen bileşiğin veriminin artırılmasında da sıklıkla katalizörler kullanılmaktadır. Çok çeşitli katalizör türü bulunmakla birlikte sıklıkla metal içerikli katalizörler ve zeolit katalizörler tercih edilmektedir. Katalizör kullanımı ile yüksek verimlilik değerinde hidrokarbon yakıt

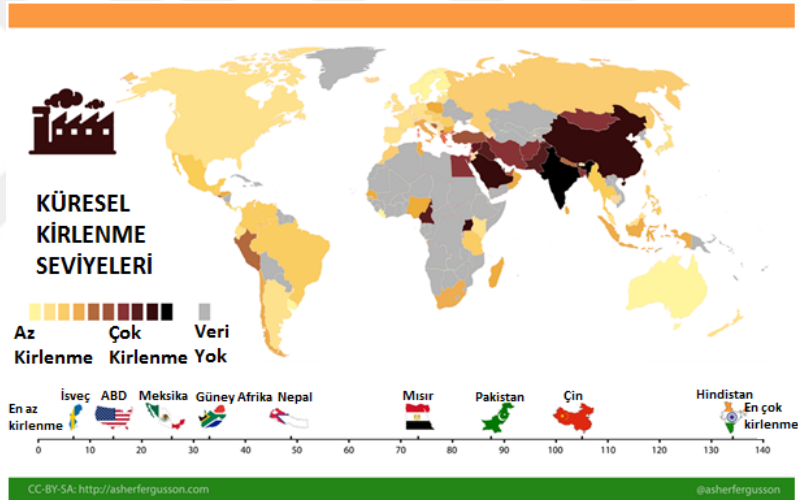
üretimi de gerçekleştirilebilmekte olup özellikle piroliz sonrası elde edilen bio-oil içeriğinin zenginleştirilmesi ve geliştirilmesi mümkün hale gelmektedir [69].

MCM-41 türü mezo gözenek yapısına sahip katalizörler ilk defa 1992 yılında Mobil araştırma grubu tarafından sentezlenebilmiştir. Bu katalizörler $>700 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi büyük BET yüzey alanına, düzenli gözenek yapısına ve $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerinde geniş gözenek hacmine sahiptirler. Bu katalizörler kullanılarak benzen, metan ve karbon dioksit gibi çevreye zararlı bileşiklerin adsorpsiyonu mümkün olduğu gibi atık su arıtımı ve membran üretiminde de tek başlarına kullanılabilirler. Bazı durumlarda ise yapılarına metal, metal oksit gibi element ve bileşikler eklenerek de aktiviteleri arttırılabilmekte ve bu katalizörler ile oksidasyon, hidrojenleme, eterleşme ve esterleşme gibi çok çeşitli reaksiyonlarda yüksek verim değerlerine ulaşılabilir [70].

Piroliz deneylerinde katalizörün deneye dahil edilmesinde iki yöntem bulunmaktadır. İki kademeli yöntemde reaktör iki kısımdan oluşmakta olup üst kısma biyokütle yerleştirilmektedir. Reaktörün alt kısmında ise katalizör yatağı bulunur ve sıcaklığın artmasına bağlı pirolizin gerçekleşmesi ile bozunmaya başlar ve bozunan bileşik katalizör yatağı üzerinden geçirilerek içeriğinin zenginleştirilmesi sağlanmaktadır. Aynı yatakta karıştırma yöntemi kullanıldığında ise biyokütle örneği ve katalizör belirli oranlarda öncelikle karışım haline getirilir ve reaktöre daha sonrasında homojen olarak karıştırılıp yerleştirilir [71].

4. SU KİRLİLİĞİ

Günümüzde çevre kirliliği dünyada her geçen gün artan ve geri dönülemez tahribatlar veren en büyük problemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durumun en birincil nedeni olarak toplumların üretim ve tüketim değerlerinde meydana gelen artış gösterilebilir. Artan kapasite ile çevre üzerinde kurulan yoğun baskı, çevre kirliliği oluşmasında sınırların zorlanmasına ve kapasitenin aşılması sonucu geri dönülemez tahribatlara neden olmaktadır. Kolay ve ucuz yoldan yapılan ve çevre kirliliğinin göz ardı edildiği üretim yöntemleri; canlı yaşamını tehdit ettiği gibi doğal kaynakların tükenmesine de neden olmakta ve üstelik toplumların ve bireylerin psikolojik olarak olumsuz etkilenmesinde rol oynamaktadır. Dünyanın sahip olduğu fiziksel kaynakların tükenecek olması ve buna rağmen insanların sınırsız tüketme isteği insan yaşamını tehdit eden ve gelecek nesilleri olumsuz etkileyecek bir ölçüt olarak karşımıza çıkmaktadır [72]. Şekil 4.1 'de küresel kirlilik düzeyleri görülmektedir.

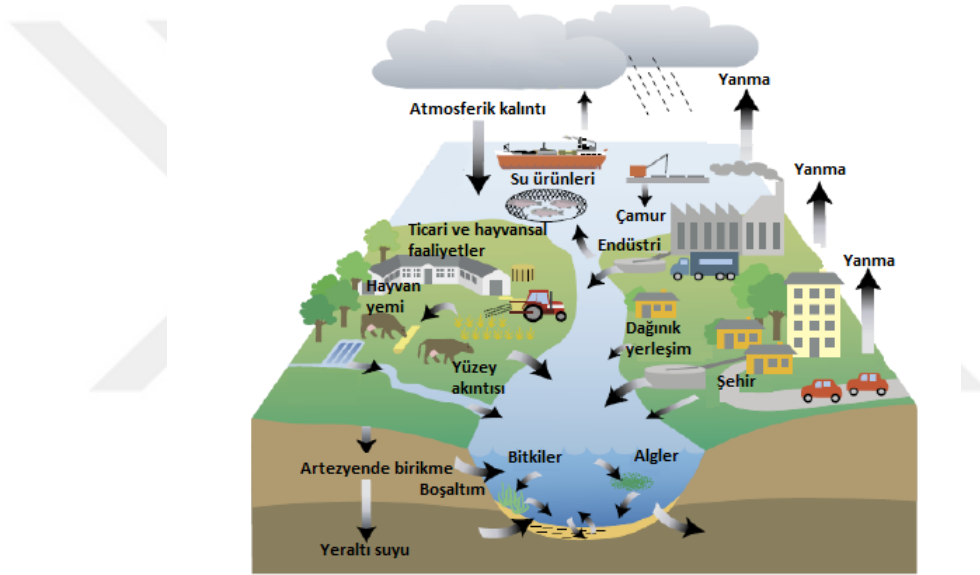


Şekil 4.1. Küresel kirlilik düzeyleri [73]

Dünyanın dörtte üçünün su ile kaplı olması su oranını çok yüksek düşündürtebilir ki aslında bu suyun %97,5'i tuzlu su formundadır. Geriye kalan %2,5'lik kısım tatlı su formundadır. Bu az miktardaki suyun %70'lik kısmı Antartika ve Grönland'da buz kütlesi halinde olduğundan ve bir kısım tatlı suyun da derin yer altı su küresinde bulunması nedeniyle yeryüzündeki su kaynaklarının sadece yaklaşık %1'lik kısmı insanların kullanabileceği durumdadır. Dünyada sağlıklı suya erişebilen nüfusun toplam nüfusa oranı %82 olup gelişmekte olan ülkelerde bu oran %66, Afrika'da %38, Asya ve Pasifik'te %63 ve Türkiye'de %93 dolaylarındadır. Artan nüfus ve gelişen teknoloji suya olan talebi her geçen gün artırmakta, bununla birlikte suyun yerküre üzerinde farklı

konumlanması ve su kaynaklarının kirletilerek bilinçsizce tüketilmesi sonucu su kirliliği çağımızın en önemli sorunlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır [74].

Su kirliliği, kaynak suları ya da doğal suların başta insan faktörü nedeniyle fiziksel, kimyasal, biyolojik ya da radyoaktif katkılarla yapısının değişmesi olarak tanımlanabilir. Uygun olmayan koşullarda su ortamına verilen endüstriyel atıklar, tarımsal faaliyetlerde fazla miktarda tarım ilacı kullanımı, su için zararlı maddelerin insanlar tarafından bilinçli ya da bilinçsizce su ortamına verilmesi sonucu su kirlenir. Şekil 4.2 'de farklı kirleticilerin su kirliliğine olan etkileri görülmektedir. İnsanların, hayvanların ve bitkilerin yaşamsal faaliyetlerinin sağlanmasında suyun önemi çok büyüktür ve bu nedenle su kalitesini korumak ve iyileştirmek önceliklerimizden olmalıdır [75].



Şekil 4.2. Farklı kirleticilerin su kirliliğine olan etkileri [76]

Ülkemizde atık sularda kirlilik kontrolünü sağlamak amacıyla Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği çıkarılmıştır. Bu yönetmelik ile ülkemizin sahip olduğu yer üstü ve yer altı su kaynak potansiyelinin korunarak en iyi biçimde kullanılması amaçlanmaktadır. Sürdürülebilirliğinin sağlanması için gerekli hukuki ve teknik esasların açıkça belirlendiği yönetmelikte atık suların alıcı ortama boşaltım ilkeleri, atık su altyapı tesisleri ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak denetleme usul ve esasları da belirtilmektedir [77].

Günümüzde, adsorpsiyon, su ve atık su arıtımı için basit, umut verici ve etkili bir teknik olarak kabul edilmekte olup sıklıkla kullanılmaktadır. Uygulamanın kalitesi uygun ve etkili bir adsorban maddeye bağlıdır. Genellikle, suda bulunan iyonlar ve organiklerin arıtımı için en çok kullanılan adsorbanlar; kil mineralleri, zeolitler ve aktif karbondur. Granüler Aktif Karbon, organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması

için içme ve atık su arıtımında kullanılan oldukça gözenekli bir malzemedir. Tat ve kokuların periyodik olarak kontrol edilmesi için toz formda ya da sürekli arıtma işleminin gerekli olduğu organiklerin izlenmesi gibi işler için granüler formda kullanılmaktadır. Granül aktif karbon genellikle yüksek konsantrasyonlarda suda bulunmayan bileşiklerin (yosun toksinleri, pestisitler, tatlar ve kokular ve endüstriyel mikro kirleticiler) uzaklaştırılması için kullanılır. Ayrıca, çözünmüş hümik asitlerin uzaklaştırılması için uygundur. Aktif karbonun yüzey ve adsorpsiyon özellikleri, adsorbe edilen farklı numunelere göre değişebilir.

4.1 Boyar Maddeden Kaynaklanan Çevre Kirliliği

Endüstriyel faaliyetlerde çok geniş kullanım alanına sahip boyar maddeler gerekli önlemler alınmadığı takdirde su kirliliğinde en önemli kirletici grubundan birisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Kağıt üretim sanayisinde, gıda teknolojilerinde, zirai araştırmalarda, deri üretiminde ve kozmetik sektöründe oldukça yoğun kullanılan boyar maddeler, gerekli kontroller yapılmadan alıcı ortama verilirse sularda geri dönüşümü mümkün olmayan kirlenmelere neden olur. Atık sularda kirlilik kontrolünde ilk bakılabilecek etken suyun rengidir. Suda meydana gelen bu renk farklılığı su ortamında fotosentez yaparak canlılığını devam ettiren organizmaların kullanacağı ışığı kesmekte ve bu canlıların gerekli besini üretememelerine neden olmaktadır. Doğanın kendi kendini yenileyebilme özelliği çok uzun zamanda mümkün olabilmektedir ve bu durum boyaların giderimi için önem arz etmektedir [78].

Boyar maddeler iki ana bileşenden oluşmaktadır. Birinci grup boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup, ikinci grup organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grupları ya da elektronlardan oluşan ortama rengi veren gruptur. Boyar maddeler genellikle yüksek molekül ağırlığına sahip organik bileşiklerdir ve yapıları nedeniyle ısıya, suya, çoğu kimyasala karşı dayanım gösterebilir özelliklerdedirler. Atık su ortamına verilen boyar maddeler karmaşık sentetik yapıları dolayısıyla çok zor giderilmektedir [79].

Tekstil endüstrisi, boyar maddeleri en çok kullanan grubun başında gelmektedir. Üretim esnasında haşıl sökme, pişirme, ağartma, boyama, basma ve nötralizasyon işlemlerinde yoğun miktarda su kullanımını gerekli kılan proses sonucu açığa çıkan su miktarı da çok fazla olmaktadır. Kumaşın türü ve özellikleri de boyama sürecini etkilemekte ve kullanılan ek kimyasal maddeler nedeni ile atık suyun kirlilik derecesi sürekli artmaktadır. Dış ortama verilmeden uzaklaştırılması gereken ve yüksek miktarda ağır metal, çözünmüş tuzlar, değişik pH, renk ve bulanıklık içeren atık sular alıcı ortama verilmeden birinci derecede arıtma ihtiyacı bulunan kategoridedirler [80].

Yakın zamana kadar boya seçimi, uygulamaları ve kullanımı konusuna çok fazla önem verilmemiştir. 80'li yılların başlarından itibaren artan sağlık problemleri nedeniyle

insanlar atık suların kirliliğine daha fazla önem verir olmuşlardır. Bu problemin en büyük göstergelerinden biri olarak üretilen boyaların %2'lik kısmının herhangi bir arıtıma tabi tutulmadan direkt alıcı su ortamına verilmesi gösterilebilir. Artan denetimler ve getirilen ödeme yükümlülükleri ile alıcı ortama verilen su kalitesinde iyileştirme çalışmaları, üretim yapan firmalar için zorunlu hale getirilmiştir. Amaç kullanılacak boyar maddenin öncelikle sağlığa zararlı etkilerini azaltmak ve alıcı ortamdaki miktarını yasal düzenlemelere uygun standartlara getirmektir [81].

4.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; sıvı fazda çözünmüş olan taneciklerin katı fazın yüzeyinde tutunarak ayrılması olarak tanımlanır. Maddeyi tutan katı kısma adsorban, yüzeye tutunan ve hareket halindeki faza ise adsorplanan adı verilmektedir. Adsorpsiyon hem evsel hem de endüstriyel atıkların gideriminde tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir. Yöntemin bu kadar etkili olmasının başında çevre dostu olması ve düşük maliyetli oluşu, adsorpsiyon yönteminin uygulanabilirliğinin kolay oluşu, atık sularda renk giderimi konusunda başarılı sonuçlar vermesi gösterilebilir. Aktif karbonlar, killeri, sentetik polimerler, biyokompozitler ve metal oksitler adsorpsiyon yönteminde yaygın olarak kullanılan adsorbanların başında gelmektedir [82].

Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olan adsorbentler iyi adsorban olarak adlandırılır. Adsorpsiyon işlemi adsorplanan madde ve adsorban etkileşimine bağlı olarak gerçekleştiğinden dolayı yüksek kalitede etkileşim için sistem özellikleri birbiri ile uyumlu olmalıdır. Adsorpsiyon hem katı-sıvı hem de katı-gaz fazları arasında gerçekleşebilir. Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden meydana gelir ve bu durum adsorpsiyon serbest entalpi (ΔG) değerini daima negatif işaretli kılar. Bununla birlikte adsorpsiyon işlemi düzensiz olan katı taneciklerini yüzeyde tutarak daha düzenli hale getirme işlemidir ve bu adsorpsiyon entropi (ΔS) değeri sürekli negatif işaretli olur. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ yasasına göre sürekli negatif olan bu değerler adsorpsiyon entalpi değerini de negatif yapar ki bu durum adsorpsiyon olayının dışarıya ısı veren yani ekzotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir [83].

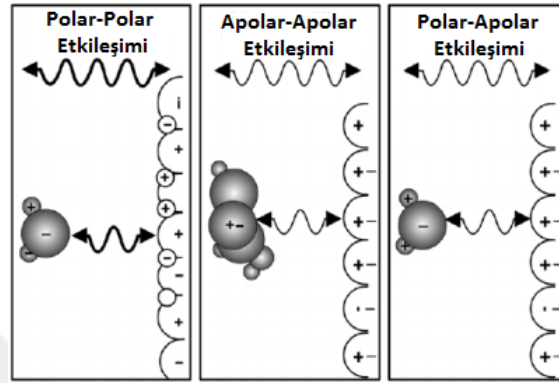
4.2.1 Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon çeşitleri; adsorplanan katı moleküller ile adsorplayan yüzey arasında meydana gelen çekim kuvvetlerine göre belirlenir.

4.2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon adsorban ile adsorplanan arasında meydana gelen fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon türüdür. Şekil 4.3'te adsorpsiyona bağlı

fiziksel kuvvetler gösterilmiştir. Bu adsorpsiyonda bağlanma Van der Waals kuvvetleri ile olur ve bu bağ yapıları çok zayıf olduğu için desorpsiyon çok daha hızlı ve kolay gerçekleşir. Bu adsorpsiyon türü genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenir. Bağ yapıları çok zayıf olduğu için adsorpsiyon tersinir olup sıcaklığın artmasına bağlı olarak adsorpsiyonda genellikle azalma görülür. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan kısım bir veya birden fazla tabaka oluşturabilir [84].



Şekil 4.3. Adsorpsiyona sebep olan fiziksel kuvvetler [85]

4.2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon yöntemi adsorblanan tanelerin, adsorplanan yüzeyinde tutunabilmesi için atomlar tarafından kimyasal bağ ile bağlanması sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda oluşan bağlar kullanılan kimyasallara göre farklı özellikler gösterir ve oluşan bu bağlar fiziksel adsorpsiyon ile oluşan bağlardan çok daha kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon yönteminde süreç fiziksel adsorpsiyondaki gibi tersinir değildir. Oluşan güçlü bağ yapısı sadece tek tabakalı sistem oluşumuna izin verir. Kimyasal adsorpsiyon yönteminde sıcaklık, adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak adsorpsiyonda artış ya da azalış meydana getirebilir [86].

4.2.1.3 Elektrostatik adsorpsiyon

Elektrostatik adsorpsiyon, adsorplanacak madde ile yüzey arasında meydana gelen elektriksel çekim kuvvetleri nedeniyle oluşmaktadır. Burada pozitif yüklü ve negatif yüklü iyonların değişimi etkili olmaktadır. İyon dengesine bağlı olan bu adsorpsiyon yönteminde elektriksel yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar yüzeye daha iyi adsorplanırlar [33].

4.2.2 Adsorpsiyona etki eden faktörler

4.2.2.1 pH

pH sulu bir çözeltide ortama verilen asitlik ve bazlığın bir ölçüsüdür. Atık sularda bulunan kirleticilerin gideriminde etkisi büyük olan pH değeri, sistemin sahip olduğu iyonizasyon derecesini ve iyon yüklerini etkileyerek adsorplanacak maddenin yüzey üzerinde tutunmasını kolaylaştırır. pH; ortamda bulunan hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarına bağlı olduğu için ve bu iyonların yüzeyde tutunma kapasiteleri çok yüksek olduğundan dolayı nötr pH değerlerinde adsorpsiyon daha çok adsorplanacak maddenin sahip olduğu iyonlara bağlı olarak gerçekleşir. pH'ın asidik olduğu durumlarda ortam pozitif yüklerle yükleneyeceği için adsorban yüzeyindeki gözenekler negatif yüklü iyonlar için daha uygun koşullar oluşturur. Bazik ortamda ise negatif yüklü iyonların değeri fazla olacağı için yüzeyde pozitif yüklü iyonların adsorplanma kapasitesinde artış görülecektir [87].

4.2.2.2 Adsorban miktarı ve yapısı

Adsorpsiyon işlemi yüzeye tutunma işlemidir ve bu nedenle adsorbanın gözenek yapısı ne kadar büyük olursa adsorplanacak maddenin yüzeye nüfus etmesi de o kadar kolaylaşır. Aynı zamanda ortamda ne kadar çok sayıda adsorban miktarı olursa, yüzey sayısı o kadar fazlalaşacak ve bu durum adsorpsiyonun daha fazla gerçekleşmesine neden olacaktır. Adsorbanın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkileyen bir durumdur [88].

4.2.2.3 Çözeltinin başlangıç derişimi

Çözeltinin başlangıç derişiminin artması adsorpsiyonun da hızla artmasına neden olur. Bir süre sonra doygunluk noktasına ulaşılır ve bu noktadan sonra derişimin artması adsorpsiyonun yavaşlamasına neden olur [75].

4.2.2.4 Temas süresi

Temas süresi adsorpsiyonu etkileyen parametredir. Adsorpsiyon başlangıcında adsorban miktarı çok ve adsorplanan miktarı için yeterli alan olduğu için hızlı gerçekleşir. Bir süre sonra gözenekler dolmaya başlar ve artık temas süresinin artması adsorpsiyonda değişiklik yaratmaz. Doygunluk noktasına ulaşılmasıyla adsorpsiyon da dengeye ulaşır [75].

4.2.2.5 Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına göre adsorsiyona farklı şekillerde etki eder. Adsorpsiyon genellikle ekzotermiktir ve bu durum sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonu azaltmaktadır [75].

4.2.2.6 Karıştırma hızı

Karıştırma hızı adsorpsiyonu etkileyen bir diğer parametredir. Karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu ya da por difüzyonu kontrol edilmektedir. Karıştırma hızı yavaş olursa taneciklerin çevresindeki sıvı film kalınlığı da o kadar fazla olur. Eğer karıştırmaya devam edilir ve hızlandırılırsa, film difüzyonu por difüzyonuna doğru kayar. Por difüzyonu çoğunlukla hızlı karışım yapılan kesikli süreçlerde hızı sınırlandıran bir etmendir [75].

4.2.2.7 Çözeltiden adsorpsiyon

Çözeltiden adsorpsiyon elektrostatik kuvvetlerin önem kazandığı adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyon modelinde iki farklı faz vardır ve bu fazlar birbiri ile etkileştiğinde aralarında elektrostatik kuvvetlerden meydana gelen elektriksel potansiyel fark meydana gelir. Bu fark nedeniyle yüzeylerden biri pozitif diğeri negatif yükle yüklenmiş olur. Fazlardan bir taraf katı, diğer taraf ise elektrolit çözelti şeklinde ise çift tabakalı bir yapı oluşabilir. Katı yükün pozitif yükle yüklendiği varsayıldığında elektrolit çözelti negatif yükle yüklenmiş olur. Çoğu katı maddeler su ile temas ettiklerinde elektriksel yükle yüklenirler. Örneğin silis ve suyun bir araya geldiği ortamda silis negatif, su ise pozitif yükle yüklenir. Yüzeyde meydana gelen bu tür elektriksel yüklenmeler zıt iyonlu yüklerin adsorplanmasına neden olur. Buna örnek olarak kırmızı renkli demir klorür (FeCl_3) verilebilir. Bu kırmızı renkli çözeltiye bir miktar silis tozu eklenirse çözeltinin renginin kırmızıdan beyaza döndüğü gözlenir. Çünkü silis tozu çözelti içerisindeki metal iyonlarını tutar ve suya kırmızı rengi veren metal iyonları tutulduğu için çözeltinin renginde değişme gözlenir [75].

Aktif karbonlar bu noktada adsorban olarak iyi görev görürler ve atık sularda bulunan ağır metaller, boyar maddeler, ve diğer kirletici unsurların gideriminde etkili olarak kullanılırlar. Bu malzemeler siyah renkli karbonlu malzemeler olup iç yüzey alanları $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ve üzerindedir. Üretilen çoğu aktif karbon atık bitkisel kaynakların değerlendirilmesinden elde edilir ve bu konuda çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Meyve çekirdekleri, hindistan cevizi kabuğu, zeytin ve ceviz çekirdekleri ve çay atıkları gibi çok farklı unsurlardan elde edilebilir.

4.2.3 Aktif karbon

Aktif karbon, karbon ailesinin bir üyesi olup karbon siyahlarından nükleer grafitlere, karbon fiberler ve kompozitlerden elektrot grafitlere ve daha pek çok farklı türe ait aileden biridir. Hepsi organik bir kaynaktan üretilmekte olup farklı karbonizasyon ve üretim proseslerine bağlı olarak özellikleri de farklılık göstermektedir [89].

Aktif karbon en geniş tanımıyla işlenmiş amorf karbon bazlı malzemelerdir. Tamamen amorf bazlı olmayıp mikrokristalin yapılara da sahiptir. Aktif karbonların gözenek yapısı oldukça gelişmiştir ve oldukça yüksek yüzey alanına sahiptirler [90].

Aktif karbonlar odun kömürü formunda aslında uzun yıllardır kullanılmaktadır. Mısırlılar bu kömürü medikal uygulamalarda ve saflaştırma malzemesi olarak kullanmaktaydılar. Milattan önce 1500 yıllarında Hintliler bu kömürü suların filtrasyonunda kullanmışlardır. Aktif karbonun endüstriyel olarak üretimine ilk defa 1900’lü yıllarda şeker arıtma tesislerinde başlanmıştır. Bu aktif karbon sebze bazlı karışımların metal klorit varlığında karbonizasyonu ile ya da char’ın buhar ya da CO₂ gazı ile aktivasyonu ile elde edilmişlerdir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortama salınan zararlı gaz ve buharlardan korunmak amacıyla üretilen gaz maskelerinde de yine bu malzemeler kullanılmıştır [90].

4.2.3.1 Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretimi iki farklı aşamadan oluşmaktadır. Bunlar karbonizasyon ve aktivasyon olarak adlandırılır.

Piroliz ve karbonizasyon prosesi çoğunlukla birbiriyle özdeş kabul edilir ve bir ayırım yapılmaz. İki proste de amaç karbonlu malzemelerin (kömür, linyit, odun, polimer vb.) inert atmosfer ortamında bozunmaları esasına dayanır. Aradaki fark piroliz yönteminde katı ürün eldesinden çok katının bozunması ile oluşan gaz ve uçucu malzemelerin oluşması isteğidir. Piroliz sırasında oluşması istenen bio-oil ve değerli gazlar için belirlenen sıcaklık, alıkonma süresi gibi parametrelerin tümü bu ürünlerin elde edilme isteğine göre şekillenir. Karbonizasyon prosesinde ise amaç elde edilmek istenen katı ürünün özelliklerine göre şekillenir. Uçucu bileşenler ve sıvı ürün eldesi göz ardı edilebileceği gibi çalışma parametreleri de elde edilmek istenen katının gözenek yapısı, sertliği, yoğunluğu gibi parametre değerlerine göre şekillenir [91].

Karbonizasyon işlemi ile amaç elde edilmek istenen hammaddenin inert ortamda içerdiği nem ve uçucu bileşenlerden arındırılarak gözenek yapısında meydana getirilecek iyileşme prosesidir. Seçilecek sıcaklık parametreleri, ısıtma hızı, ulaşılabilecek son sıcaklık ve son sıcaklıkta kalma süresi gözenek yapısını ve ürün kalitesini etkileyen parametrelerdendir. Düşük ısıtma hızlarında char verimi yüksektir [92].

Karbonizasyon sürecinin ilk aşaması olan (25-150)°C aralığında sıcaklığın artması ile birlikte hammaddede bağlı su uzaklaşır. Sıcaklığın (150-240)°C aralığına ulaşması ile birlikte C = O ve C = C bağları oluşur.

Üçüncü aşamada sıcaklığın (240-400)°C olduğu durumda termal bozunma başlar. C = O ve C = C bağları bozunarak yüksek miktarda katı, H₂O, CO ve CO₂ meydana getirir. Son aşama olan 400°C'den yüksek sıcaklıklarda her bir selüloz dört karbon atomu içeren bileşenlere ayrılır ve daha sonradan bu bileşenler karbon moleküllerine dönüşürler. Ortamdan H₂'nin uzaklaştırılması ile de grafit benzeri bir forma dönüşürler.

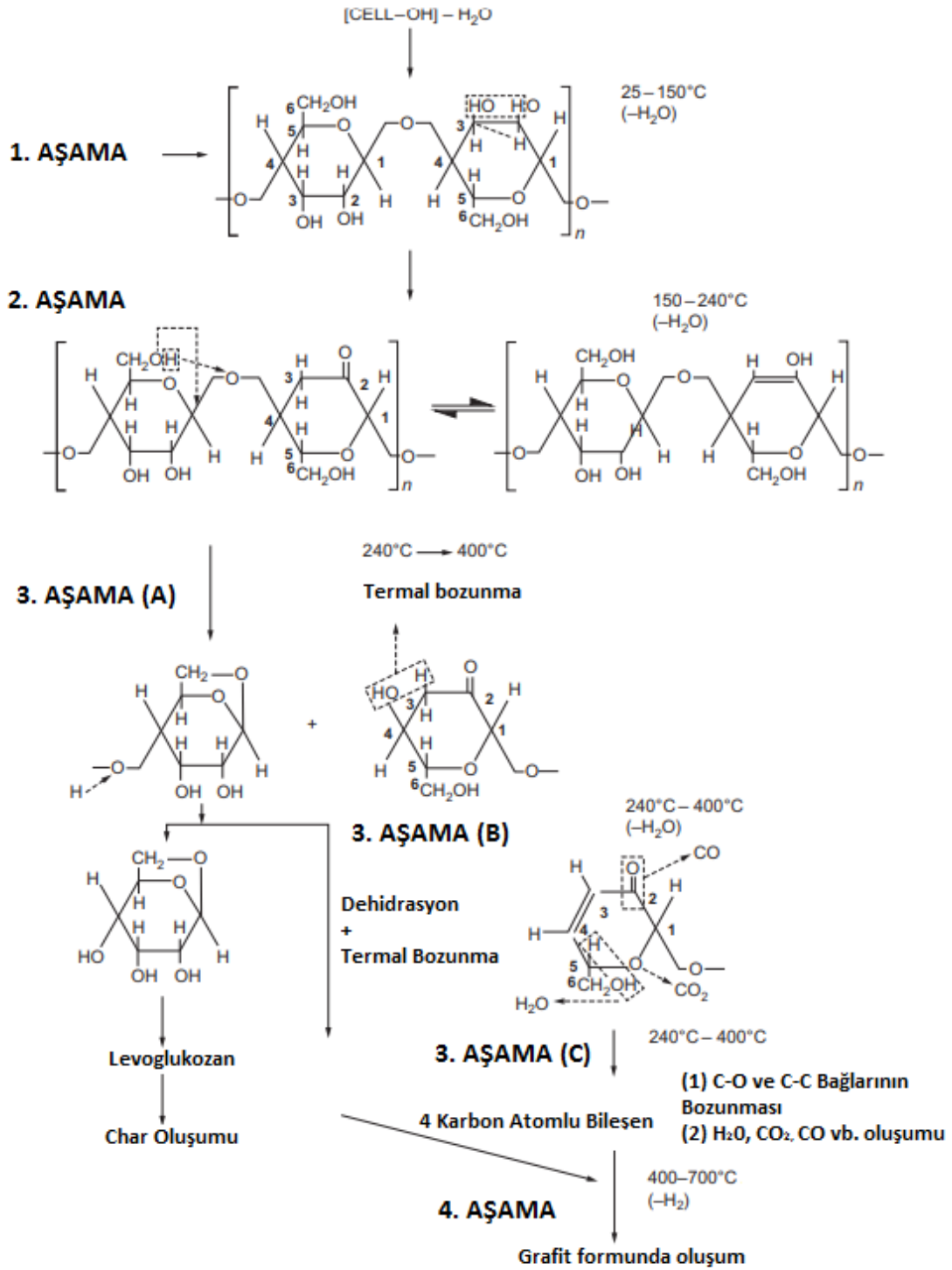
Karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen katı sadece gözenek yapısının yeni oluşmaya başladığı bir formdadır ve yapısı aktif hale getirilmeden adsorban olarak kullanılamaz. Termal aktivasyon prosesi ile char'ın buhar, hava ya da CO₂ kullanılarak gözenek yapısının iyileştirilmesi sağlanır. Bu gazlar karbon atomları ile etkileşerek dış yüzeydeki bir kısım katı kütlenin uzaklaşmasını sağlar ve mikropor gözenek yapısında artış meydana getirirler. İşlem seçilen aktivasyon ajanına bağlı olarak değişiklik gösterir. En etkili reaktif ajan oksijen iken en düşük reaktif ajan CO₂'tir [93]. Şekil 4.4'te aktif karbonun oluşum yöntemleri aşama aşama gösterilmektedir.

Aktif karbon üretiminde aktivasyon fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

- Fiziksel Aktivasyon: Fiziksel aktivasyon işi aşamalı bir süreçtir. Hammaddenin CO₂, buhar, hava ya da bunların karışımlarıyla artırılan sıcaklıklarla karbonizasyonu ile başlar. Karbonizasyon sıcaklığı 400-800°C arasında gerçekleşir ve aktivasyon sıcaklığı 800-1100°C arasında olmaktadır. Genellikle fiziksel aktivasyon süreçlerinde kullanım kolaylığı ve yüksek sıcaklıklarda düşük aktivasyon oranı nedeniyle CO₂ gazı sıklıkla tercih edilmektedir [93].

- Kimyasal Aktivasyon: Aktif karbonun kimyasal aktivasyon ile üretimi tek aşamalı bir süreçtir ve karbonizasyon ve aktivasyon aynı anda gerçekleşir. Hammadde kimyasal aktivasyon ajanı ile karıştırılır ve kimyasal aktivasyon ajanı sistemde dehidrasyon ve oksitleyici ajan olarak rol alır. Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre bazı üstünlükleri bulunmaktadır. Fiziksel aktivasyonda sıcaklık, 800-1100°C arasında gerekirken kimyasal aktivasyonda 800°C'den düşük sıcaklıklar kullanılır.

Tek aşamalı aktivasyon, daha yüksek alanlar, daha iyi gözenek karakteristikleri, daha düşük aktivasyon zamanı gibi parametreler de fiziksel aktivasyona göre daha etkili olmasını sağlamaktadır. En sık kullanılan kimyasal aktivasyon ajanları H₃PO₄, ZnCl₂ ve KOH'tur [93].



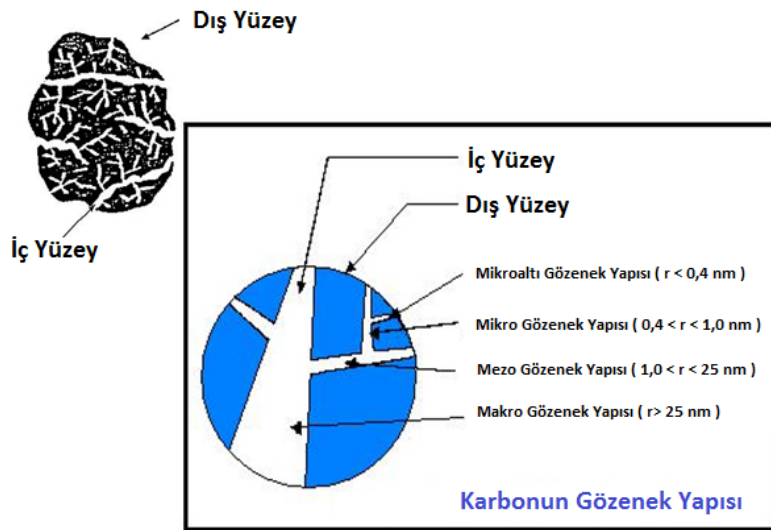
Şekil 4.4. Aktif karbon oluşum süreci [94]

4.2.3.2 Yüzey alanı ve gözenek yapısı

Aktif karbon mikrokristalin yapıda, karbonun grafit olmayan formudur. X ışını analizleri sonrası aktif karbonun grafitten çok daha düzensiz yapıda olduğu, genişliğinin 10 nm'den daha küçük olduğu ve kalınlığının sadece kristalin içeren birkaç katmandan oluştuğu belirlenmiştir. Aktif karbonlar 250-2500 m²/g değerinde yüksek yüzey alanlarına sahiptirler. Aktif karbon sahip olduğu kimyasal yapı sayesinde gaz ve sıvı ortamlardan organik malzemeleri ve diğer apolar bileşikler adsorplar.

Aktivasyon işlemi sırasında, ilk kristalinlerin arasındaki boşluklar farklı karbonlu bileşiklere ve dağınık yapıda karbonlara dönüşür. Grafit formundaki ilk kristalinlerden de ayrıca karbon kısmen ayrılır. Bu durum porların oluşmasına neden olur. Sonuçlar göstermektedir ki bazı gözeneklerin her iki tarafı da açık ya da bir tarafı kapalı kapiler formda giderek daralan, iki tabaka arasında az ya da çok kalınlıkta gözenek yapısı, "V" şeklinde ya da çok daha farklı formlarda gözenek yapıları oluşabilmektedir. Genellikle gözeneklerin şeklini ölçmek zordur. Bununla birlikte gözeneklerin silindirik kapiler şekli olduğu varsayılarak yapılan hesaplamalar gerçek gözenek ölçü değerlerine en çok yaklaşan değerlerdir [97].

Şekil 4.5'te karbonun gözenek yapı özellikleri; Şekil 4.6'da ise gözenek boyutu farklı olan bazı malzemelerin hücre içerisinde dağılımları görülmektedir. Gözenek yapısı özellikle bir malzemenin ortamdan uzaklaştırılması istendiğinde önem arz etmektedir. Örneğin iyot mikro gözenek yapısına sahip olup gözenek çapı 5Å-10Å arasında olan adsorbanlar tarafından kolayca adsorplanabilir. Aynı şekilde mezo gözenek yapısındaki metilen mavisi 15 Å gözenek çapı için uygun iken; melas gibi büyük gözenek yapı



Şekil 4.5. Gözenek yapıları [95]



Şekil 4.6. Farklı gözenek boyutlarındaki malzemelerin hücre içerisinde dağılımı [96]

maddeler 30Å-100Å gözenek çapına sahip adsorbanlar tarafından adsorplanabilmektedir.

4.2.3.3 Aktif karbon kullanım alanları

1880'lerden önce mevcut olan tek karbon formları, isli lambalardan elde edilen mürekkeplerde bulunuyordu. Daha sonraları odun kömürü olarak bilinen ve odunun karbonizasyonu sonucu elde edilen gözenekli karbonlar, ilaç (mide problemleri), deodorant (sabun ve duş icat edilmemişti), barut (balistik) ve piroteknikte kullanıldı. Zehirli gazların silah olarak kullanıldığı 2. Dünya Savaşı sırasında gaz maskelerinin zehirli havayı filtrelemesinde kullanılan aktif karbon hayati önem taşıyor hale geldi [89].

Aktif karbonlar sahip oldukları yapıları sayesinde gazların saflaştırılmasında, gaz karışımlarının ayrılmasında, ağır metallerin giderilmesinde, çözeltilerden renk gideriminde ve suların saflaştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Çevresel problemlerin çözümünde, suların saflaştırılmasında ve hava kirleticilerinin giderilmesinde aktif karbonlar etkili çözüm sunmaktadırlar.

Su arıtımında, aktif karbon genellikle granüler veya toz halinde aktif karbon olarak kullanılır. İçme suyu arıtımında aktif karbon kullanımı, suda tat ve koku giderimi için kullanılır. Aktif karbon üzerindeki saflaştırma ile, hem yüzey hem de yer altı sularından organik ve inorganik kirletici maddelerin uzaklaştırılması için cazip ve ucuz bir seçenek olarak kabul edilmektedir [98].

Hava arıtımında aktif karbon uzun zamandır kullanılmaktadır. Bu gözenekli malzemenin, toksik gazlara karşı bireysel korunma sağladığı bilindiğinden özellikle savaşlar sırasında önemli miktarlarda seri üretimi yapılmıştır. Şimdi ise, bu filtreler yaygın olarak endüstriyel emisyonlarda bulunan çok sayıda tehlikeli molekülleri ve özellikle uçucu organik bileşiklerini, kokulu molekülleri veya dioksinler ile furanları gidermek için kullanılmaktadır [99].

Aktif karbonların adsorban özellikleri esas olarak yüzey alanlarına, yüksek mikro gözenekli yapılarına ve yüksek yüzey etkileşimlerine bağlıdır. Uygun gözenek büyüklüğü, iç yüzeyin erişilebilir olmasını sağlar ve adsorpsiyon oranını artırır. Yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar, 800 ila 1500 m²/g spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu yüzey alanı, ağırlıklı olarak 2 nm'den küçük etkin çaplara sahip mikro gözenekler içinde bulunur. Aslında, aktif karbonun bir partikülü farklı boyutlarda gözenek ağlarını içerir. Bunlar mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli olarak sınıflandırılabilir. Makro gözenekler, yüzey alanlarına önemli ölçüde etki etmezler, fakat adsorbanın, iç ortamdaki mezopor ve adsorpsiyonun çoğunun meydana geldiği mikro gözenekli yüzeye geçişi için kanallar olarak hareket ederler [90].

4.2.3.4 Aktivasyon, aktif karbon ve adsorpsiyon ile ilgili literatür araştırması

Youssef ve ark. ceviz kabuğunun metilen mavisi gideriminde aktif karbon kaynağı olarak kullanımını araştırmışlardır. Adsorban miktarı, metilen mavisi konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, pH parametrelerinin sürece olan etkisini incelemişlerdir. FTIR ve SEM cihazları ile ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yaptıkları deneyler sonucunda maksimum metilen mavisi giderimine pH'nın 6,8 ve sıcaklığın 20°C olduğu şartlarda 100 mg/l metilen mavisi konsantrasyonu için 178,9 mg/g değeriyle ulaşmışlardır. Yaptıkları deneylere bağlı olarak ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde ucuz ve etkili bir adsorban hammaddesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [100].

Pathpireddy ve ark. mısır koçanını, CO₂ ve su buharı kullanarak 1173 K sıcaklığında fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon eldesinde kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbonu metilen mavisi gideriminde test etmişlerdir. Temas süresi, adsorban miktarı, metilen mavisi konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerine bakarak analizleri gerçekleştirmişlerdir. BET ve Termogravimetrik Analiz (TGA) analizlerini uygulamışlardır. Yapılan çalışmalara göre fiziksel aktivasyon yöntemiyle ve CO₂ gazı kullanılarak elde edilen aktif karbonun etkili bir adsorban olduğu saptanmıştır [101].

Zichao ve ark. kolkabağı süngeri kullanarak 600-800-1000°C'de argon gazı atmosferinde karbonizasyon ile aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbon sulardan metilen mavisi gideriminde test edilmiştir. Sıcaklık, pH, konsantrasyon ve temas süresi değerlerinin parametre olarak incelendiği çalışmada maksimum kapasiteye 210,97 mg/g değeriyle 800°C'de yapılan deney ile ulaşmışlardır. Sürecin endotermik olduğu da belirlenen parametreler arasındadır [102].

Kaçan ve Kütahyalı aktivasyon atık çamurunu KOH ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kimyasal aktivasyona uğratmışlar ve sıcaklık olarak (400-700)°C parametrelerinde çalışmışlardır. Elde ettikleri aktif karbonları sulardan Stronsiyum gideriminde kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine 12,11 mg/g değeri ile 500°C

sıcaklık ve 1 saat karbonizasyon koşullarında 1:1 doyurma oranında ulaşılmıştır. pH, sıcaklık, Stronsiyum başlangıç konsantrasyonu ve aktif karbon miktarı parametrelerini seçerek etkinliliğini test ettikleri çalışmalarda Stronsiyum gideriminde pH ve sıcaklık parametrelerinin etkili olmadığını belirlemişlerdir. Buna rağmen aktif karbon miktarındaki artışın Stronsiyum gideriminde de artışa neden olduğunu belirlemişlerdir. Reaksiyonun endotermik olduğu da belirledikleri sonuçlar arasındadır [103].

Hadi ve ark. atık lastiklerden elde edilen piroliz charlarını aktif karbon eldesinde kullanmışlardır. Aktivasyon sıcaklığını (900-925-950-975)°C, bekleme süresini (2-4-6) saat olarak belirledikleri parametrelerde buharı aktivasyon aracı olarak kullanmışlardır. Gözenek yapısı için -196°C’de azot adsorpsiyon/desorpsiyonunu çalışmışlar ve BET yüzey alanını 732 m²/g olarak bulmuşlardır. Yapılan çalışmalarda BET yüzey alanının artan sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre optimum çalışma koşulları 4 saat bekleme süresi ve 975°C aktivasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir [104].

George ve ark. patates kabuklarının pirolizi sonrası elde edilen aktif karbonlar ile atık sulardan kobalt iyonunu gidermek için çalışmışlardır. Çalışma sıcaklığı olarak (400-600-800)°C seçilirken, aktivasyon ajanı olarak fosforik asit kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen aktif karbonların karakteristik özelliklerini belirleyebilmek için BET, SEM, Türevsel Termal Gravimetre (DTG) ve FTIR teknikleri uygulanmıştır. 400 °C’de üretilen aktif karbonun BET analizi sonucu 904,56 cm²/g, 600 °C’de elde edilen aktif karbonun BET analizi sonucu ise 1041,43 cm²/g olarak hesaplanmıştır. 800°C hesaplanan BET analiz değeri sıfıra çok yakın çıktığı için elimine edilmiştir. Yapılan denemelerde optimum pH değeri 6 olarak belirlenmiş ve 600 °C’de elde edilen aktif karbonun etkililiğinin 400 °C’de elde edilenden daha yüksek olduğu bulunan sonuçlar arasındadır [105].

Largitte ve ark. guava tohumlarını, tropik badem kabuklarını ve dinde çekirdeklerini fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesinde kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbonların 1000 m²/g yüzey alanına ve 0,40 cm³/g değerinde yüksek mikropor hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. Aktif karbonlar sulu ortamdan kurşun giderimi için test edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon değerine pH’nın 6 olduğu ve adsorban miktarının 0,5 g/l olduğu verilerde ulaşılmıştır. Sıcaklık parametreleri denemesinde Guava tohumları ve badem kabuklarının 90 mg/l olarak giderdiği kurşun, dinde çekirdeklerinde bu değer 25 mg/l olarak belirlenmiştir. En yüksek kurşun giderimi dinde çekirdeklerinde 50 mg/g, guava tohumlarında 96 mg/g ve badem kabuklarında 112 mg/g olarak bulunmuştur ve yapılan deneyler sonrası kullanılan üç biyokütlenin de sulu çözeltilerden kurşun gideriminde etkili olduğu belirlenmiştir [106].

Erdoğdu ve ark. keçi gübresini sabit yataklı reaktörde piroliz etmişlerdir. 300-600°C sıcaklık aralığında yaptıkları çalışmada en yüksek sıvı ürün verimine %26,1 ile 500°C ’de ulaşmışlardır. Elde ettikleri bio-oil’i GC-MS ile de analiz etmişler ve içerisinde alkol, alkan, alken, keton, fenol ve poliaromatik hidrokarbonlar içerdiğini

belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar ile keçi gübresinin bio-oil üretiminde kullanılabileceğini tespit etmişlerdir [107].

Zhongyi Ma ve ark. Al_2O_3 , ZSM-5 ve Ru katalizörlerini bio-oil'den elde edilen bileşiklerin iyileştirilmesinde analiz etmişlerdir. Bu üç katalizörün performanslarını inceleyebilmek için de bio-oil'in fiziksel özelliklerini ve içerdikleri bileşenleri yorumlamışlardır. Elde ettikleri sonuçları kıyasladıklarında özellikle Ru katalizörünü kullandıklarında bu katalizörün etkisi ile furan ve fenol bileşiklerinin alkan, alken, benzen ve türevlerine yükseltgenebileceğini belirlemişlerdir. Tüm katalizörlerin bio-oil ürün bileşimine olumlu etkisinin olduğunu analiz ettikleri gibi aktif karbon destekli Ru katalizörünün ise en iyi katalitik performans gösterdiğini belirlemişlerdir [108].

Aysu ve ark. *Ferula orientalis* L. saplarının yavaş piroliz yöntemiyle ZnO, Al_2O_3 katalizörleri yardımıyla 350-600°C aralığında altı farklı sıcaklık değerinde (15-30-50)°C/dk ısıtma hızlarında piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuca göre katalizör ve sıcaklık parametrelerinin ürün veriminde en etken faktörler olduklarını tespit etmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimine %45,22 ile %15 ZnO katalizörünü kullandıkları, ısıtma hızının 50°C/dk olduğu ve piroliz sıcaklığının 500°C olduğu şartlarda ulaşmışlardır [109].

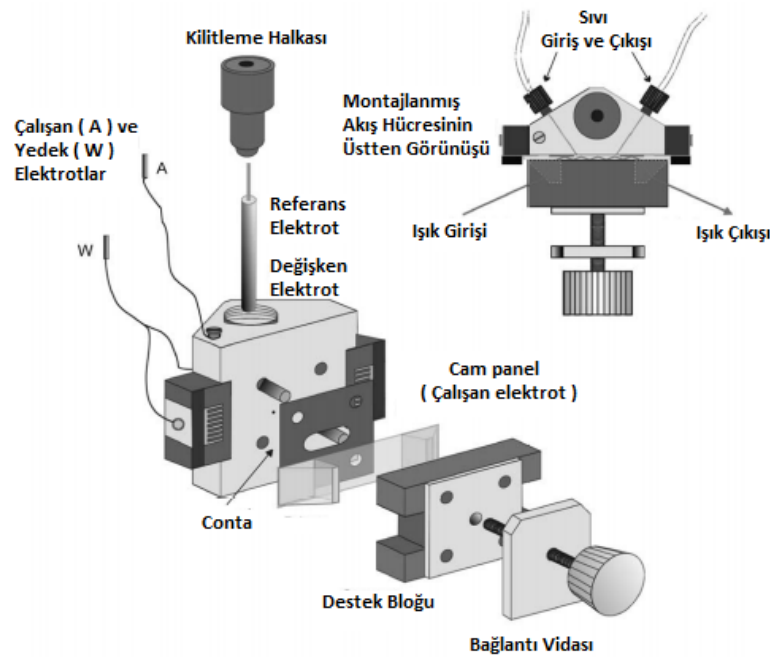
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER

5.1 ATR (Attenuated Total Reflectance) Spektroskopisi

Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıma) (ATR) cihazının çalışma prensibi prizmaya yönlendirilen ışının belirli kritik açıdan daha geniş bir açıda gelmesiyle oluşur. Kristale gelen ışın geniş bir açıyla geldiği için de iç yansımalar meydana gelir. Bu cihazın çalışma prensibi analizi yapılacak numuneye gelen iç yansımaların çarpması sonucu optik teması geçilmesi ve bu durumun da numunenin yapısının kızılötesi enerjiyi gözlemlenebilecek derecede absorbe ederek pik olarak vermesidir.

İçsel yansıma, kristalin yüzeyini aşarak yüzeye temas halinde bulunan numuneye ulaşan düşük genlikli dalgalar oluşturur. Bu dalgaların şiddetinin yüzeye olan mesafeyle doğru orantılı olarak üssel bir şekilde azalması, ATR'yi kullanışlı hale getiren önemli bir özelliktir [110].

Genellikle 2 μm den az olan bu mesafe ATR'yi numune kalınlığına bağımsız hale getirir. Teknik halen güçlü absorban numunelere uygulanabilmektedir. Şekil 5.1'de bir ATR cihazının sahip olduğu bileşenler ve çalışma prensibi görülmektedir.

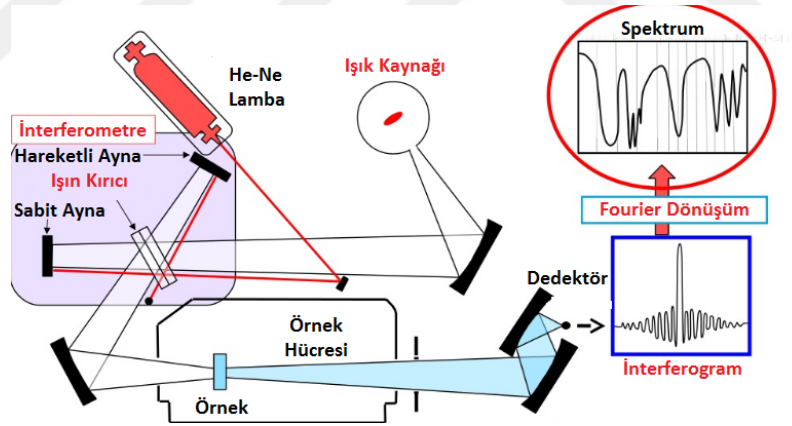


Şekil 5.1. ATR cihazı çalışma prensibi [111]

5.2 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi cihazının çalışma prensibi çoğu molekülün elektromanyetik spektrumunun kızılötesi bölgesinde ışığı emdiği gerçeğine dayanır. Bu emilim molekülün sahip olduğu bağlar aracılığıyla olur. Genellikle $4000-600\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında ölçümler gerçekleştirilir. Analiz yapılırken öncelikle kızılötesi kaynağın arka plandaki absorpsiyon spektrumu kaydedilir. Daha sonra bir örnek kullanarak kaynağın absorpsiyon değeri kayıt edilir. Numunenin spekturumunun arka plan spekturumuna oranı bize numunenin absorpsiyon spektrumunu verir. Işık kaynağı geldiğinde analizi yapılacak örnekteki bağlar doğal bir titreşim yayarlar. Bu titreşim frekansları sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumu, numunede bulunan çeşitli kimyasal bağların ve fonksiyonel grupların varlığını gösterir. Özellikle fonksiyonel grupların belirlenmesinde, organik molekül gruplarının ve bileşenlerinin analizinde sıklıkla bu yöntem kullanılır [112]. Şekil 5.2’de bir FTIR cihazının sahip olduğu bileşenler ve çalışma prensibi görülmektedir.

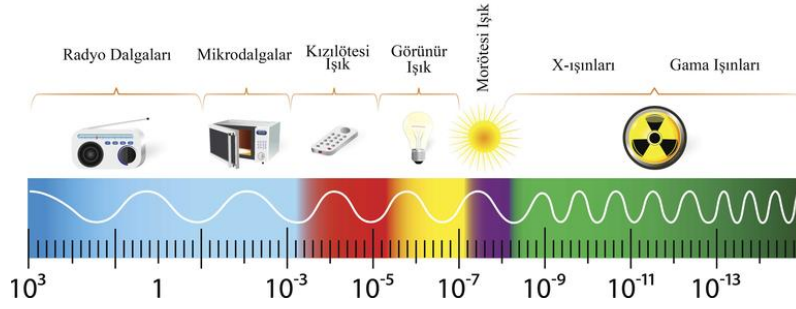
Genel olarak FTIR cihazı hareketli ve sabit aynadan, ışın ayırıcıdan, dedektörden ve kızılötesi ışın kaynağından meydana gelir.



Şekil 5.2. FTIR cihazı çalışma prensibi [113]

Thomas Young 1803 yılında yaptığı deneylerde ışığın dalgalar halinde yayıldığını belirlemiştir. Albert Einstein Thomas’ın deneylerinden yüz yıl sonra ışığın hem dalgalar halinde hem de parçacık hareketlerine bağlı ilerlediğini belirlemiştir. Yani ışık, farklı yoğunluktaki bir ortama girdiğinde ortamın özelliğine bağlı olarak dalga boyunda değişiklik göstermektedir. Cisimler ışığı sadece bazı dalga boylarında yansıtmaktadırlar. Cisim ışığı hangi dalga boyunda yansıtırsa o renkte görmemizi sağlar. Şekil 5.3’te farklı dalga boylarında ışık tayfının değişimi görülmektedir [114].

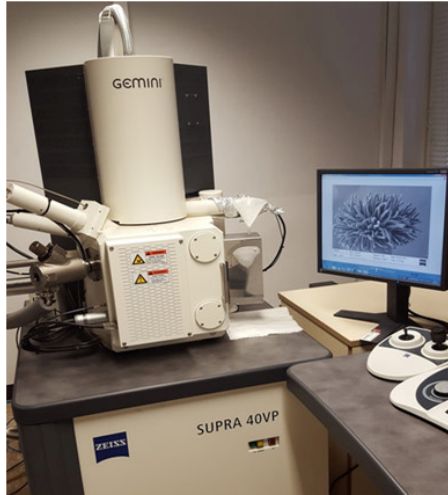
İŞIK TAYFI



Şekil 5.3. Işık tayfı [115]

5.3 SEM (Scanning Electron Microscope) Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM (Scanning Electron Microscope) ya da diğer adıyla Taramalı Elektron Mikroskobu, analizini yapmak istediğimiz numunenin yüzeyinin çok küçük bir alanına odaklanılarak yapılan ve odaklanılan alandaki yüksek enerjili elektronların taranması prensibiyle çalışmaktadır. Amacının yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak olduğu bu yöntemde, numunenin analiz edilmesi vakum ortamında oluşturulup aynı ortamda bulunan elektromanyetik lenslerle inceltmesi sağlanan elektron demetleriyle analiz edilir [116].



Şekil 5.4. SEM analiz cihazı [117]

SEM cihazı analizi gerçekleştirirken görüntü almak için ışık yerine elektronları kullanır ve bu nedenle analizin sınırı elektronların oluşturduğu dalga boyu kadardır. Görüntüsü alınacak yüzeydeki elektronlar numunenin yüzeyine çarptıklarında etkileşim meydana getirirler. Şeklin oluşturulması da dedektörler tarafından bu elektronların tutulması ile oluşur. SEM cihazı bu sayede çok küçük bir alanın oldukça büyütülmüş görüntüsünü bize sağlar [118].

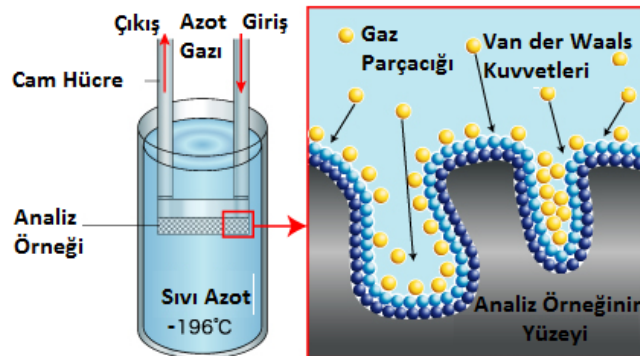
SEM; elektron malzeme etkileşimi ile, ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, ışık, karakteristik X ışınları, örnek toprak akımı ve iletilmiş elektronlar üretir. Genellikle çoğu SEM cihazı ikincil elektron dedektörleri kullanarak analizi gerçekleştirir. Çok nadir olarak da tüm dedektörlerin tek bir SEM cihazında bulunduğu cihazlar da mevcuttur. Sem cihazı ile 1-5 nm değerinden küçük boyutlardaki numunelerin yüksek çözünürlüklü analizleri gerçekleştirilebilir. Alanın oldukça küçük olması ve elektronların ışınının dar olması nedeniyle SEM görüntüleri bir numunenin yüzey yapısını ve yüzey topolojisini anlamak için üç boyutlu bir görünüm sunan geniş bir odak derinliğine sahiptir [119]. Şekil 5.4'te Zeiss Supra 40 VP modeli SEM cihazı görülmektedir.

5.4 BET (Brunauer Emmett Teller) Analizi

BET analiz cihazı adını Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller'den almakta olup 77 K sıcaklığındaki sıvı azot ortamında, sistemden azot gazı geçirilerek ölçümü yapılacak malzemenin gözenek yapısı ve yüzey alanının ölçülmesini sağlayan yöntemdir. Bu yöntem ile başta aktif karbon olmak üzere, seramik, boya ve kaplama ürünleri, elektronik ürünler, kozmetik sektöründen gelen örnekler, jeolojik numunelerin yüzey gözenek yapısı analiz edilebilmektedir [120].

Analiz cihazının özelliğine bağlı olarak sadece gözenek yapısı değil toplam gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı, Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri de elde edilebilmektedir. Şekil 5.5'te BET cihazı çalışma prensibi ve Şekil 5.6'da BET cihazı ve kullanım alanları görülmektedir.

Analizi yapılacak numune aniden sıvı azot tankına daldırılıp soğutulduğunda, maddelerin içindeki ve etrafındaki gazlar Van der Waals kuvvetleri nedeniyle birbirini çeker. Bir numunenin yüzey alanı hesabı Bet cihazı ile adsorplanan azot gazı ölçülerek hesaplanır. Azot gazı sistemde genellikle absorpsiyon gazı olarak kullanılmaktadır [121].



Şekil 5.5. BET cihazı çalışma prensibi [122]

BET cihazında örnekler analiz edilmeden önce degas işlemine tabi tutulur. Bu durum analizi yapılacak örneklerin içerisinde bulunan kirliliklerin giderilmesi için gereklidir. Vakum pompası kullanılarak analiz edilecek numunenin gözeneklerinin içerisinde biriken kirliliklerin gideriminde genellikle 6 saat 300 °C sıcaklıkta analizi yapılacak örneği ısıtmak yeterli olmaktadır. Ayrıca örneğin bozulmasını engellemek amacıyla 10°C/dk ısıtma hızı uygun olacaktır.

BET cihazı aslında bize ideal şartlarda olması gereken ile gerçek şartlarda prosesin nasıl ilerlediğini gösteren bir teoremdir.



Şekil 5.6. BET analiz cihazı [123]

5.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizi termogravimetrik analiz olarak da adlandırılmakta olup analizi yapılacak malzemenin sıcaklığa bağlı davranışında meydana gelen değişimi yorumlamak için uygulanır. Sıcaklığın artması ile meydana gelen reaksiyonların endotermik ya da ekzotermik olması da bu analizle belirlenebilir. Artan sıcaklıkla birlikte malzeme değişime uğrayarak kütle kaybeder ve farklı formda ürünlere dönüşür. Bu analiz yönteminde sıcaklığa bağlı kütle kayıpları ve soğurulan enerji analiz edilebilir. Bu sayede örneğin hangi sıcaklık aralığında nasıl tepkimelere uğradığı da yorumlanabilir [124].

Termal analiz teknikleri çok çeşitlidir ve bunlar Türevsel Termal Analiz (DTA), Teknik Termogravimetri (TG) gibi farklı yöntemlerle ölçülebilir. DTA yöntemi termometre ile kalorimetre arasında bir geçiş görevi görürken TG analizi sıcaklıkla

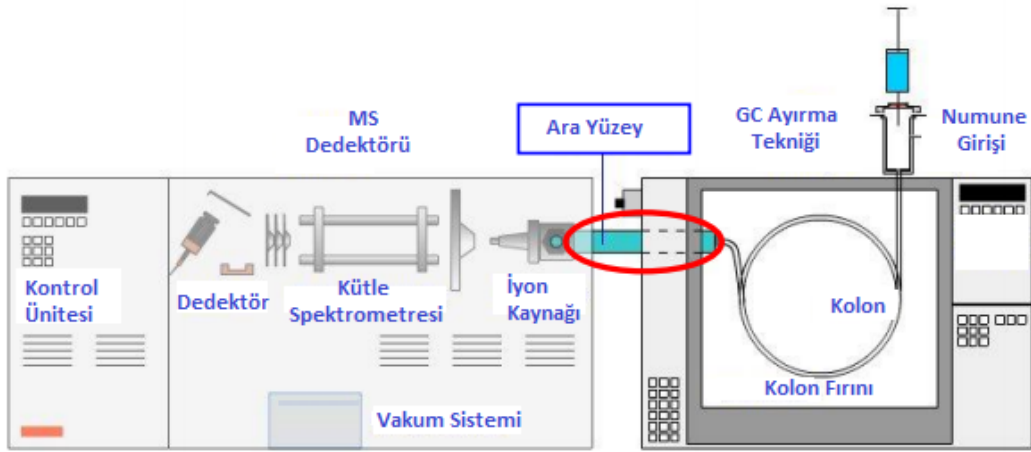
birlikte kütle değişiminin ölçülmesinde kullanılır. Türevsel termal gravimetri (DTG) olarak da adlandırılan yöntemde ise amaç, ağırlık değişim hızını hesaplamaktır ve ağırlıkta meydana gelen değişimin zamanla sıcaklığa bağlı değerinin sürekli kaydedilmesi prensibine dayanır [125].

DTA analizinde, inert başka bir numune vardır ve bu iki numune aynı sıcaklıkta analiz edilir. Maddelerin karakteristik özellikleri farklı olduğu için aynı sıcaklık değerinde ısıtıldıkları halde bozunmalar değişiklik gösterir ve iki numune arasında sıcaklık farkı oluşur. Bu fark sürekli kaydedilerek bir bilgisayar yardımıyla pikler halinde grafikleştirilip yorumlanacak hale getirilir. Hammaddenin oksijenle temasını kesmek ve bu yüzden meydana gelebilecek yanmayı önlemek amacıyla sisteme inert gaz takviyesi yapılır. Bu gazlar genellikle azot ya da argondur. Sistemden sürekli inert gazın geçirilmesinin bir başka avantajı daha vardır ki o da fırında oluşan parçalanma sonrası ürünlerin fırın içinde kalması sonucu parçalanma sıcaklığını artırması ve fırının daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasının gerekliliğidir. Ortamdan inert gaz geçirildiğinde parçalanma için daha düşük sıcaklıklar yeterli olacaktır [126].

TGA cihazının GC-MS cihazı ile birlikte kullanımı da son zamanlarda daha sık tercih edilir hale gelmiştir. TGA analizi gerçekleşirken analizi yapılacak numune parçalanıp gaz ürünler meydana getirir. Bu gazlar direkt GC cihazına transfer edilerek toplanabilir. GC sayesinde bu ürünler ayrılır ve MS sayesinde de pikler yardımıyla içerikleri yorumlanabilir. Karmaşık yapıli karışımların çok küçük oranlarını bile yakalayabilmesi nedeniyle kalite kontrol, güvenlik ve ürün geliştirme çalışmalarında TG/GC-MS cihazlarının birlikte kullanımı analizlerin daha verimli sonuçlanmasında etkilidir [127].

5.6 GC-MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry)

GC-MS küçük ve uçucu molekül yapısına sahip benzen, alkol ve aromatik bileşenler gibi moleküller ile steroidler, yağ asitleri ve hormonlar gibi basit molekül yapısına sahip bileşenlerin analizinde kullanılmaktadır. Ölçümler hem katı, hem sıvı hem de gaz formunda yapılabilmektedir. GC-MS cihazı bileşen analizlerinde, karmaşık formulu karışımların bileşenlerine ayrılmasında, eser miktardaki organik kirleticilerin tespitinde büyük avantajlar sağlamaktadır. GC-MS cihazı aslında analizi gerçekleştirilecek örneğin ısıtılarak kendisini oluşturan bileşenlere ayrılması prensibiyle çalışır. Bu amaçla GC örneği ısıtır ve numuneyi gaz formuna dönüştürür. Argon, helyum ya da azot gibi inert gazlar kullanılarak meydana gelen bileşenler kolonda hareket ettirilir. Bileşenler ayrılmaya başladıkça farklı zamanlarda kolondan ayrılırlar ve bu genellikle alıkonma zamanı olarak adlandırılmaktadır. GC kolonundan ayrılan bileşenler kütle spektrometresinde (MS) elektron veya kimyasal iyonizasyon kaynakları kullanılarak iyonlaştırılırlar. İyonlarına ayrılan bileşenler kütle/yük oranlarına göre



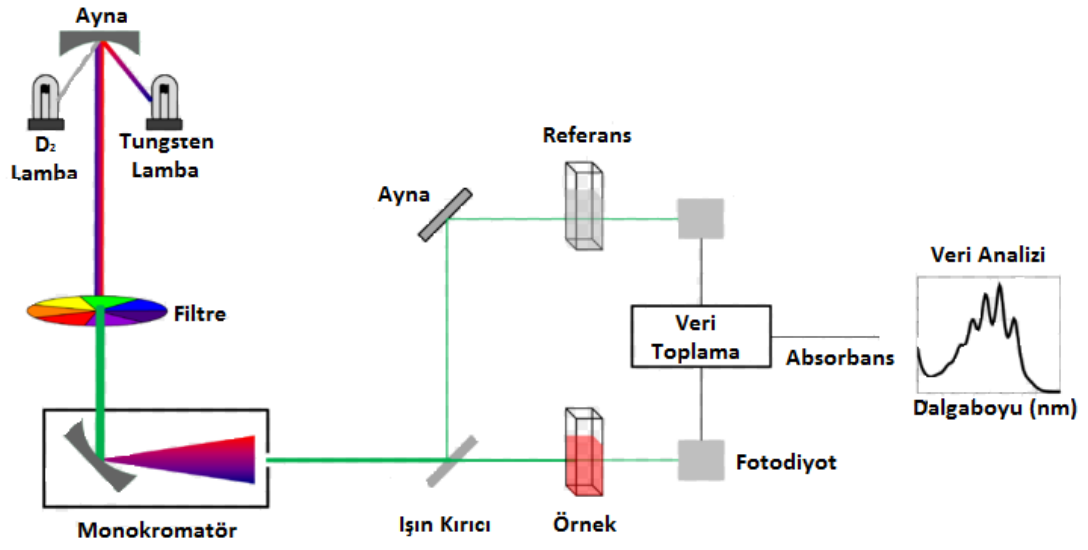
Şekil 5.7. GC-MS cihazı iç yapısı [128]

cihazın kütüphanesi kullanılarak yorumlanırlar. İçeriği bilinmeyen numunelerin bileşen analizlerinde GC-MS kullanımı oldukça faydalı sonuçlar vermektedir. Şekil 5.7’de GC-MS cihazının iç yapısı ve çalışma prensibi görülmektedir [129].

5.7 Ultraviyole (UV) Görünür Bölge Spektroskopisi

Morötesi ve görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi ışın demetini kullanarak bir örnekten geçirmesi veya örneğe gönderilen ışığın yansıtılmasından sonra meydana gelen azalmanın ölçülmesi prensibi ile çalışmaktadır. Analizi yapılacak örneğin sahip olduğu derişim belirli bir dalgaboyunda meydana getirdiği absorpsiyonu ölçülerek belirlenir. UV cihazı çözeltideki molekül ya da iyonların ölçümünde sıklıkla kullanılır [130].

UV spektrofotometreler genellikle 100-800 nm arasındaki dalga boylarında çalışırlar. UV görünür bölge ışınları organik moleküller içeren bir çözeltiden geçirilirse çözelti gönderilen bu ışınların bir kısmını absorplar, diğerlerini ise çok az absorplar ya da olduğu gibi geçirir. Işık kaynağından çıkan ışın öncelikle bir ışın kırıcıda kırılır ve bu durumda ışık iki kesite ayrılmış olur. Ayrılan ışıklar optik sistem yardımıyla referans üzerine ve örnek küvetine farklı zamanlarda gönderilir. Küvetten ayrılan ışık dedektöre ulaşarak ışık şiddeti üzerinden ölçülüp kaydedilir. Bu şekilde elde edilen analiz sonuçları absorbansa karşı dalga boyu grafiğine aktarılır ve hesaplanır. Şekil 5.8’de UV cihazının iç yapısı ve çalışma prensibi görülmektedir.



Şekil 5.8. UV spektrometresi çalışma prensibi [131]

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada amaç, biyokütle kaynağı olarak süpürge otu tohumunun sabit yataklı ince borusal reaktörde hızlı ve yavaş piroliz yöntemleri ile değerlendirilmesi ve elde edilen bio-oil, char ve aktif karbon ürünlerin karakterize edilerek değerli ve kullanılabilir ürünlere dönüştürülebilirliğinin saptanmasıdır.

Çalışmaların ilk aşamasında, biyokütle örneği farklı tanecik boyutlarına getirilmiş ve deneyler için 0,6-1,25 mm boyutuna indirgenmiş parçacıklı örnekler kullanılmıştır. Hammaddeye uygulanan ön analizler (nem, kül, uçucu madde, yığın yoğunluk, sabit karbon) ve bileşen analizleri (ekstraktif, hemiselüloz, lignin ve selüloz tayini) yapılarak yapılarındaki bileşenlerin miktarları belirlenmiştir. Biyokütle daha sonrasında sabit yataklı reaktörde 100 cm³/dk azot akış hızında, 50°C/dk ve 550°C/dk ısıtma hızlarında ve 450-550-650-750°C sıcaklık değerlerinde pirolizlenmiştir. Hızlı piroliz sonrası elde edilen bio-oil özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla 550°C sıcaklık ve 300°C/dk ısıtma hızı parametrelerinde Al-MCM-41 ve MCM-41 katalizörleri yardımıyla hızlı piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. 550°C/dk ısıtma hızı ve 550°C sıcaklığında elde edilen char üründen aktif karbon üretimleri ise farklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Hızlı piroliz yöntemiyle 550°C sıcaklığındaki ve 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen char ürünleri ile, fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar, sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde değerlendirilmiştir.

Yapılan hızlı ve yavaş piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin FTIR ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Piroliz sonrasında elde edilen katı ürünlere ise SEM, BET, ATR analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.1 Deneyde Kullanılan Biyokütlenin Özellikleri ve Analizi

Çalışmada kullanılan süpürge otu tohumu Bursa bölgesinden tedarik edilmiştir. Bu amaçla biyokütle örneği öncelikle laboratuvarında oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış, daha sonra 103±2°C sıcaklığındaki etüvde bir gün daha kurutularak nemi uzaklaştırılmıştır. Nemden arındırılan biyokütle, kırıcı-öğütücü yardımıyla parçalanmış ve elek analizi yapılarak farklı tanecik boyutlarında ayrımı sağlanmıştır. Değişik tane boyutlarına getirilen biyokütle örnekleri (Elek altı, 0,125-0,224 mm; 0,224-0,425 mm; 0,425-0,60 mm; 0,60-0,85 mm; 0,85-1,25 mm; 1,25-1,80 mm; 1,80 mm üzeri) cam kavanozlara alınarak saklanmıştır.

6.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde ‘Retsh- Vibra SK-1’ adlı değirmende öğütülmüş ve daha sonra ‘Retsh Vibra AS 200 Basic ASTM’ adlı elek analiz cihazı ile de elenerek farklı parçacık boyutlarına ayrılmıştır.

6.1.2 Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi amacıyla, hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kutuya elenmemiş örnek sıkıştırılmayacak şekilde ve ağzı dolana kadar yerleştirilir. Küp ve içerisine doldurulan örnek birlikte tartılır. Yığın yoğunluğunu hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılır (ASTM E 873-82).

$$\text{Yığın Yoğunluğu} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

6.1.3 Nem miktarı tayini

Analizi yapılacak örnekten %0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak sabit tartıma getirilmiş saat camının üzerine konulur ve 103±2°C olan etüvde bekletilir. Etüve konulan örnek iki saat ara ile etüvden çıkarılır ve desikatörde soğutularak tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark %0,6 olana kadar devam edilir. Örneğin nem miktarı ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \times 100 \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonra sabit tartıma gelmiş örneğin ağırlığı, (g)

6.1.4 Kül miktarı tayini

Örnekten, ~2 g tartılarak sabit tartıma getirilmiş krozenin içerisine konulur ve krozenin kapağı kapatılarak tartılır. Daha sonra sıcaklığı 100-105°C aralığına getirilmiş etüve konularak kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkarılan örnek kapağı kapatılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında hızlı olunmalı, krozenin ve örneğin havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmelidir. Etüvde sabit tartıma getirilen ve

kuru örnek ağırlığı belirlenen hammadde, krozenin kapağı açık olarak 580-600°C aralığında ayarlanmış fırında, örneğin içerdiği tüm karbon giderilinceye kadar yakılır. Isıtma işlemi yapılırken yavaş ısıtma yapılmalı ve örneğin alev alması engellenmelidir. Yakma işlemi sonrası fırından çıkarılan krozenin üzerine hemen kapağı kapatılır ve bir desikatörde soğuması sağlanır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,2 mg olana kadar yarım saat ara ile devam edilir. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (6.3)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında sabit tartıma getirilmiş kuru örneğin ağırlığı, (g)

6.1.5 Uçucu madde miktarı tayini

Örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~1 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş krozenin içerisine konulur. Kroze kapağı kapatılarak daha önceden $950 \pm 20^\circ\text{C}$ sıcaklığına getirilmiş fırına yerleştirilir ve bu sıcaklıkta tam 7 dk bekletilir. Aynı zamanda fırındaki örneğin yanmamasına da dikkat edilmelidir. Fırından çıkarılan kroze bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ASTM E 897- 82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (6.4)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Kullanılan örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

6.1.6 Sabit karbon miktarı

Sabit karbon miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\text{Sabit Karbon (\%)} = 100 - [\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu Madde}] \quad (6.5)$$

6.1.7 Ekstraktif miktar tayini

Nem değeri daha önceden hesaplanmış olan örnekten bir miktar alınarak etanol: toluen (1 L etanol: 427 ml toluen) karışımıyla 6-8 saat boyunca özütlenir. Özütleme işlemi sonrası elde edilen katı açık havada kurutulur ve daha sonra $105-110^\circ\text{C}$ sıcaklığına getirilmiş bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Sabit tartıma

ulaşan örnek bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Ekstraktif madde miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif Miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işlemi sonrası elde edilen kuru örnek ağırlığı, (g)

6.1.8 Hemiselüloz miktar tayini

Hemiselüloz miktar tayininde ekstraktif madde miktarı belirlenmiş olan örnekten bir miktar alınır ve bir balona konulur. Örneğin üzerine 150 ml NaOH çözeltisi (20 g/l) ilave edilir ve balona bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işlemi sonrası çözelti süzülerek elde edilen çökelek içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Elde edilen örnek açık havada kurumaya bırakılır ve daha sonra kurutma işlemine sıcaklığı 105-110°C aralığına getirilmiş etüvde devam edilir. Sabit tartıma gelen örnek bir desikatöre alınarak soğumaya bırakılır ve tartılır. Hemiselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır [132].

$$\text{Hemiselüloz Miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (6.7)$$

Bu eşitlikte;

g_0 = Ekstraktif miktar tayininde kullanılan örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işlemi sonrası kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma işlemi sonrası örneğin ağırlığı, (g)

6.1.9 Lignin miktar tayini

Lignin miktar tayininde ekstraktifleri daha önceden belirlenmiş olan örnekten 1 g alınır ve küçük bir behere konulur. Örnek; 105-110°C sıcaklığına getirilmiş etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar bir desikatöre alınarak soğutulur ve tartılır. Tartımı alınan kuru örnek üzerine 15 ml soğuk %72'lik H_2SO_4 çözeltisi yavaşça eklenir ve en az bir dakika boyunca karıştırılır. Ardından elde edilen karışım bir manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karışması için bırakılır. Karışması biten örnek bir erlene alınır ve üzerine 560 ml saf su eklenerek seyreltilir. Bu şekilde 4 saat daha kaynamaya bırakılır. Belirlenen sürenin sonunda çözelti süzülür ve çökelek içerisinde hiç sülfat iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek açık havada kurumaya bırakılır, ardından 105-110°C sıcaklığında bir etüve alınarak sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Sabit tartıma gelen örnek bir desikatöre alınarak oda

sıcaklığına kadar soğutulur ve tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ASTM D 1106- 96).

$$\text{Lignin Miktarı} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (6.8)$$

Bu eşitlikte;

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

6.1.10 Selüloz miktarı tayini

Biyokütlenin içerdiği selüloz miktarını hesaplayabilmek için ekstraktif, hemiselüloz, lignin ve kül değerleri belirlenmiş olan örnek formüle edilebilir. Selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Selüloz Miktarı (\%)} = 100 - [\% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}] \quad (6.9)$$

6.1.11 Hammaddenin termal analizi

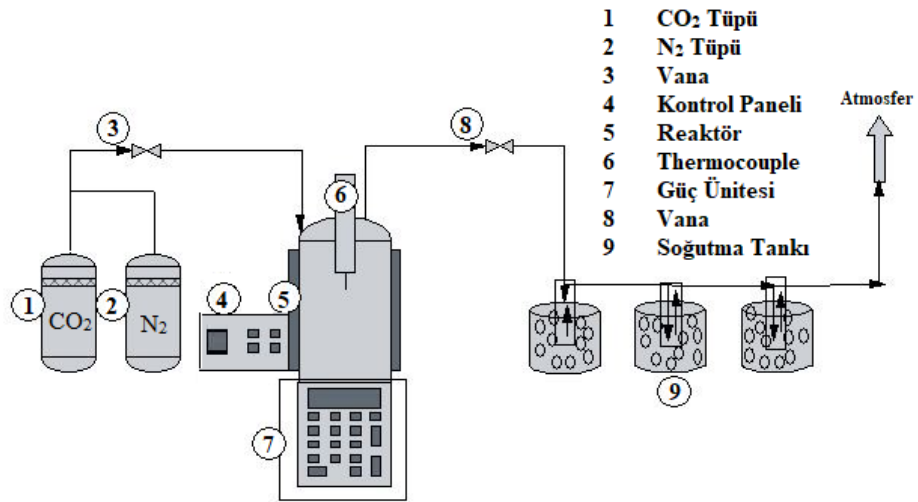
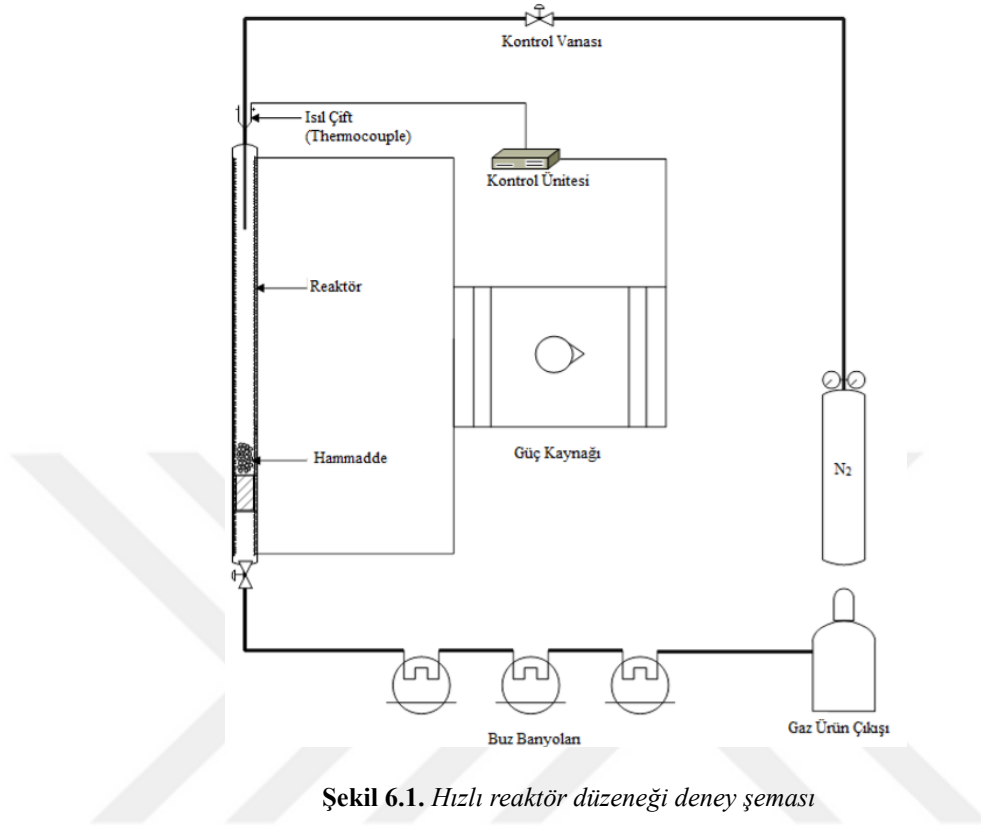
Biyokütle örneğinin termal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla örneğin TG ve DTG analizleri yapılmıştır. Bu deneyde amaç örneğin belirli sıcaklık artış değeriyle belirli sıcaklık değerine ısıtılması sonrasında örnekte meydana gelen kütle kaybını belirlemek ve örneğin termal özelliklerini belirlemektir. Deneyde Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Hammaddenin termal analizi ile sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kayıpları ve başta su olmak üzere bileşiklerin hammaddeden ayrılması incelenmektedir.

6.1.12 Hammaddenin hızlı pirolizi

Biyokütlenin hızlı piroliz deneylerini gerçekleştirmek üzere belirlenen reaktör ince borusal sabit yataklı reaktördür. Bu sistem başlıca; güç ünitesi, kontrol ünitesi, buz banyoları içinde trepler ve asıl reaksiyonun gerçekleştiği 0,75 cm iç çapı bulunan ve 90 cm uzunlukta ince borusal sabit yataklı reaktör ve ara güç bağlantı kablolarından oluşmaktadır.

Piroliz deneylerinde sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmakta olup reaktöre 100 cm³/dk akış hızında beslemesi yapılmıştır. Biyokütle örneği öğütülüp elenerek farklı tanecik boyutunda ayrılmış ve çalışmalarda tanecik boyutu olarak 0,6 mm < D_p < 1,25 mm tanecik dağılımına sahip biyokütle örnekleri kullanılmıştır. Piroliz deneyleri; sabit yataklı reaktörde 100 cm³/dk sabit azot akış hızında 450-550-650-750°C sıcaklıklarında; 50-550°C/dk ısıtma hızları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de sabit yataklı hızlı

piroliz deney düzeneğinin şeması görülmektedir. Şekil 6.2’de ise aktif karbonun üretildiği yavaş piroliz deney düzeneği yer almaktadır.



Piroliz deneyleri esnasında reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla K tipi ısı çifti (thermocouple) kullanılmıştır. Isıl çiftlerin ölçmüş oldukları sıcaklık

değerleri deney süresince kontrol ünitesinde yer alan sıcaklık gösterge alanından takip edilmiştir. Reaktörde gerçekleşen parametre değişimlerinin kontrol edilebilmesinin sağlanması amacıyla Ordell AC-411 kontrol ünitesi kullanılmıştır. Tüm deneylerde PID kontrol sistemi ile reaksiyon süreci kontrol edilmiştir.

İnce borusal sabit yataklı reaktörün alt kısmından 15 cm belirlenmiş ve içerisine çelik yünü yerleştirilmiştir. Çelik yününün amacı reaktöre beslenen hammaddeyi sabitlemektir. Reaktörün üst kısmından ise 3 g hammadde eklenmiştir. Gerekli bağlantılar yapıp buz banyolarının içleri de buz ile doldurularak reaktör kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Deney başlatılmadan önce azot gazı açılarak ortama azot akışı sağlanmıştır. Kontrol ünitesinde ısıtma hızı, sıcaklık ve bekleme süresi parametreleri girilmiştir. Güç ünitesi de açılarak reaktörün istenilen ısıtma hızı ve sıcaklık değerlerinde reaksiyonu gerçekleştirmesi sağlanmıştır. Tüm deneylerde istenilen sıcaklığa çıkıldıktan sonra bekleme süre değeri 5 dk olarak belirlenmiştir. Sürenin tamamlanması ile birlikte güç ünitesinin gücü kesmesi sonrasında reaktör soğumaya geçmiştir. Kontrol ünitesinde oda sıcaklığı değeri görüldükten sonra sisteme verilen azot gazı kapatılmış, kontrol ünitesinin ve güç ünitesinin elektrik bağlantısı kesilerek deney sonlandırılmıştır.

Piroliz işlemi esnasında reaksiyon sonrası meydana gelen uçucu bileşenlerin buz banyolarındaki treplerde yoğunlaşması sağlanmış, yoğunlaşmayan uçucular ise atmosfere verilmiştir. Treplerde biriken ve sıvı forma dönüşen ürün hem su hem de bio-oil adını verdiğimiz bileşenden oluşmaktadır. Treplerden bio-oil ve su karışımının alınmasında ise çözücü olarak diklorometan (DCM) kullanılmıştır. Bio-oil içerisinde su istenmeyen bir bileşendir ve sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla bir ayırma hunisinin alt kısmına cam yünü yerleştirilir ve üzerine cam yününün tamamını kaplayacak şekilde iyi bir su tutucu özelliği bulunan susuz sodyum sülfat Na_2SO_4 eklenir. Karışım ayırma hunisinden geçirilerek su ve bio-oil'in birbirinden ayrılması sağlanır. Karışımdaki su miktarları bir mezür yardımıyla belirlenirken bio-oil DCM karışımının rotaryvapor'da (döner buharlaştırıcı) tamamen uzaklaştırılması sağlanır. Balonda sadece bio-oil kalır ve bio-oil miktarı tartımla belirlenir. Reaktörde kalan katı ürün ve çelik yünü karışımında çelik yünü bir mıknatıs yardımıyla tamamen katıdan ayrılır ve katı ürün miktarı da tartılarak belirlenir ve verimleri hesaplanır. Gaz ürün verimi ise belirlenen su, bio-oil, katı ürün verimleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla toplam kütle denklighinden hesaplanır. Gerçekleştirilen deneylerde elde edilen verimler kuru külsüz temel baz alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların kıyaslanabilmesi amacıyla her deney iki adet yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınarak verim hesaplanmıştır.

Hızlı piroliz sonrası elde edilen bio-oil ürünlerinin değerli bileşence zenginleştirilmesi amacıyla 550°C sıcaklık ve 300°C/dk ısıtma hızında hızlı piroliz reaktöründe Al-MCM-41 ve MCM-41 katalizörleri kullanılarak katalizörün bio-oil ürün

verimi ve kalitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ağırlıkça %10 katalizör kullanılmıştır.

6.1.13 Elde edilen char üründen fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile aktif karbon üretimi

Çalışmaların ikinci aşamasında 550°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızındaki char numunesi yavaş piroliz yöntemi ile fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak gözenek yapısında iyileşme sağlanması amaçlanmıştır. Fiziksel aktivasyon yöntemi sabit yataklı reaktörde 750°C sıcaklık ve 10°C/dk ısıtma hızında sisteme sabit akış hızında azot gazı verilerek gerçekleştirilmiştir. 750°C sıcaklığına ulaşıldığında bir saat daha bu sıcaklıkta sistemden azot gazı geçirilmiş, bir saatin sonunda azot gazı kapatılarak CO₂ gazı açılmış ve 45 dk boyunca aynı akış hızında sisteme CO₂ gazı beslenmiştir. Elde edilen aktif karbon ürünlerine BET analiz yöntemi uygulanarak önceki verilere göre gözenek yapısındaki iyileşme kıyaslanmıştır.

CO₂ ile fiziksel aktive edilen char örnekleri hemen sonrasında kimyasal olarak aktive edilmiştir. Bu amaçla KOH kimyasal aracı olarak kullanılmış ve ağırlıkça 1/1 oranında fiziksel aktive edilmiş char örneği ile doyurulmuştur. 48 saat boyunca 95°C sıcaklığındaki etüvde kurumaya bırakılan örnekler kurutulduktan sonra karbonizasyon deneyleri için hazır hale getirilmiştir. Kimyasal aktivasyon yönteminde seçilen deneysel parametreler fiziksel aktivasyon yöntemindeki aynısıdır. Karbonizasyon sonucu elde edilen son ürün ultra saf su ile pH değeri nötrleşene kadar yıkanıp elde edilen aktif karbon 103°C'deki etüvde kurutulmuştur. BET analiz yöntemi uygulanarak gözenek yapısındaki iyileşme analiz edilmiştir.

6.1.14 Elde edilen aktif karbonlardan metilen mavisi giderimi

Organik boyar maddeler başta boya ve tekstil endüstrisi olmak üzere renklendirme ajanı olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu sektörün hızlı büyümesine bağlı olarak da özellikle gelişmekte olan ülkelerde, kimyasal boya maddesi içeren atık sular ve pigmentler uygun kontroller sağlanmadan nehirlerle bırakılmaktadır. Metilen mavisi katyonik bir boyar madde olup en sık kullanılan boyar maddelerin başında gelmektedir [133].

Atık sulardan boyar madde gideriminde char ve aktif karbonlar sıklıkla tercih edilmektedir. Genellikle granül ve toz formda kullanılan bu adsorbanlar özellikle suyun tat, koku ve renginin giderilmesinde hem ucuz hem de etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır [98].

Metilen mavisi yapısal formu Şekil 6.3'te gösterilen ve kimyasal formülü C₁₆H₁₈ClN₃S olan, koyu mavi renge sahip bir boyar maddedir. Yapısı nedeniyle suyu kuvvetli tutma özelliğine sahip bu boyar madde suda 4 g/l çözünebilirken, etanol ve

kloroformda da kolayca çözünebilir. Metilen mavisinin diğer başlıca özellikleri Tablo 6.1’de özetlenmiştir. Çeşitli kullanım alanlarına sahip olan metilen mavisi daha çok difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için tıpta, pamuğu saf mavi tona boyamak için de tekstilde oldukça geniş kullanım alanı bulmaktadır [134].



Şekil 6.3. Metilen mavisinin kimyasal yapısı

Metilen mavisi katyonik özellikte bir boyar maddedir. Metilen mavisinin uygun arıtım yöntemleri olmadan alıcı ortama verilmesi ışık geçirgenliğini engellemesi ve estetik görüntüyü bozması nedenleriyle hem suda yaşayan canlılar hem de biz insanlar için risk teşkil etmektedir. Metilen mavisinin sentetik olması ve kompleks organik aromatik yapısı nedeniyle alıcı ortamdan uzaklaştırılması zordur. Metilen mavisinin atık sulardan giderimi ile ilgili farklı yöntemler mevcut olup en ekonomik ve verimli giderim adsorpsiyon yöntemi ile olmaktadır [135].

Çizelge 6.1. Metilen Mavisinin Özellikleri [136]

Kullanılan Adı	Metilen Mavis
Bilinen Diğer İsmi	Swiss Blue
C.I Numarası	52015
C.I Adı	Bazik Mavi 9, Solvent Mavi 8
Sınıf	Tiyazin
İyonizasyon	Bazik
Empirik Formülü	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S

Çalışmaların son aşamasında fiziksel ve kimyasal aktivasyonla üretilmiş aktif karbonlar ve 550°C ve 750°C sıcaklığında 550°C/dk ısıtma hızında üretilen char ürünlerinin sulardan metilen mavisi giderim kapasiteleri adsorpsiyon yöntemi ile araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle 300 ppm metilen mavisi çözeltisi hazırlanmış ve 4 adet erlene her bir erlen için 0,2 g adsorban üzerine 200 ml 300 ppm metilen mavisi çözeltisi eklenmiştir. Erlenler çalkalayıcıya yerleştirilerek 20 saat boyunca 70 rpm hızında çalkalanmış ve 20 saat sonrasında 10 ml alınarak 2000 rpm’deki santrifüj cihazında 5 dk daha santrifüjlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Hach DR 6000 UV cihazı

yardımıyla analiz edilerek sonuçlar yorumlanmıştır. Şekil 6.4'te metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarına ait laboratuvar görselleri görülmektedir.



Şekil 6.4. Metilen mavisi adsorbsiyonu deney görselleri

6.1.15 Piroliz ürünlerinin karakterizasyonu

Piroliz sonrası elde edilen sıvı, katı ürünlerin ve aktif karbonların karakterizasyonlarının belirlenebilmesi amacıyla çeşitli yöntemler gerçekleştirilmiştir.

6.1.15.1 Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla FTIR ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin içerdikleri bileşenlerin belirlenmesi amacıyla GC-MS analizi yapılmıştır. Deneyde kullanılan cihaz Agilent 7890 GC/5975 MS cihazı olup cihaz içerisinde 0,25 μ incelikte, 30 m uzunlukta ve 0,25 mm kalınlıkta kapiler %5 phenyl-methyl polysiloxane (HP-5) kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum gazı kullanılmakta olup bu gazın akış hızı ise 1,2 ml/dk olarak belirlenmiştir. GC-MS cihazı başlangıç fırın sıcaklığı olarak 45°C seçilmiş olup örnek 2 dk bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha sonrasında 45°C'den 290°C'ye kadar 5°C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. 290°C'ye ulaşıldığında bu sıcaklık değerinde 10 dk daha beklemesi sağlanmış ve analiz sonlandırılmıştır. GC-MS analizi sırasında cihazdan elde edilen kromatografik pik değerleri WILEY kütle spektra veri kütüphanesindeki verilerle kıyaslanmış ve piklerin alıkonma zamanı ve isim bilgilerine ulaşılmıştır. Pik yüzdeleri ise TIC (toplam iyon kromatogram) pik alanlarından belirlenmiştir.

Piroliz sıvı ürünlerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenebilmesi amacıyla ise örnekler FTIR analizi uygulanmıştır. Analiz için Eskişehir Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda bulunan Nicolet IS10 FTIR Spektrometre cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla elde edilen bio-oil örneğinden bir miktar alınarak FTIR cihazının cam lamelleri arasına yerleştirilmiş ve iki cam lamel arasında numune sıkıştırılıp homojen dağılması sağlanmıştır. Hazırlanan cam lamel FTIR analiz cihazına yerleştirilerek ışın yönlendirilmesi sonrası elde edilen kromatogram ile bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.1.15.2 Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların karakterizasyonu

Piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin (char) ve aktif karbonların karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla SEM, BET ve FTIR analizleri yapılmıştır. Piroliz katı ürünlerinin ve aktif karbonların SEM analizi yüzeydeki gözenek yapılarının incelenmesi amacı ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Araştırma Enstitüsü'nde bulunan Zeiss Supra 40 VP model cihaz kullanılmıştır. Numuneler Quorum marka kaplama cihazında altın paladyum kaplama yapılarak analize hazır hale getirilmiştir. BET analizi için Quantochrome Nova Touch cihazı kullanılmıştır. Analiz için gerekli sıvı azot ise Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM)'da yer alan sıvı azot üretim ünitesinden tedarik edilmiştir.

Piroliz sonrası elde edilen char ve aktif karbonlardan 0,2 g tartılarak analiz yapılacak BET hücresinin içerisine yerleştirilmiştir. Cihazın sol bölümünde yer alan ısıtma mantosuna yerleştirilen char ve aktif karbon numune örnekleri 10°C/dk ısıtma hızında ve 300°C 'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir. Sistemde sürükleyici gaz olarak yüksek saflıkta azot gazı kullanılmış olup vakum pompası da degas işlemi sırasında sürekli açık kalıp numunelerin gözeneklerinde yer alan kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlamıştır. 6 saat sonrasında degas işlemi sonlandırılarak BET analiz cihazının soğuması sağlanmıştır. Soğuma gerçekleştirildikten sonra hücreler yeniden tartılarak aradaki kütle farkından numunelerin içerdikleri kirlilik miktarları belirlenmiştir.

Aynı hücreler BET analiz cihazının sağ bölümüne yerleştirilerek -196°C'deki sıvı azot tankına daldırılmış, deney süresince belirlenen 80 nokta aralığında gözenek yapısı analiz edilmiştir. Deney sonrası elde edilen grafikler Quantochrome Nova Touch program yazılımı ile hesaplanmıştır. Deney sonrasında numunenin gözenek yapısı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri elde edilmiştir.

Char ve aktif karbonların ATR analizinin yapılması amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi'nde bulunan Thermo Scientific Nicolet IS10 cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesi cihazın 400-4000 cm⁻¹ arasındaki cihaz kalibrasyonu yapılmış ve ATR cihazının

cam bölmesinin tamamını kaplayacak şekilde elde edilen katı örnekten numune yerleştirilip cihazın aparatı yardımıyla cam bölme ile numune iyice sıkıştırılmıştır. Deney hem örnek olmadan hem de örnek ile analiz edilerek olası kirliliklerin pikte görüntülenmesi engellenmeye çalışılmıştır. Cihaz elde ettiği sonuçları belirli dalga boylarındaki pikler halinde iletmiştir.



7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde tez çalışması sırasında uygulanan deneysel yöntemlerden elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Hammaddeye uygulanan kısa analiz (nem, kül, uçucu madde, yığın yoğunluk, sabit karbon) ve bileşen analizi (ekstraktif, hemiselüloz, selüloz, lignin miktar tayini), hızlı ve yavaş piroliz yöntemi ile elde edilen ürün verimleri ve karakterizasyon sonuçları sunulmuştur.

7.1 Hammaddenin Kısa ve Bileşen Analiz Sonuçları

Süpürge otu tohumunun kısa ve bileşen analiz sonuçları Çizelge 7.1 ve 7.2’de sunulmuştur. Ayrıca süpürge otu tohumuna uygulanan yığın yoğunluk değeri 0,69 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.1. Süpürge otu tohumu kısa analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	3,20
Kül	1,92
Uçucu Madde	78,25
Sabit Karbon	16,63

Çizelge 7.2. Süpürge otu tohumu bileşen analiz sonuçları

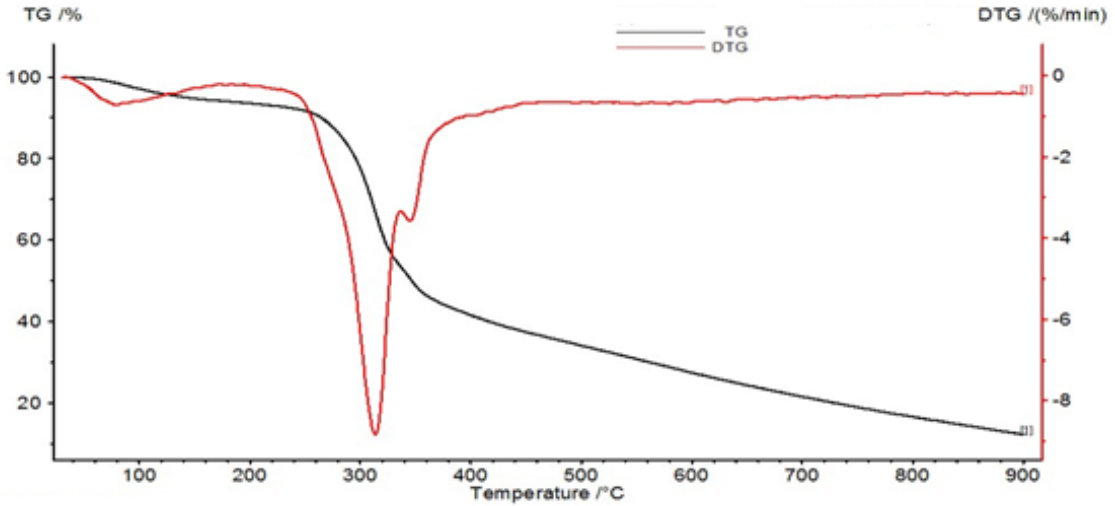
Bileşen Analizi	(% Ağırlıkça)
Ekstraktif Madde	9,31
Hemiselüloz	19,98
Selüloz	25,56
Lignin	45,15

Biyokütlede ilk bozunmaya başlayan bileşen hemiselülozdur. Daha sonra sıcaklığın artması ile selüloz bozunmaya başlar. Süpürge otu tohumunda selüloz yüzdesi %25,56’dır. Bozunma aralığı en geniş olan ve yüksek sıcaklıklara kadar bozunması devam eden ise lignindir. Deneysel çalışmalarda kullandığımız hammaddemiz önemli miktarda lignin içermektedir (%45,15).

7.2 Hammaddenin Termal Analizi

Biyokütlenin termal davranış özelliklerini inceleyebilmek amacıyla TG ve DTG (Şekil 7.1) analizleri gerçekleştirilmiştir. Biyokütlerde sıcaklığa bağlı değişen kütle kayıpları bu analizler yardımıyla incelenebilir.

Çoğu hammadde analizlerinde görüldüğü gibi süpürge otu tohumunun termal bozunması da değişik bölgelere ayrılabilir. Biyokütle örneğinin bozunması selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerine göre incelenebilir. TG ve DTG grafikleri incelendiğinde 79,3°C’de görülen pik, suyun biyokütleden uzaklaşmaya başladığını göstermektedir. Suyun buharlaşması 175°C’ye kadar devam etmiş ve %5,79 kütle kaybı olduğu görülmüştür. 271°C’de termal açıdan en az kararlılığa sahip hemiselülozun bozunması başlamış ve 313,6°C’ye kadar devam etmiştir. Maksimum termal bozunma 313,6°C’de gerçekleşmiştir. 313,6°C ile 344,9°C arasında selüloz bozunmuştur. Kütle kaybı bu sıcaklıklar arasında hemiselüloz ve selülozun bozunması ile maksimum olmuştur. Toplam kütle kaybı % 87,69’dur ve bozunma 900°C’ye kadar devam etmiştir.



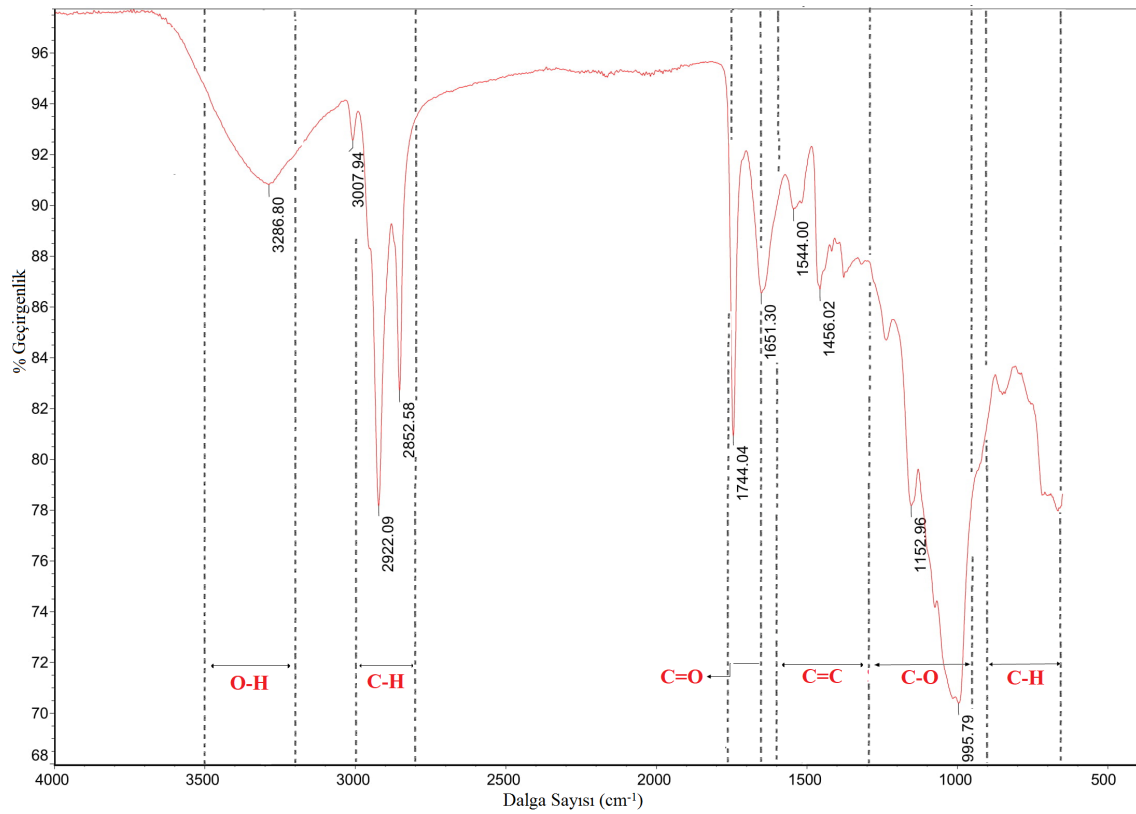
Şekil 7.1. Hammaddenin TG, DTG analizi

7.3 Hammaddenin FTIR Analizi

Süpürge otu tohumunun FTIR spektrumu Şekil 7.2’de görülmektedir. 3550-3200 cm^{-1} arasında görülen geniş pik O-H bağları ile bağlanan alkol, karboksilik asit ya da fenol türevi ürünlerin varlığını göstermektedir. 3000-2800 cm^{-1} arasında meydana gelen pikler ise asimetric C-H gerilim titreşimlerinden ve CH_2 gruplarının simetric C-H gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler alifatik yapıların varlığını göstermektedir.

1750-1640 cm^{-1} arasında meydana gelen piklerin güçlü C=O titreşimlerine bağlı aldehit, keton ve esterlerden kaynaklandığını göstermektedir. Yine bu pik aralığı karboksilik asitin C=O karbonil gerilimlerinde de yoğun şekilde görülmektedir. Pik değerlerinin 1600-1300 cm^{-1} arasındaki varlığı ise zayıf C=C titreşimlerinden meydana gelen alken ve aromatik yapıların varlığına; 995-985 cm^{-1} arasındaki piklerin güçlü C-O titreşimlerinden meydana gelen alken türevi ürünlerin varlığını göstermektedir.

Genel olarak FTIR pik değerleri incelendiğinde süpürge otu tohumunun yapısında alifatik, karboksilik asit, alkol, fenol, aldehit, keton, eter ve ester kaynaklı bileşenlerden meydana geldiği görülmekte olup bu durum aynı zamanda GC-MS sonuçlarından elde edilen veriler ile de uyum göstermektedir.



Şekil 7.2. Hammadde olarak kullanılan süpürge otu tohumunun FTIR analizi

7.4 Piroliz Ürün Verimleri

Hammaddenin değişik sıcaklık ve ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen ürünlerin verimleri Çizelge 7.3 ile 7.4 ve Şekil 7.3 ile 7.4'te verilmiştir.

Elde edilen veriler incelendiğinde piroliz sıcaklığının artmasının dönüşüm değerlerinde sürekli bir artışa neden olduğu görülmektedir. Yavaş piroliz yöntemi ile en

yüksek dönüşüm oranına %82 ile 750°C’de ulaşılmışken hızlı piroliz yönteminde dönüşüm 750°C’de % 86,59 olarak belirlenmiştir. Katı ürün verimi sıcaklığın artmasına bağlı olarak sürekli azalma eğilimi gösterir ve sıcaklığın en düşük olduğu 450°C’de yavaş piroliz için %28,19 ve hızlı piroliz için de %24,86 değeri ile en yüksek verimine ulaşır. Sıvı ürün verimi artan sıcaklığa bağlı olarak orta sıcaklık (550°C) değerine kadar artmış, sıcaklığın artmaya devam etmesi ile de azalışa geçmiştir. En yüksek sıvı ürün verimlerine 550°C’de yapılan piroliz deneylerinde ulaşılmıştır. Yavaş pirolizde en yüksek sıvı ürün verim değeri %29,11 olurken hızlı piroliz ile bu değer %34,13 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimleri sıcaklığın artmasına bağlı olarak sürekli artma eğilimi gösterirken su verimlerinin sıcaklık artışına çok bağlı değerlerde olmadığı görülmektedir.

Orta ve yüksek sıcaklıklarda char’da süregelen bozunmalar sıvı ve gaz ürün verimlerinin artışında da rol oynamaktadır. Isıtma hızı değiştirilerek yapılan deneylerde ise ısıtma hızının sıcaklık kadar önemli bir diğer parametre olduğu görülmektedir.

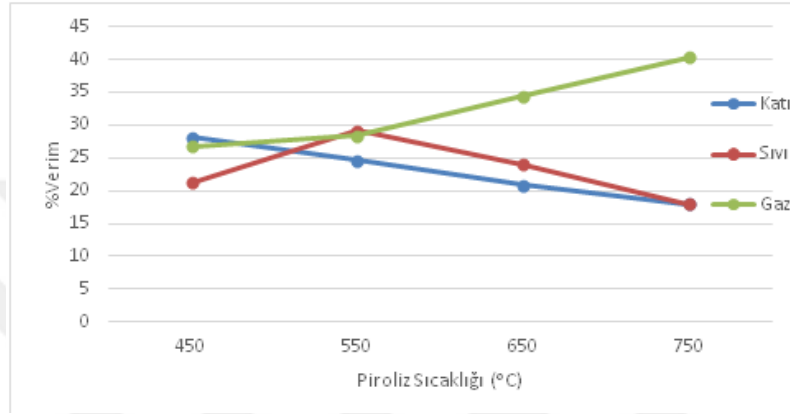
Veriler incelendiğinde sonuçlar göstermektedir ki piroliz sıcaklığının 450°C’den 750°C’ye ısıtılması sonucu char verimi azalmaktadır ve bu durum piroliz dönüşümünün arttığını gösterir. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak char veriminde azalmanın meydana gelmesinin birkaç nedeni bulunmaktadır. Piroliz sıcaklığı artarken char veriminin azalması süpürge otu tohumunun yüksek sıcaklıklarda birincil bozunmalarından kaynaklanabileceği gibi char kalıntısının sıcaklık artışı sonrası ikincil bozunmaları sonrası da verim azalmaktadır. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak sıvı ve gaz ürün verimleri ise artmaktadır. Sıcaklığın 400°C’nin altında olması piroliz işleminin tamamlanması için yeterli sıcaklık değeri olmayıp bu sıcaklık ve altındaki değerlerde gerçekleşen piroliz reaksiyonlarında sıvı ürün verimi düşük olmaktadır. Gaz ürün veriminin sürekli artışının meydana gelmesinde ise özellikle 600°C ve daha yüksek sıcaklıklarda piroliz buharlarının ikincil bozunmalarından kaynaklanmaktadır ve bu durum artan sıcaklıkla birlikte sürekli gaz veriminin artmasını sağlamaktadır [137].

Bununla birlikte sıcaklığın artması sonucu char’daki daha uçucu bileşenler char’dan ayrılır. Bu durum char’ın veriminin azalmasına neden olurken char içerisinde karbon miktarının da artmasını sağlar. Sıcaklığın char bileşiminde etkisi büyük olup yüksek sıcaklıklarda elde edilen char’ın hem toplam hem de sabit karbon içeriklerinin daha yüksek olduğu yapılan araştırmalarla belirlenmiştir. Alıkonma süresi de sıcaklık gibi bir diğer piroliz verimini etkileyen parametredir. Bekleme süresinin artması ürün dönüşümünü ve birincil ve sonrasında ikincil reaksiyonların gerçekleşme olasılığını arttırdığı için belirli sıcaklıklarda daha düşük char verimine neden olmaktadır [138].

Isıtma hızı da piroliz ürün veriminde etkili bir diğer parametredir. Düşük ısıtma hızında maksimum kütle kaybı değeri az olurken ısıtma hızının artmasına bağlı olarak maksimum kütle kaybı değeri artma eğilimi gösterir. Bu değişikliklerin meydana gelmesinin başlıca nedeni biyokütlenin heterojen yapıya sahip olması nedeniyledir.

Çizelge 7.3. 50° C/dk ısıtma hızı (yavaş piroliz) ve farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

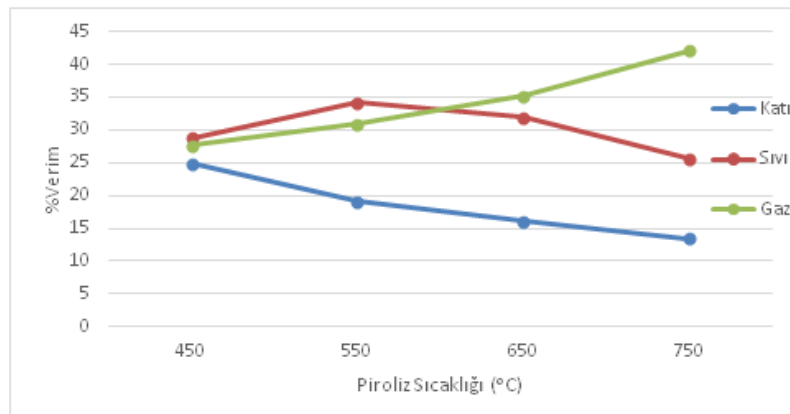
Piroliz Sıcaklığı (°C)	% Dönüşüm	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
450	71,81	28,19	21,26	26,79	23,76
550	75,32	24,68	29,11	28,45	17,76
650	79,19	20,81	24,03	34,45	20,71
750	82,00	18,00	18,00	40,29	23,71



Şekil 7.3. Hammaddenin 50° C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi

Çizelge 7.4. 550° C/dk ısıtma hızı (hızlı piroliz) ve farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz ürün verimleri

Piroliz Sıcaklığı (°C)	% Dönüşüm	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
450	75,14	24,86	28,73	27,65	18,76
550	80,84	19,16	34,13	30,95	15,76
650	83,89	16,11	31,89	35,24	16,76
750	86,59	13,41	25,67	42,10	18,82



Şekil 7.4. Hammaddenin 550° C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi

Isıtma hızının düşük olduğu değerlerde biyokütlenin içerisinde kütle ve ısı transferine karşı bir direnç bulunmaktadır. Isıtma hızının artması ile birlikte bu direnç aşılıp daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaşılması sağlanır. Aynı zamanda ısıtma hızı değeri piroliz sıcaklığının da belirlenmesinde bu nedenle önem arz etmektedir [139].

Isıtma hızının hızlı gerçekleşmesi katı malzemenin primer uçucu maddelere hızlı bir şekilde polimerize edilmesine yol açar ve bu durum char veriminin azalmasına neden olurken sıvı ürün veriminin artmasını sağlar. Düşük ısıtma hızlarında ise reaksiyonlar daha kararlı formdadır ve çok daha yavaş dönüşüm meydana gelir. Deneylerden elde ettiğimiz sonuçlar da bu durumu kanıtlar niteliktedir. 550°C sıcaklıkta gerçekleşen piroliz deneylerinde ısıtma hızının 50°C/dk olduğu koşulda maksimum sıvı ürün verimi %29,11 olarak belirlenmişken ısıtma hızının 550°C/dk olması ile birlikte maksimum sıvı ürün verimi de artarak %34,13 değerine ulaşmıştır [140].

7.5 Katalitik Piroliz Ürün Verimleri

Hammaddenin katalitik pirolizi deneyi gerçekleştirilerek katalizör kullanımının ürün verimlerine olan etkisi bu bölümde incelenmiştir. Bu amaçla Al-MCM-41 ve MCM-41 katalizörleri kullanılmış olup bu katalizörler Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Katalizörlerin genel özellikleri Çizelge 7.5'te belirtilmektedir.

Çizelge 7.5. MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörlerinin genel özellikleri [141]

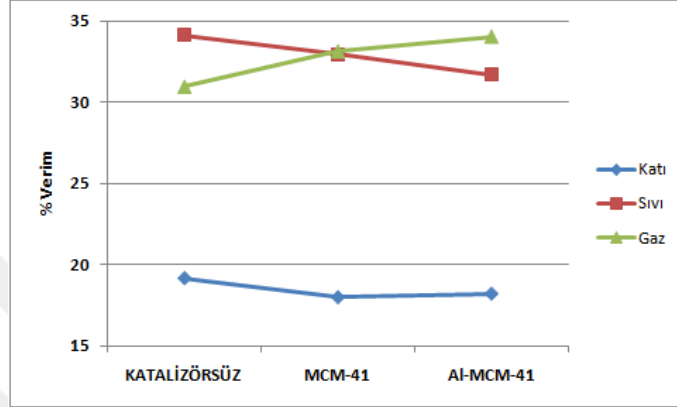
	Al (kütlece %)	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek boyutu (nm)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
MCM-41	-	1000	2,50	0,98
Al-MCM-41	3,00	970	2,75	1,00

Elde edilen verilere göre katalizör kullanımının gaz ürün verimini arttırdığı ve bununla birlikte sıvı ürün veriminde ise azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Al-MCM-41 katalizörü kullanılarak 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz deneyinde elde edilen en yüksek sıvı ürün verimi %31,69 olarak belirlenmiş iken yine aynı şartlarda ve aynı sıcaklık değerinde MCM-41 katalizörü kullanımı sonrası elde edilen sıvı ürün verimi %32,93 olarak belirlenmiştir. Katalizör kullanılmadan aynı sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün verim değeri ise %34,13 ile diğer iki değerden daha yüksek elde edilmiştir.

Katalizör kullanılarak ve katalizör kullanılmadan elde edilen verim değerleri ise Çizelge 7.6 ve Şekil 7.5'te kıyaslanmaktadır.

Çizelge 7.6. Hammaddenin katalizörlü ve katalizörsüz ortamda 550° C'de gerçekleştirilen ürün verimlerine etkisi

	% Dönüşüm	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
Katalizörsüz	78,84	19,16	34,13	30,95	15,76
MCM-41 Katalizörlü	81,00	18,00	32,93	33,13	15,94
Al-MCM-41 Katalizörlü	81,78	18,22	31,69	34,03	16,06



Şekil 7.5. Katalizör kullanımıyla elde edilen bileşenlerin piroliz ürün verimlerine etkisi

Literatür çalışmaları da bu durumu destekler niteliktedir. Deneylerde kullandığımız MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörleri orta derecede asiditeye sahip katalizörlerdir. Aho ve arkadaşları 450°C sıcaklık değerinde sabit yataklı reaktörde farklı yapılarıdaki asidik zeolit katalizörlerini kullanarak çam odununun pirolizini gerçekleştirdiklerinde asidik katalizör kullanımının sıvı ürün veriminde düşüşe neden olduğunu belirlemişlerdir [142]. Aynı şekilde, Özçifçi ve Özbay [143] Na_2CO_3 katalizörünü kullanarak sarıçam odun talaşının pirolizini gerçekleştirmişlerdir ve en yüksek sıvı ürün verimine %45,3 değeri ile 500°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri piroliz deneyinde ulaşmışlardır. Yapmış oldukları katalizörlü ve katalizörsüz deneylerde katalizör kullanımının gaz ürün verimini arttırırken sıvı ürün veriminde düşüşe neden olduğunu tespit etmişlerdir.

Katalizör kullanımının katı ürün verimlerinde de düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. Al-MCM-41 katalizörü kullanılarak 550°C'de gerçekleştirilen piroliz deneyinde katı ürün verimi %18,22 iken aynı şartlarda ve aynı sıcaklık değerinde MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen katı ürün verimi %18,00'dır. Katı ürün verimi katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde ise %19,16 olarak belirlenmiştir.

Literatürde benzer bir çalışma Zhong ve Wei tarafından gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak K_2CO_3 kullandıkları piroliz deneylerinde çalışma sıcaklıklarını 280°C, 320°C ve 340°C olarak belirlemişler ve dört çeşit odunun piroliz deneyini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri tüm sonuçlarda aynı sıcaklıkta katalizörlü ve

katalizörsüz olarak çalıştıkları deneylerde katalizör kullanımının katı verimini önemli ölçüde düşürdüğünü gözlemlemişlerdir [144].

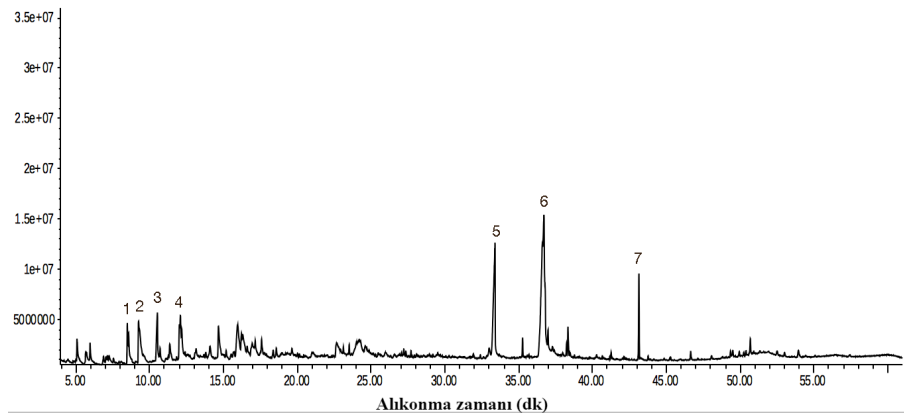
Katalitik piroliz, enerji eldesinde biyokütlenin doğrudan termokimyasal sıvılaştırılması amacıyla kullanımı durumunda yüksek potansiyeli olan bir piroliz yöntemidir. Kullanılan katalizörün özelliği, biyokütle besleme stoğu bileşimi, katalizör tipi ve sıcaklık gibi parametreler ürün verimlerinde değişikliğe yol açmaktadır [145].

Katalitik piroliz genellikle 400-650°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir ve biyokütle ile katalizör arasında 0,5-0,01 kütle oranı tercih edilir. Katalitik piroliz sonrası elde edilen bio-oil verimi %19-45 arasında değişmektedir. Katalizör kullanılarak bio-oil içerisindeki oksijenli bileşiklerin bir dizi reaksiyon sonrası aromatik hidrokarbonlara dönüşümü gerçekleşmektedir ve bu sırada dekarboksilasyon, dehidrasyon, izomerizasyon gibi çok çeşitli dönüşüm süreçleri etkili olmaktadır. Biyokütlenin katalitik pirolizinde termal dönüşüm reaksiyonu ürünleri, piroliz buharlarının bileşimini değiştirmek ve ayrıca bio-oil fraksiyonunu yükseltmek için bir katalizörle temas ettirilir. Bu durum bio-oil içerisinde oksijen içeriğini azaltır ve sıvı ürünlerdeki katma değerli kimyasalların oranının artmasını sağlar. Ayrıca katalizörler bio-oil içerisindeki azot miktarının da azaltılmasına yardımcı olurlar [146].

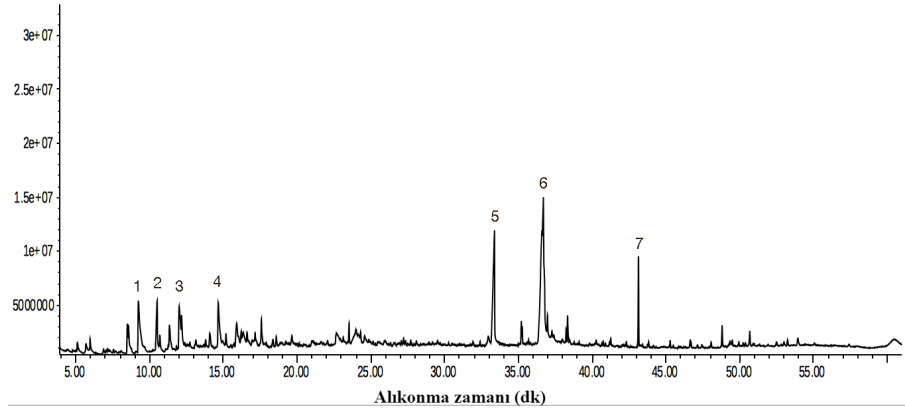
Katalizör kullanımı ile sıvı ürünler kırılarak gaz ürünlere ya da daha düşük molekül ağırlıklı ürünlere dönüştüğünden sıvı ürün veriminde azalma gerçekleşmektedir.

7.5.1 Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS sonuçları

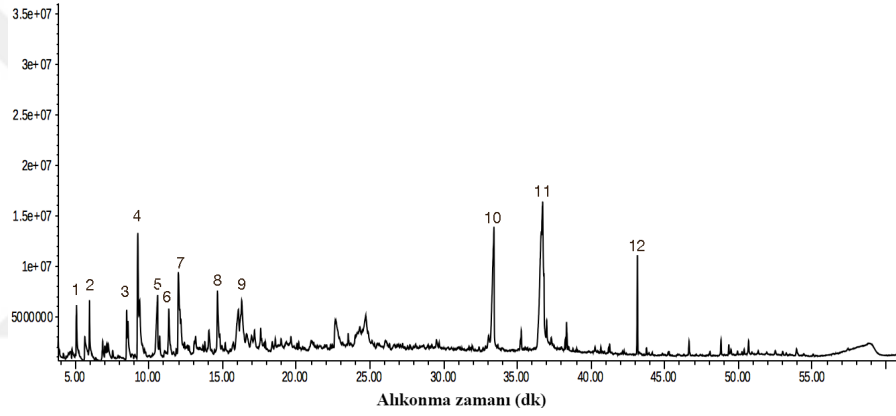
Hızlı piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yapılarını oluşturan bileşenlerin belirlenebilmesi amacıyla GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sırasıyla 450-550-650 ve 750°C sıcaklık; 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil ürünlerinin GC-MS kromatogramları Şekil 7.6-7.9 arasında verilmiştir. Sıvı ürünlerin içerdiği bileşenler, alıkonma zamanı ve % alan değerleri ise Çizelge 7.7’de verilmiştir.



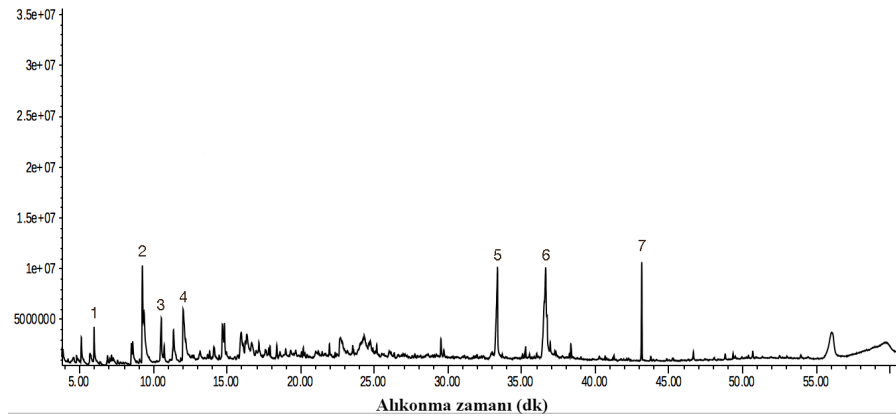
Şekil 7.6. 450°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı



Şekil 7.7. 550°C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı



Şekil 7.8. 650 °C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı



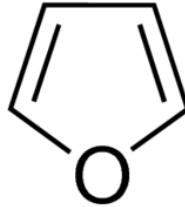
Şekil 7.9. 750°C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı

Çizelge 7.7. Farklı sıcaklıklarda 550° C/dk ısıtma hızında elde edilen piroliz sıvılarının GC-MS verileri

		% Alan ve Pik No.							
Alıkonma Zamanı	Bileşen Adı	450°C		550°C		650°C		750°C	
5,09	2-Furancarboxaldehyde					2,75	(1)		
5,97	2-Propanone, 1-(acetyloxy)					2,17	(2)	3,9	(1)
8,49	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl	1,25	(1)			0,83	(3)		
9,37	Phenol	1,45	(2)	10,16	(1)	14,61	(4)	28,91	(2)
10,59	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-m	6,67	(3)	5,85	(2)	5,16	(5)	7,63	(3)
11,34	Phenol, 2-methyl					3,8	(6)		
12,09	Phenol, 4-methyl	2,67	(4)	4,46	(3)	5,79	(7)	9,7	(4)
14,65	Phenol, 4-ethyl			7,28	(4)	3,05	(8)		
16,29	1,2-Benzenediol					12,93	(9)		
33,40	Hexadecanoic acid	24,2	(5)	19,87	(5)	13,95	(10)	22,11	(5)
36,72	9-Octadecenoic acid	55,21	(6)	46,48	(6)	30,86	(11)	16,77	(6)
43,14	1,2-Benzenedicarboxylic acid	6,64	(7)	5,92	(7)	4,11	(12)	10,99	(7)

Süpürge otu tohumunun hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünleri genel olarak furan bileşikleri, ketonlar, fenol, alkil fenol ve yağ asitleri olarak sınıflandırabiliriz.

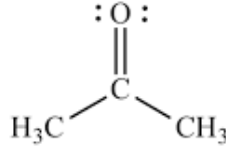
Furan verimleri incelendiğinde 550°C’de ve 750°C’de bu bileşene rastlanmamışken 450°C’de %1,25 ve 650°C’de ise %3,58 değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Maksimum furan verimine 650°C’de rastlanmıştır. Furan önemli bir bileşen olup reçinelerin, kimyasal tarım maddelerinin ve ilaçların üretiminde kullanılmaktadır. Furan ve furan türevleri aynı zamanda ısıtma işlem görmüş gıdalar başta olmak üzere kahve, meyve suları, hazır çorbalar, konserve gıdalar ve bebek mamalarında da sıklıkla kullanılmaktadır. Sıvı üründe rastlanılan furan bileşikleri; 2-Furancarboxaldehyde ve 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl bileşiklerinden oluşmaktadır. Furan heterosiklik aromatik organik bir bileşik olup renksiz, uçucu ve aynı zamanda yanıcı özelliklerdedir. Kaynama noktası 31,4°C olup sigara dumanında bulunmaktadır [147]. Şekil 7.10’da furan bileşiğinin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 7.10. Furan bileşiği

Keton verimleri incelendiğinde 450-550-650-750°C değerleri için sırasıyla %6,67; %5,85; %7,33 ve % 11,53 verim değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar ketonların yüksek

sıcaklık değerlerinde biraz daha yüksek verimle elde edildiğini göstermektedir. Ketonlar yapısal olarak aldehitlere benzer özelliklerde ve ayrıca bir karbonil grubuna sahip bileşenlerdir. Merkezde bulunan karbon atomuna çift bağ ile bağlanan bir oksijen ($C=O$) ve yine aynı karbona bağlanmış iki karbon atomundan oluşur. Keton bileşiğinin molekül formülü Şekil 7.11’de görülmektedir.



Şekil 7.11. Keton bileşiği

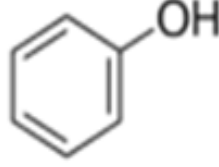
Keton bileşikleri önemli fizyolojik özelliklere sahiptir. Doğal ve sentetik steroid hormonları başta olmak üzere çeşitli şekerlerin ve tıbbi kullanım için gerekli bileşiklerde de yer almaktadırlar. Endüstride üretim miktarları çok az olup daha çok çeşitli yöntemlerle sentezlenerek kullanılırlar ve yüksek stabilite ve reaktivite nedeniyle de ideal kimyasal ara ürün görevi görmektedirler. Karmaşık molekül yapısına sahip bir çok organik bileşik, yapı taşı olarak ketonlar kullanılarak sentezlenir. Ketonlar çoğunlukla patlayıcı madde, cila, boya ve tekstil üretim tesislerinde çözücü madde olarak kullanılmaktadır ve en önemli keton olarak karşımıza aseton çıkmaktadır. Aseton suda tüm oranlarda çözünbilme özelliğine sahip olması ve çoğu organik bileşiği de çözmesi nedeniyle başta boya, vernik, reçine ve oje sökücü sektörlerinde sıklıkla kullanılmaktadır [148]. Ketonlar bio-oil içerisinde 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methoxy ve 2-Propanone, 1- acetyloxy bileşenleri olarak saptanmıştır.

Bio-oil içerisindeki fenol veriminin sıcaklıkla sürekli arttığı görülmektedir. 450-550-650-750°C sıcaklıklarında elde edilen fenol verimi sırasıyla %1,45; %10,16; %14,61 ve %28,91 değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Fenoller aromatik bileşiklerin en önemli gruplarıdır. Bir mikrop öldürücü ve dezenfektan olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Fenolik bileşikler bazen yüzeysel doğal sularda ve endüstriyel kaynaklarda bulunur. Su ortamındaki fenoller doğal madde bozulmasından, endüstriyel faaliyetlerden ve tarımsal uygulamalardan kaynaklanabilir. Klorlu fenoller düşük konsantrasyonda bile insanlar için hayati tehlike arz etmektedir [149].

Fenol ve türevleri, orijinal kaynakları ve uygulama sektörleriyle bağlantılı olarak bazı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Standart sıcaklık ve basınçta fenol ve türevleri kristalli bir katı yapıya sahip aromatik organik bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerin ana üyesi ilk önce kömür katranından ekstre edilerek Alman kimyager Runge tarafından tanıtılmıştır. Bununla birlikte, fenolik bileşikler artık büyük ölçüde petrol endüstrisi, ilaç ve kömür işleme tesisleri tarafından üretilmektedir. Fenolik bileşiklerin çoğu, suda

sınırlı çözünürlüğe sahip zayıf asitliğe sahiptir, ancak benzen, eter ve etanol gibi organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir [150].

Fenol bileşiğinin kimyasal yapısı Şekil 7.12’de görülmektedir.

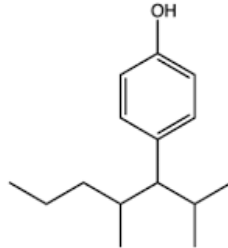


Şekil 7.12. Fenol bileşiği

Alkil fenol bileşikleri ise orta ve yüksek sıcaklıklarda maksimize edilmiştir. 450-550-650-750°C değerlerinde elde edilen alkil fenol değerleri sırasıyla %2,67; %11,74; %12,64 ve %9,7 olarak elde edilmiştir.

Alkil fenoller, çamaşır ve bulaşık deterjanları, emülgatörler ve çözüldürücülerin üretiminde kullanılan organik endüstriyel kimyasallar olup ayrıca kişisel bakım ürünlerinde, özellikle saç ürünlerinde, çeşitli laboratuvar deterjanları ve bazı pestisitlerin formülasyonlarında da bulunurlar [151].

Genel olarak, alkil fenoller, bir fenole bağlı bir veya daha fazla alkil zincirinden oluşan kimyasal bileşiklerdir. Fenole bağlı aromatik bir halka ve bir hidroksil grubundan oluşurlar. Deneylerimizde karşımıza çıkan alkil fenol türleri Phenol, 2-methyl; Phenol, 4-methyl; Phenol, 4-ethyl olup alkil fenollerin molekül formülü Şekil 7.13’te görülmektedir [152].

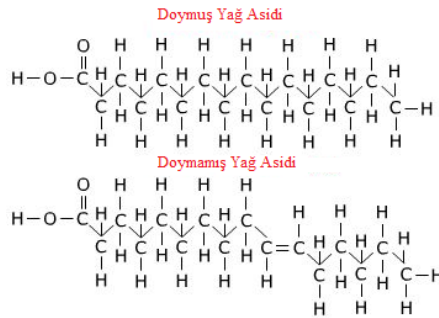


Şekil 7.13. Alkil fenol bileşiği

Yağ asitleri sıcaklığın artmasına bağlı olarak azalma eğilimi göstermektedir. 450-550-650-750°C’de elde edilen yağ asidi verimlerinin sırasıyla %79,43; %66,35; %44,81 ve % 38,88 olduğu görülmektedir.

Yağ asitlerinin iki ayrı biyolojik rolü vardır. Bir yandan enerji bakımından zengin moleküllerdir, diğer yandan bakteri ve ökaryotik hücrelerin zarlarının yapısal bileşenleri olarak önemli bir rol oynarlar. En aza indirgenmiş karbon şekli olarak, doymuş yağ asitleri yüksek enerjili moleküllerdir, ancak minimum bozulma ile uzun süre depolanmaları için yeterince kararlıdır.

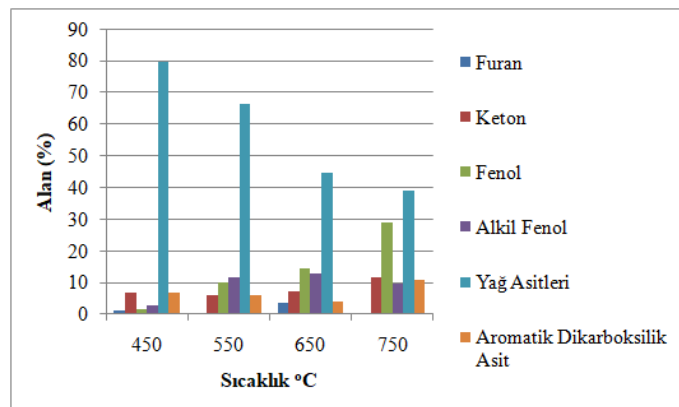
Şekil 7.14. *Doymuş ve doymamış yağ asitlerinin açık formülü*



Çizelge 7.8’de hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen bileşenlerin sıcaklığa bağlı % verimleri; Şekil 7.15’te de bu bileşenlerin sıcaklığa bağlı % alan değerleri görülmektedir.

Çizelge 7.8. *Süpürge otu tohumundan hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen bio-oil’in bileşenlerinin sıcaklığa bağlı değişimi*

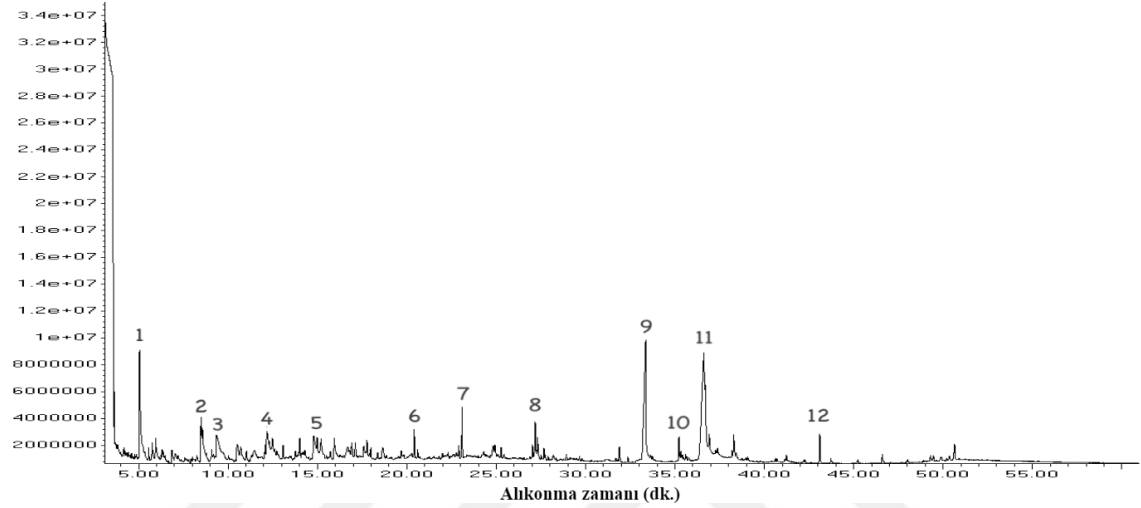
°C	Furan Bileşikleri	Ketonlar	Fenol	Alkil Fenol	Yağ Asitleri	Aromatik Dikarboksilik Asit
450	1,25	6,67	1,45	2,67	79,43	6,64
550	-	5,85	10,16	11,74	66,35	5,92
650	3,58	7,33	14,61	12,64	44,81	4,11
750	-	11,53	28,91	9,7	38,88	10,99



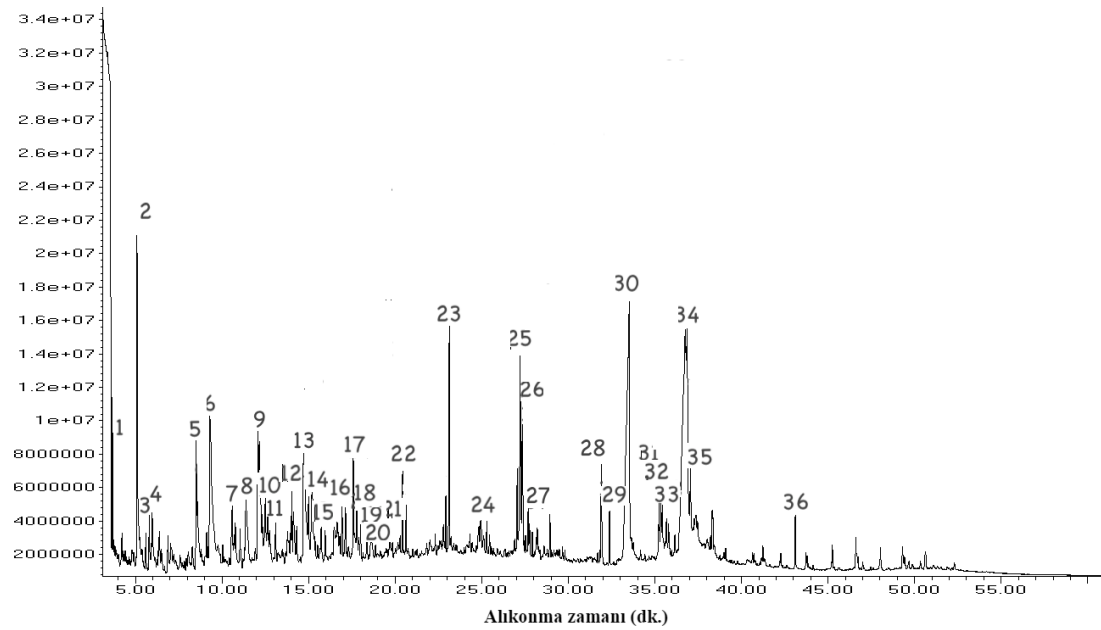
74

7.5.2 MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörleri kullanılarak elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS sonuçları

Süpürge otu tohumunun pirolizi ile elde edilen bio-oil'in içermiş olduğu bileşenlerin iyileştirilmesi amacı ile MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörleri kullanılarak verime olan etkileri incelenmiştir. Şekil 7.16 ve Şekil 7.17 katalizör kullanımına bağlı elde edilen bio-oil GC-MS grafiklerini göstermekte olup Çizelge 7.9'da ise bileşenlerin karşılaştırmalı analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.16. 550° C sıcaklık ve 300° C/dk ısıtma hızında MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS grafiği

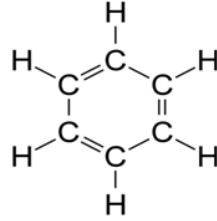


Şekil 7.17. 550° C sıcaklık ve 300° C/dk ısıtma hızında Al-MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS grafiği

Çizelge 7.9. 550° C sıcaklıkta elde edilen katalizörsüz ve katalizörlü piroliz sıvılarının GC-MS verileri

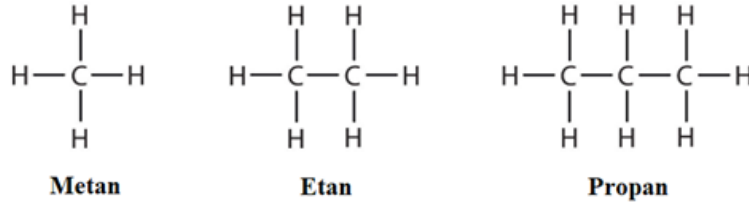
		% Alan ve Pik No					
Ahlıkonma Zamanı	Bileşen Adı	Katalizörsüz		MCM-41		Al-MCM-41	
3,67	Toluene					1,08	(1)
5,08	2-Furancarboxaldehyde			10,98	(1)	5,32	(2)
5,80	Ethyl Benzene					0,54	(3)
5,98	Benzene, 1-2 dimethyl					0,76	(4)
8,59	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-			8,66	(2)	3,65	(5)
9,35	Phenol	10,16	(1)	9,35	(3)	7,03	(6)
10,59	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-m	5,85	(2)			1,22	(7)
11,38	Phenol, 2-methyl-					2,62	(8)
12,09	Phenol, 4-methyl-	4,46	(3)			2,71	(9)
12,19	Phenol, 3-methyl-			2,85	(4)	2,50	(10)
12,50	Undecane					0,76	(11)
14,03	Phenol, 2,3-dimethyl					0,81	(12)
14,79	Phenol, 4-ethyl-	7,28	(4)	3,33	(5)	5,21	(13)
15,00	1-Dodecene					1,05	(14)
15,23	Dodecane					1,59	(15)
16,93	1-H-Indene, 1,3-dimethyl					0,87	(16)
17,58	Benzeneethanol, 2-methoxy-					1,82	(17)
17,79	1-Tridecene					1,08	(18)
18,00	Tridecane					0,70	(19)
18,60	2-Methoxy-4-vinylphenol					1,15	(20)
19,70	Benzene, heptyl-					0,70	(21)
20,41	1-Tetradecene			1,83	(6)		
20,63	Tetradecane					1,67	(22)
22,93	1-Pentadecene					0,73	(23)
23,13	pentadecane			3,71	(7)	3,31	(24)
27,05	1-Heptadecene					1,14	(25)
27,19	Heptadecane			2,74	(8)		
27,35	8-Heptadecene					6,03	(26)
27,69	Heptadecane					1,15	(27)
31,91	Nonadecane					1,54	(28)
32,38	Methyl palmitate					0,68	(29)
33,53	n-Hexadecanoic acid	19,87	(5)	25,25	(9)	14,35	(30)
35,23	1-Heneicosene			1,61	(10)	1,05	(31)
35,35	Heneicosane					1,04	(32)
35,43	Naphthalene, 6-fluoro-1,2,3,4-tetr					0,83	(33)
36,86	9-Octadecenoic acid	46,48	(6)	35,84	(11)	20,64	(34)
37,06	Octadecanoic acid					1,22	(35)
43,15	1,2-Benzenedicarboxylic acid	5,92	(8)	2,33	(12)	0,72	(36)

Benzen, en yaygın kullanılan organik bileşiklerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Aromatik yapısı nedeniyle son derece kararlı bir yapıya sahip benzen suda az çözünme özelliğine sahiptir ve yanıcıdır. Oda sıcaklığında benzen renksiz bir sıvı görünümünde olup aynı zamanda hafif tatlı bir kokuya sahiptir. Benzen şu an hem doğal kaynaklardan hem de sanayi ortamında üretimi gerçekleştirilebilen önemli bir bileşiktir [154]. Benzenin molekül formülü Şekil 7.18’de görülmektedir.



Şekil 7.18. Benzen bileşiğinin açık formülü

Alkanlar doğal olarak ham petrolden çıkmakta olup petrol ve türevi birçok yakıt ve çözücü bileşenin de ana kaynağı olarak yer almaktadır. Genel formülleri C_nH_{2n+2} olan alkanlar C-C ve C-H bağlanmaları ile karakterize edilmektedirler. Tek bağ yapısına sahip olmalarından dolayı alkanlar karbon atomlarının sayısına bağlı olarak maksimum hidrojen atomunu içermektedir ve bu nedenle doymuş yapıdadırlar[155]. Şekil 7.19’da bazı alkan bileşiklerinin açık formülü görülmektedir.



Şekil 7.19. Bazı alkan bileşiklerinin açık formülü

Katalizör kullanımı sonrası bio-oil bileşen içeriklerinde değişimler meydana gelmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz deneyinde elde edilen yağ asitlerinin verim değeri %66,33 olarak belirlenmişken bu değer MCM-41 katalizör kullanımı ile %61,09 ve Al-MCM-41 katalizörü kullanımı ile de %36,21 olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi katalizör kullanımı sonrası yağ asitlerinin miktarı önemli ölçüde azalmıştır. Alifatik bileşikler (alkan ve alken) başlıca doymuş ve doymamış yağ asitlerinin depolimerizasyonundan meydana gelmektedirler. GC-MS deneyleri sonrası katalizör kullanımına bağlı olarak elde edilen ‘Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Heptadecane, Nonadecane, Heneicosane’ gibi

bileşikler değerli bileşikler olup bunlar sıvı ürünün yakıt olarak değerlendirilme potansiyelini göstermektedir. Alifatik bileşikler MCM-41 katalizörü kullanımı ile %9,89 verim ile elde edilmişken bu değer Al-MCM-41 katalizörü kullanıldığında %24,66 değerine ulaşmaktadır.

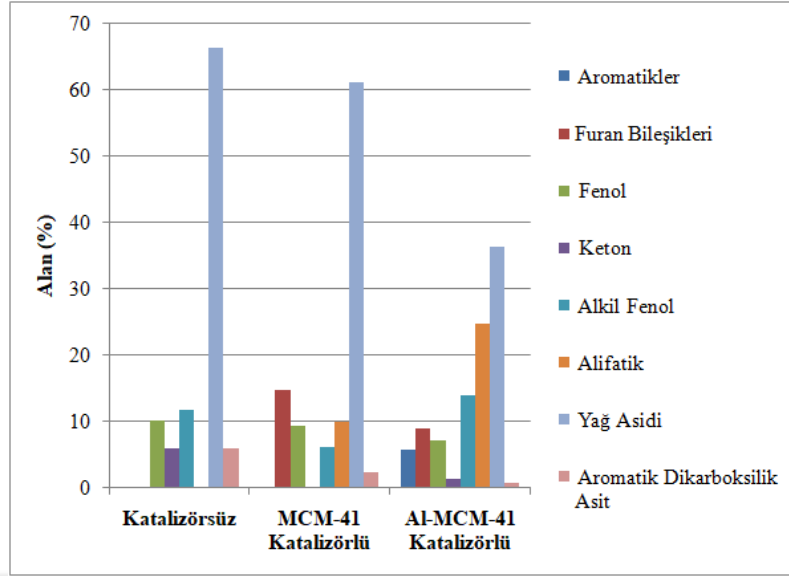
Katalizör kullanımının pirolize bir diğer olumlu etkisi ise oksijenli bileşiklerin azalmasını sağlamasıdır. Oksijenli bileşikler bio-oil içerisinde çok çeşitli formda yer almakta olup başlıca karboksilik asitler, alkoller, ester, eter, aldehyt ve ketonlar olarak adlandırılabilirler. Elde edilen veriler incelendiğinde katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz deneyinde keton verimi %5,85 iken MCM-41 katalizörü kullanımı ile hiç keton bileşiğine rastlanmamış ve bu değer Al-MCM-41 katalizörü kullanıldığında ise %1,22 değerine düşmüştür. Aynı şekilde katalizörsüz piroliz sonrası aromatik dikarboksilik asit verim değeri % 5,92 değerinden MCM-41 katalizörü kullanımı sonrası %2,33 değerine; Al-MCM-41 katalizörü kullanımı sonrası ise %0,72 değerine kadar düşmüştür. Elde edilen sonuçlardan katalizör kullanımı ile birlikte oksijenli bileşiklerin içeriğinin azaldığı ve bunun alkil fenollerin verim değerini arttırdığı görülmektedir. Alkil fenoller deneylerde karşımıza ‘Phenol,2-methyl; Phenol,3-methyl; Phenol,4-methyl; Phenol,2,3-dimethyl ve Phenol, 4-ethyl’ olarak çıkmaktadır.

Katalizör kullanımı sonrası fenol değerinin de azalma gösterdiği belirlenmiştir. Katalizörsüz deneylerde elde edilen fenol verimi %10,16 iken bu değer MCM-41 katalizörü kullanıldığında %9,35 ve Al-MCM-41 katalizörü kullanımı sonrasında da %7,03 değerine düşmüştür. Katalizör kullanımının fenol veriminde düşüşe neden olmasının başlıca nedeni fenol bileşiğinin yapısındaki –OH’nın koparak aromatik bileşenlere dönüşümü sağlamasıdır. Aromatik bileşenler deneylerimizde karşımıza Toluene; Ethly Benzene; Benzene, 1-2 dimethyl; Benzeneethanol, 2-methoxy; Benzene, heptyl ve Naphthalene, 6-fluoro-1,2,3,4-tetr olarak çıkmaktadır.

Üretilen bio-oil geleneksel yakıtlara benzer özellikler göstermekte olup katalizör kullanımı sonrası C_{11} - C_{20} arası hidrokarbon eldesi gerçekleşmiştir. Bu durum elde edilen bileşenlerin geleneksel fosil yakıtlara yakın karbon içeriğine sahip olduğunu göstermektedir ve özellikleri iyileştirilerek ulaştırma yakıtına dönüştürülebileceği belirlenmiştir. Çizelge 7.10’da katalizör kullanımına bağlı bileşen verileri ve Şekil 7.20’de bileşen verilerinin % alan dağılımı görülmektedir.

Çizelge 7.10. Katalizör kullanımına bağlı bileşen verileri

%	Aromatikler	Furan Bileşikleri	Fenol	Keton	Alkil Fenol	% Alifatik	% Yağ Asidi	% Aromatik Dikarboksilik Asit
Katalizörsüz	-	-	10,16	5,85	11,74	-	66,33	5,92
MCM-41 Katalizörlü	-	14,64	9,35	-	6,18	9,89	61,09	2,33
Al-MCM-41 Katalizörlü	5,73	8,97	7,03	1,22	13,85	24,66	36,21	0,72



Şekil 7.20. Katalizör kullanımı ile elde edilen bileşenlerin % alan grafiği

Pirolizden elde edilen bio-oil bileşimi, petrolünkünden farklıdır ve yüksek oksijen ve su içeriğine sahiptir. Bio-oil, düşük termal ve kimyasal stabilite ve yüksek viskozite ile karşılaştırıldığında düşük ısıtma değerine sahiptir. Ayrıca fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında aşındırıcı özellik göstermektedir. Bio-oil'in, pH değeri 2-3 arasında olup bu değer yapısında olan yüksek miktarlarda organik asitlerden kaynaklanır. Bio-oil tipik olarak 400'den fazla farklı organik bileşik (ketonlar, aldehitler, alkol, esterler, eterler, şekerler, karboksilik asitler, fenoller ve furanlar gibi) içermektedir ve tüm bu bileşenler başlıca üç ana lignoselülozik bileşenin depolimerizasyonundan meydana gelmektedir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunmasına bağlı olarak meydana gelen bu bileşiklerin yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir ve bu noktada çok çeşitli katalizör kullanımı ile istenilen özellikleri sağlamak mümkün olmaktadır [156].

Önceki yıllarda, katalitik işlem, rafine petrol yakıtına benzer bir sıvı yakıt üretmek için birçok araştırmacının odağı olmuştur. Halen, biyokütle piroliz sıvılarının iyileştirilebilmesi için incelenen iki ana yöntem vardır. Hidrodeoksijenasyon (HDO) olarak adlandırılan bir teknik, yüksek basınç altında (çoğunlukla 30-140 bar basınç aralığında) veya hidrojen verici çözücülerin varlığında hidrojenle katalitik reaksiyonla elde edilir. Alternatif olarak, biyokütle piroliz buharlarının ve bio-oil'in özelliklerinin iyileştirilmesi, atmosferik basınç altında hidrojen tüketimi olmadan katı asit katalizörleri kullanılarak katalitik parçalama yoluyla gerçekleştirilebilir. Bio-il'in çok bileşenli yapısı, aldehit, keton, asit, alkol, fenol ve bunların karışımları gibi farklı bio-oil bileşiklerinin dönüşümlerini incelemek ve bunların dönüşümü için reaksiyon yolunu bulmak amacıyla çeşitli araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Gözenek büyüklüğü, asitlik ve mezoporozite gibi bazı katalizör özelliklerinin yanı sıra sıcaklık, alıkonma süresi ve katalizörün tepken maddelere oranı gibi operasyonel parametreler de ürün verim

etkisinde incelenmektedir. Bu nedenle, yüksek katma değerli kimyasalların verimini en üst düzeye çıkarmak ve istenmeyen bileşiklerin oluşumunu en aza indirmek için seçici katalizörler tasarlamak ve yükseltme işlemini optimize etmek gereklidir [156].

Olefinler ve aromatik bileşikler, biyokütle piroliz buharlarının katalitik parçalanması ile elde edilen ana ürünler arasındadır. Bu iki hidrokarbon grubu, petro-kimya endüstrisinin yapı taşlarıdır. Olefinlerin ve aromatiklerin geniş bir uygulama yelpazesi göz önüne alındığında, bio-oil geliştirmedeki üretimlerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi faydalı görünmektedir [156].

Aromatik hidrokarbonlar, yüksek oktan sayılarına sahip olduklarından ve benzinde oktan arttırıcı olarak kullanılabildiklerinden elde edilmek istenen bileşiklerin başında gelmektedirler. Ayrıca, aromatikler çok sayıda katma değerli kimyasalların ve polimerlerin üretimi için kullanılabilmektedirler. Bio-oil'in katalitik parçalanması için çeşitli mikro gözenekli zeolitler ve katalizörler sıklıkla kullanılmaktadır [156].

Başta MCM türevi katalizörler ile bio-oil verim iyileştirilmesi mümkün olmaktadır. MCM-41 malzemeleri yüksek yüzey alanlarına sahip olup ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), orta dereceli asiditededir. Fenoller, aromatikler ve sikloheksanlar vermek üzere hidrojene edilebilir. Yakıt uygulamaları için Al-MCM-41 katalizörü, asitleri bio-oil'den etkin bir şekilde uzaklaştırır ve sıklıkla kullanımı tercih edilir [157].

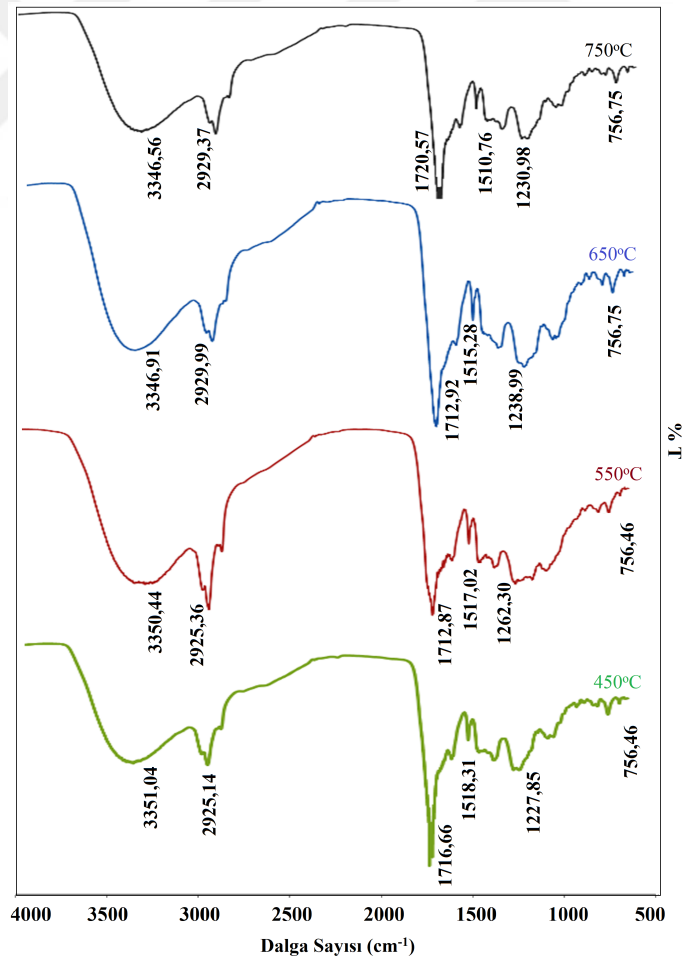
MCM-41 bir amorf silika matrisi içinden geçen, homojen mezoporların petek yapısına benzer bir yapısını içeren, sıralı bir gözenekli malzemedir. MCM-41'in altıgen düzenlenmiş üniform gözenek yapısı, geniş yüzey alanı ve dar gözenek boyutu dağılımı nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Boya moleküllerinin bu katalizöre dahil edilmesi organik-inorganik kompozit malzemelerin üretimini sağlamaktadır. Solüsyondaki boyalarla karşılaştırıldığında, bu işlevselleştirilmiş mezo gözenekli malzemeler, yüksek termal ve mekanik stabilite ve UV radyasyonuna karşı yüksek direnç gibi birçok avantaja sahiptir. Sonuç olarak, bu tür hibrit malzemeler optik sensörler, optik şalterler, lazerler ve ilaç dağıtımı üzerindeki potansiyel uygulamaları mümkün kılar [158].

Reaksiyon sonrası elde edilen verimler ve ürün özellikleri katalizörün türünden, katalizörün sahip olduğu asitlik değerinden etkilenmektedir. Genel olarak katalizörün sıvı ürün verimi C_5^+ katalizörün hidrojenasyon asitlik değerinin artmasına bağlı olarak artar ve bununla birlikte hafif oktan sayısı ($\text{C}_5\text{-C}_6$) azalma eğilimi göstermektedir. Aynı zamanda bu işlemin tersi de mümkün olabilmektedir. Katalizörün asitlik veya hidrojenasyon aktivite değeri piroliz sonrası elde edilen ürünlerde değişik verim değerlerine ve $\text{C}_5\text{-C}_6$ oktan verimlerine de değişik oranlarda yansımaktadır [159].

7.5.3 Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR analizi

Süpürge otu tohumunun 450-550-650 ve 750°C sıcaklıklarında 550°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen pirolizi sonrası elde edilen bio-oil FTIR spektrumu sonuçları

Çizelge 7.11’de görüntülenmektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde piroliz sonrası elde edilen bio-oil ürünlerin alifatik gruplardan, oksijenli fonksiyonlardan ve aromatik gruplar başta olmak üzere çeşitli fonksiyonel gruplardan oluştuğu görülmektedir. 3200 - 3600 cm^{-1} ’de belirlenen yayvan pikler fenollerin ve alkollerin O-H gerilim bantlarındaki titreşime bağlı olarak meydana gelmiştir. 2925 cm^{-1} ’de meydana gelen belirgin pikler ise C-H gerilim bandından kaynaklanmakta olup yapısında alkanlar ve alifatiklerin bulunduğunu göstermektedir. 1720-1716 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pik değerleri ise ketonlar, aldehytler ve karboksilik asitler gibi bileşenlerin varlığını göstermekte olup C =O grubu gerilim bandından kaynaklanmaktadır. 1200 cm^{-1} bant değerindeki veriler ise düzlem dışı C-O bükülme bandından kaynaklanmakta olup birincil, ikincil ve üçüncül alkol ve fenol türevi bileşenlerin varlığını ortaya koymaktadır. 756 cm^{-1} dalga sayısı değerinde elde edilen pik değerleri ise C-H gerilim bandından kaynaklanmakta olup aromatik bileşenlerin varlığını göstermektedir. Şekil 7.21’de farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvıların FTIR spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 7.21. Farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvıların FTIR analizi

Çizelge 7.11. Piroliz sıvı ürünlerinin FTIR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Atomik Yapı ve Gruplar	450°C	550°C	650°C	750°C
O-H Gerilim Bandı	3600-3300	Fenoller, Alkoller	3351	3350	3346	3346
C-H Gerilim Bandı	3000-2800	Alkanlar	2925	2925	2929	2929
C = O Gerilim Bandı	1750-1650	Ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler	1716	1712	1712	1720
C = C Gerilim Bandı	1630-1590	Alkenler	1518	1517	1515	1510
C-O Gerilim Bandı	1300-950	Birincil, ikincil ve üçüncül alkoller ve fenoller	1227	1262	1238	1230
C-H Gerilim Bandı	900-650	Aromatik Bileşenler	756	756	756	756

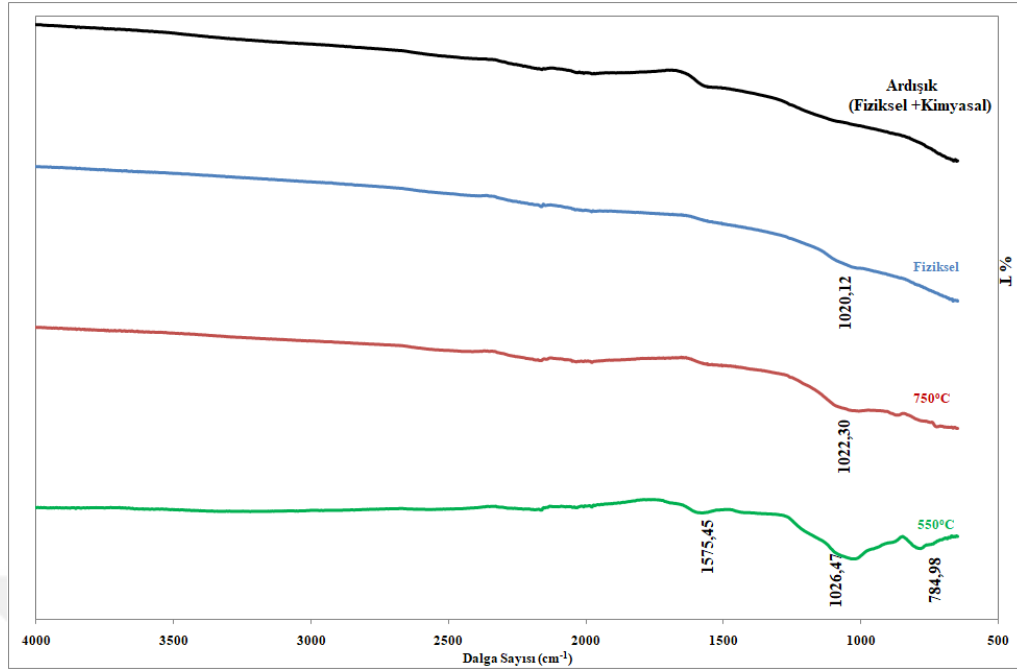
7.6 Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Hızlı ve yavaş piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin (char ve aktif karbon) karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla SEM, BET ve ATR analizleri yapılmıştır.

7.6.1 Piroliz katı ürünlerinin ATR analizleri

Süpürge otu tohumunun 550-750°C sıcaklıklarında 550°C/dk ısıtma hızı sonrası elde edilen char'lar ile fiziksel ve ardışık aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonların yapılarındaki bileşenlerin analiz edilebilmesi amacıyla ATR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 550°C'de elde edilen char ürününün yapısında 1575 cm⁻¹ değerinde elde edilen pikin C = C gerilim bandından kaynaklı alken türevi bileşenlerden meydana geldiği görülmektedir. Aynı zamanda 1026 cm⁻¹ dalga sayısında görülen pik C-O gerilim bandı kaynaklı birincil, ikincil ve üçüncül alkol ve fenol türevi bileşen varlıklarını gösterirken 784 cm⁻¹ dalga boyu değerindeki pik ise aromatik bileşiklerin C-H gerilim bandından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın 750°C değerine çıkmasına bağlı olarak çoğu bant aralığında elde edilen belirgin piklerin yok olduğu belirlenmiştir. Sadece 1022 cm⁻¹ civarında zayıf C-O gerilim bandı saptanmıştır. Fiziksel ve ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonlarda ise fonksiyonel gruplar giderek yok olmuş, karbonca zengin katı kalıntı kalmıştır. Bunun da nedeninin sıcaklığın artmasına bağlı olarak gerçekleşen ikincil reaksiyonlar sonrası hammaddenin bağ yapısındaki değişimlerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

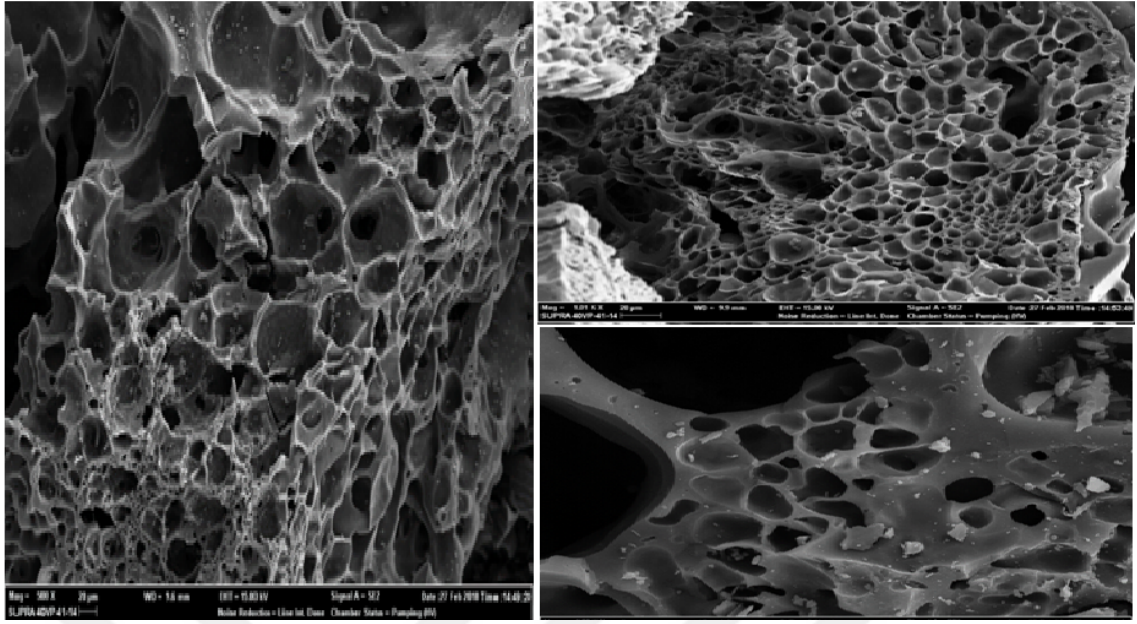
Şekil 7.32'de süpürge otu tohumunun 550-750°C sıcaklıklarında elde edilen char'lara ve fiziksel ve ardışık yöntemle elde edilen aktif karbonlara ait ATR spektrum değerleri görülmektedir.



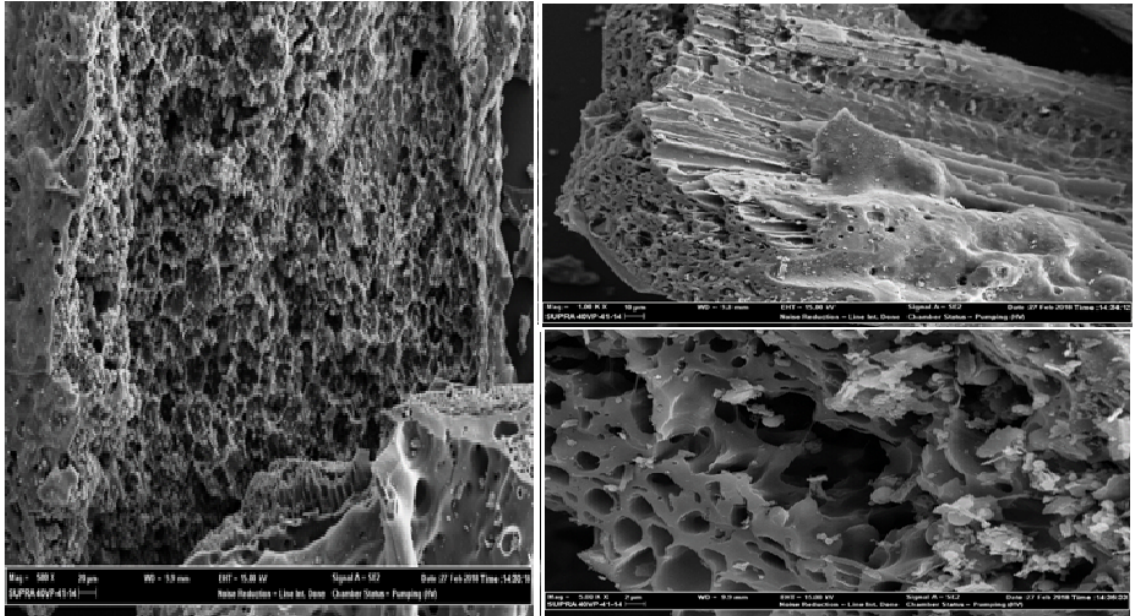
Şekil 7.22. Farklı sıcaklıklarda elde edilen char ve aktif karbonların ATR analizi

7.6.2 Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri

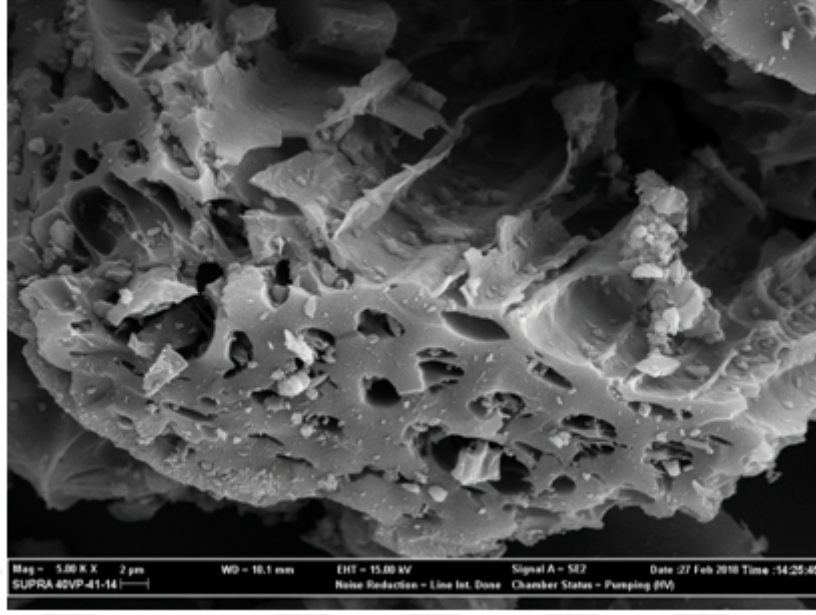
Deneysel çalışmaların bu aşamasında gözenek yapısı ile ilgili detaylı görüntü elde edebilmek amacıyla farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında elde edilen katı ürünlerin SEM analizleri yapılmıştır. Öncelikle sıcaklık olarak 550-750°C ve 550°C/dk ısıtma hızında elde edilen char örneklerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 7.23 ve Şekil 7.24'te verilmiştir. Yüzey morfolojilerindeki bu değişim sıcaklığın artması sonucu karbonizasyon işlemine bağlı olarak hammaddenin yapısında bulunan uçucuların hammaddeden ayrılması ile yapının daha gözenekli hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Aktif karbonların SEM görüntüsü ise Şekil 7.25 ve 7.26'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonun gözenek yapısının oldukça iyileştiği görülmektedir. Ardışık aktivasyon yönteminde kullanılan KOH kimyasal ajanı da gözeneklerin açılmasını sağlamış ve bu durum daha yüksek yüzey alanı elde edilmesini sağlamıştır. Char ve aktif karbonların gözenek yapıları incelendiğinde farklı boyutlara sahip bir dizi boşluklu ve gözenekli yapıdan oluştuğu görülmektedir. KOH kimyasal ajanının kullanımına bağlı olarak ve sıcaklığın 750°C'ye çıkması ile birlikte uçucuların uzaklaşması ve KOH kimyasal ajanının iç kısımlara kadar nüfus edebilmesi mümkün olmaktadır ve bunun sonucunda küçük ve büyük gözenek yapıları oluşabilmektedir. Bu yapılar da char'lara oranla çok daha yüksek yüzey alanı eldesine ve gözenek yapısında artışa neden olmaktadır. Elde edilen gözenek yapılarına bağlı olarak KOH kimyasal ajanını kullanmanın aktif karbonun mikro gözenek yapısını artırdığı tespit edilmiştir.



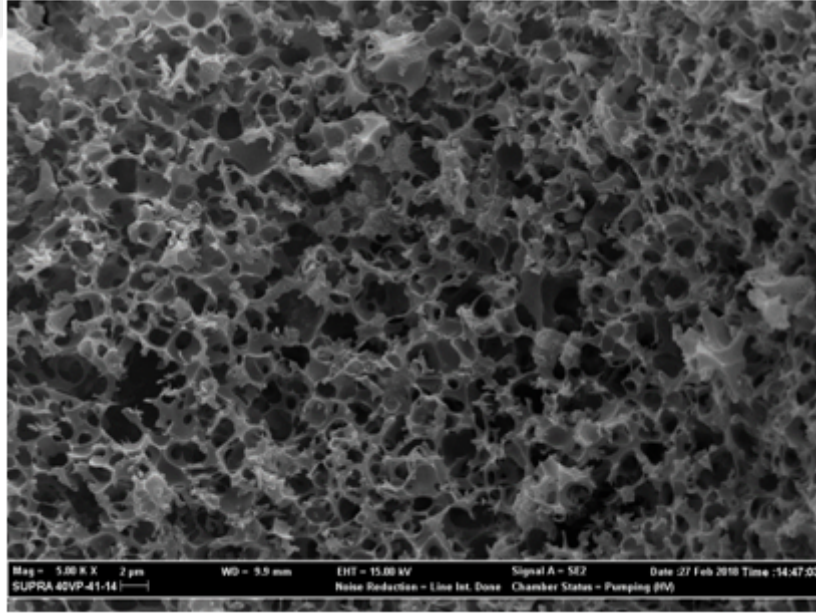
Şekil 7.23. *Biyokütlenin 550°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen char'ın sırasıyla 500, 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri*



Şekil 7.24. *Biyokütlenin 750°C sıcaklık ve 550°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen char'ın sırasıyla 500, 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri*



Şekil 7.25. Fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonun 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 7.26. Fiziksel ve hemen ardından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

7.6.3 Piroliz katı ürünlerinin BET analizleri

BET cihazı kullanılarak hızlı ve yavaş piroliz sonrası elde edilen char ve aktif karbonların yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. BET analizi malzemenin mikro, mezo ve makro gözenek yapısını ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlüklerde tespit etmemizi sağlamıştır. BET analizinde analizi yapılacak katının tek bir moleküler tabasını kaplamak için gerekli gaz miktarı tayin edilir ve cihaz Brunauer, Emmett ve Teller teorisini kullanarak numunenin yüzey alanını hesaplamaktadır.

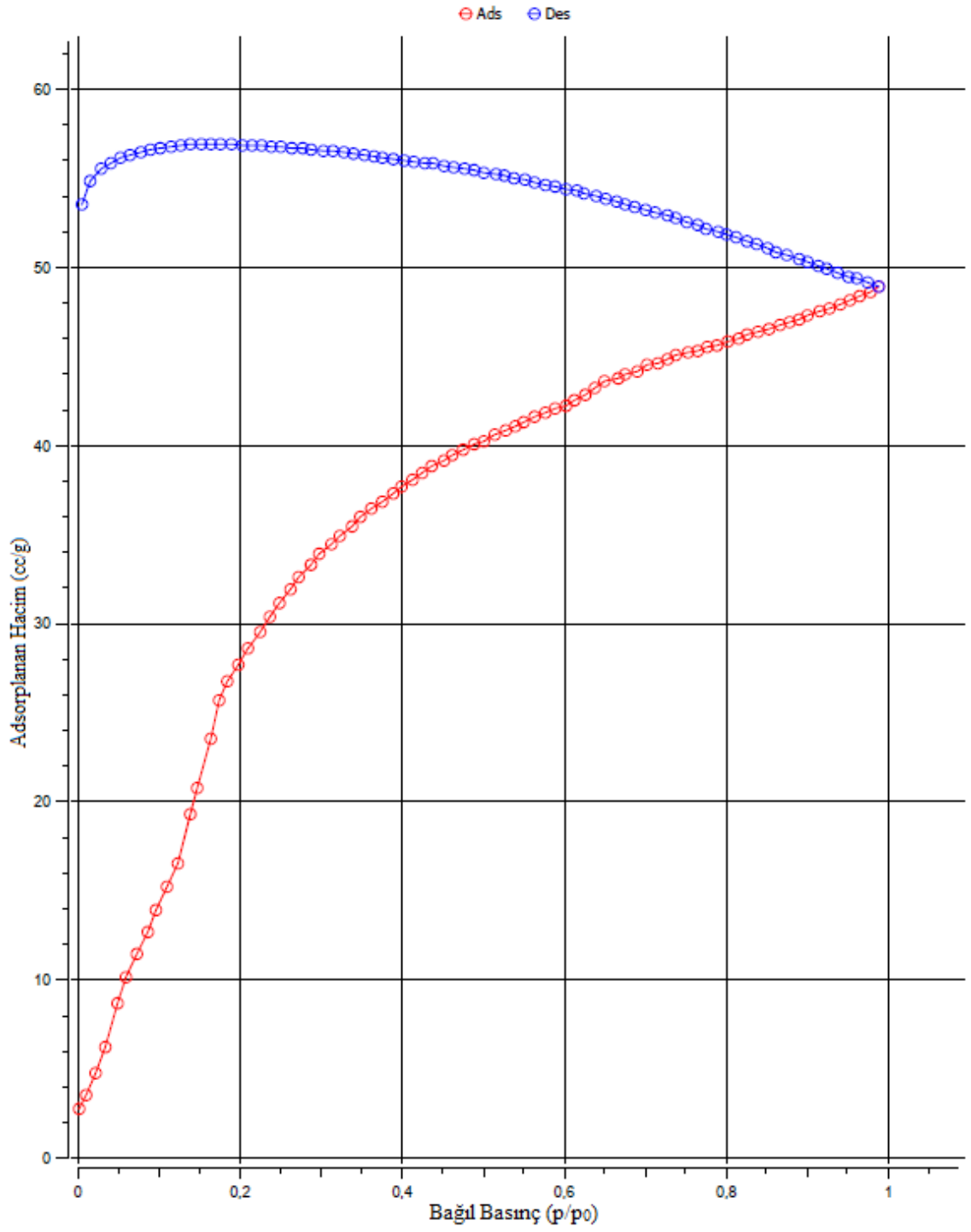
Çizelge 7.12’de deneysel çalışmalar sonrası elde edilen BET analiz sonuçları; Şekil 7.27 - 7.30 arası ise adsorpsiyon desorpsiyon izoterm grafikleri gösterilmektedir.

Çizelge 7.12. BET analiz sonuçları

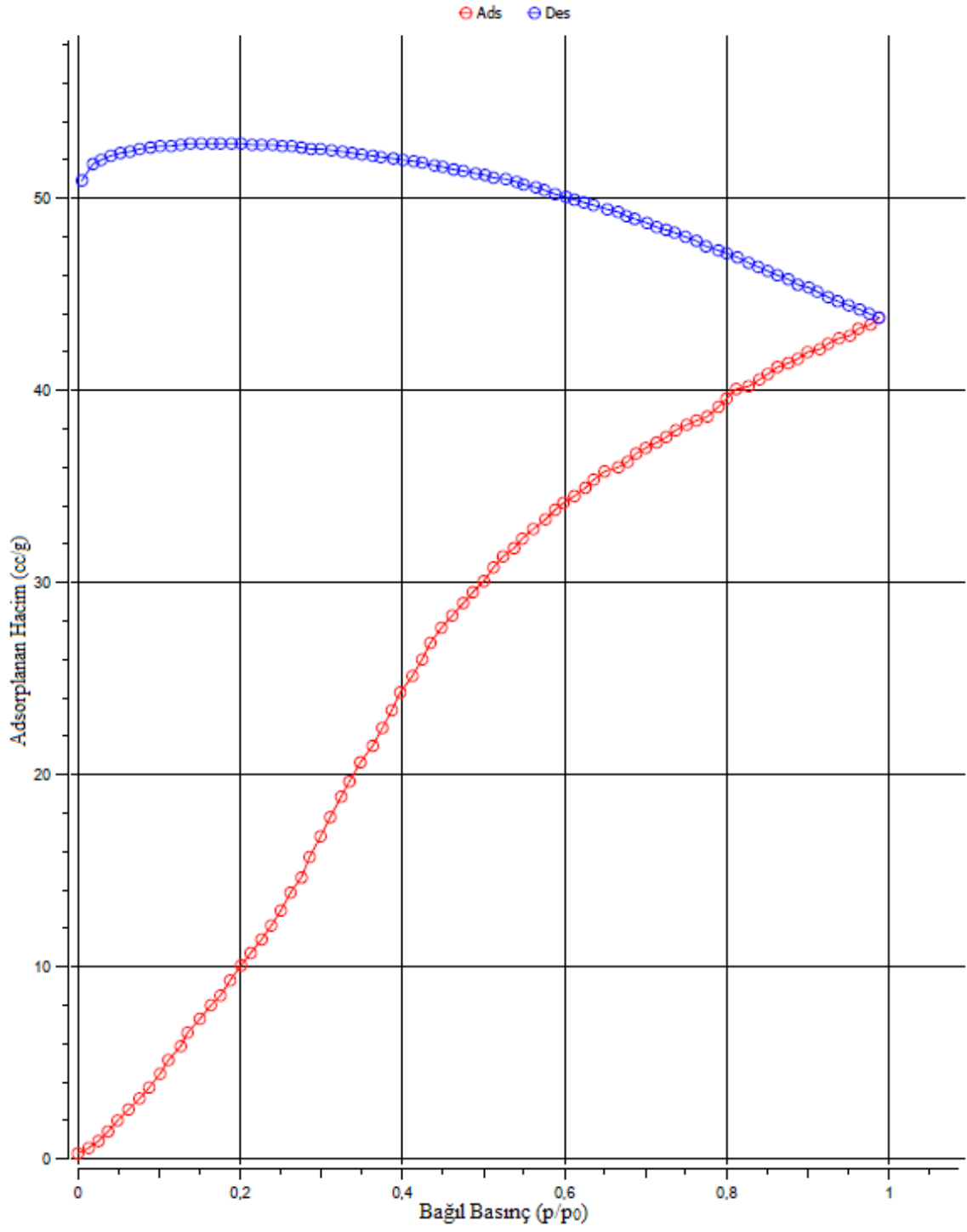
	550°C Char	750°C Char	Fiziksel Aktif Karbon	Ardışık Aktif Karbon
Mikropor yüzey alanı (m²/g)	32,29	119,48	299,78	1032,00
Dış yüzey alanı (m²/g)	81,43	62,92	54,45	263,21
BET yüzey alanı (m²/g)	113,72	182,40	354,23	1295,20

Çizelge 7.12’de görüldüğü gibi en yüksek mikroporozite değerine KOH kimyasal ajanı ile 1:1 oranında doyurma ile elde edilen ardışık aktif karbon ile ulaşıldığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın 550°C’den 750°C’ye artması ile birlikte yüzey alan değerlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek yüzey alanına ardışık aktivasyon yöntemi ile 1295,20 m²/g değeri ile ulaşılmıştır.

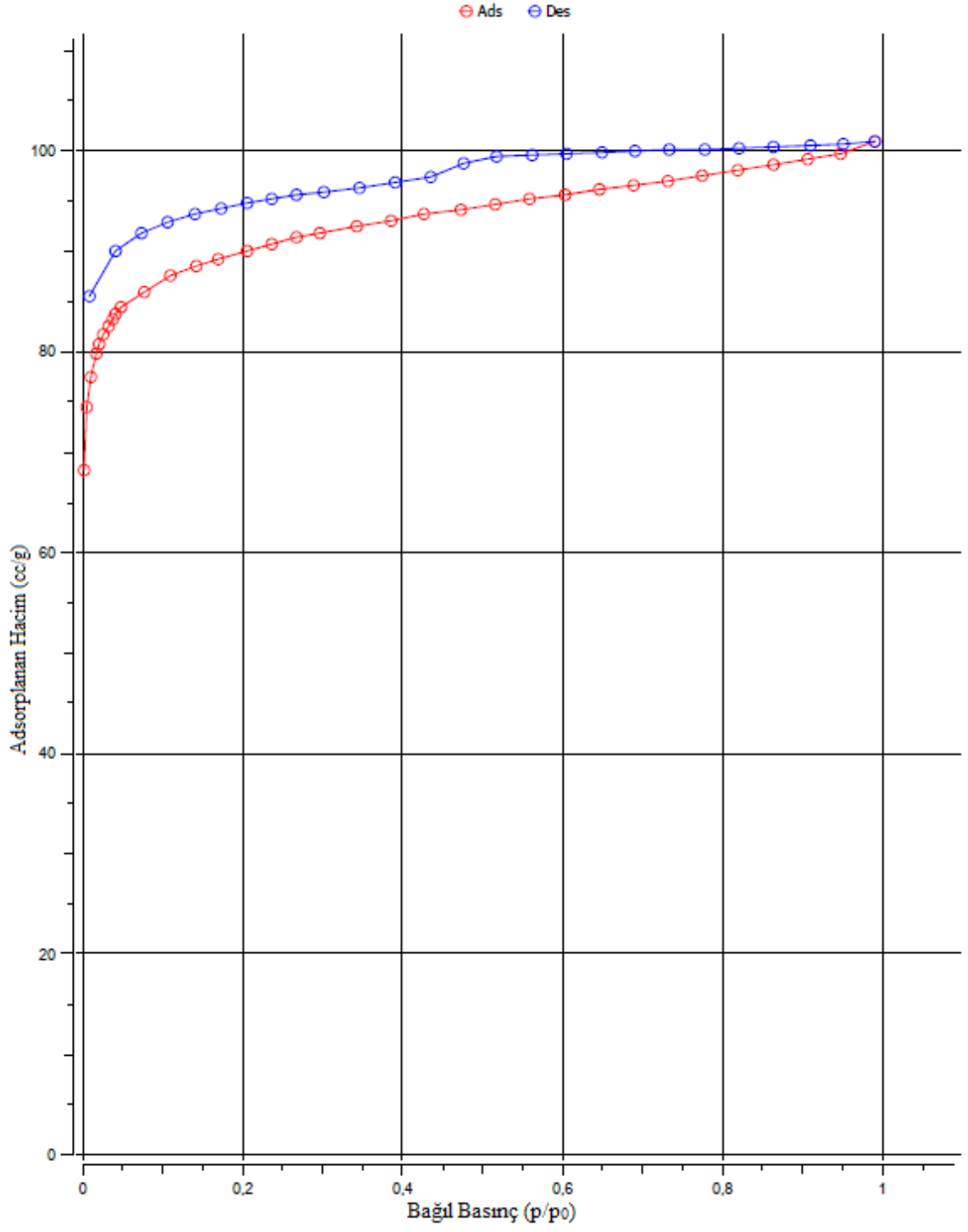
KOH kimyasal ajanının kullanımı ile aktif karbonun yüzey alanında belirgin bir artış görülür. Karbonizasyon prosesi sırasında KOH kimyasal ajanı yaklaşık 360°C’de erimeye başlar ve eriyen KOH kimyasal ajanı ile piroliz hammaddesi reaksiyon sıcaklığına ulaşana kadar sürekli birbiri ile temas halinde olur. Ayrıca alkali bileşenlerin yapısından oksijenin ayrılması ile birlikte karbon atomları daha kararlı hale gelmektedir ve bu durum mikro gözenek yapısında artışa neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında KOH kimyasal ajanı kullanmanın aktif karbonların mikro ve mezo gözenek yapısında ciddi oranda artış meydana getirebildiği belirlenmiştir [160].



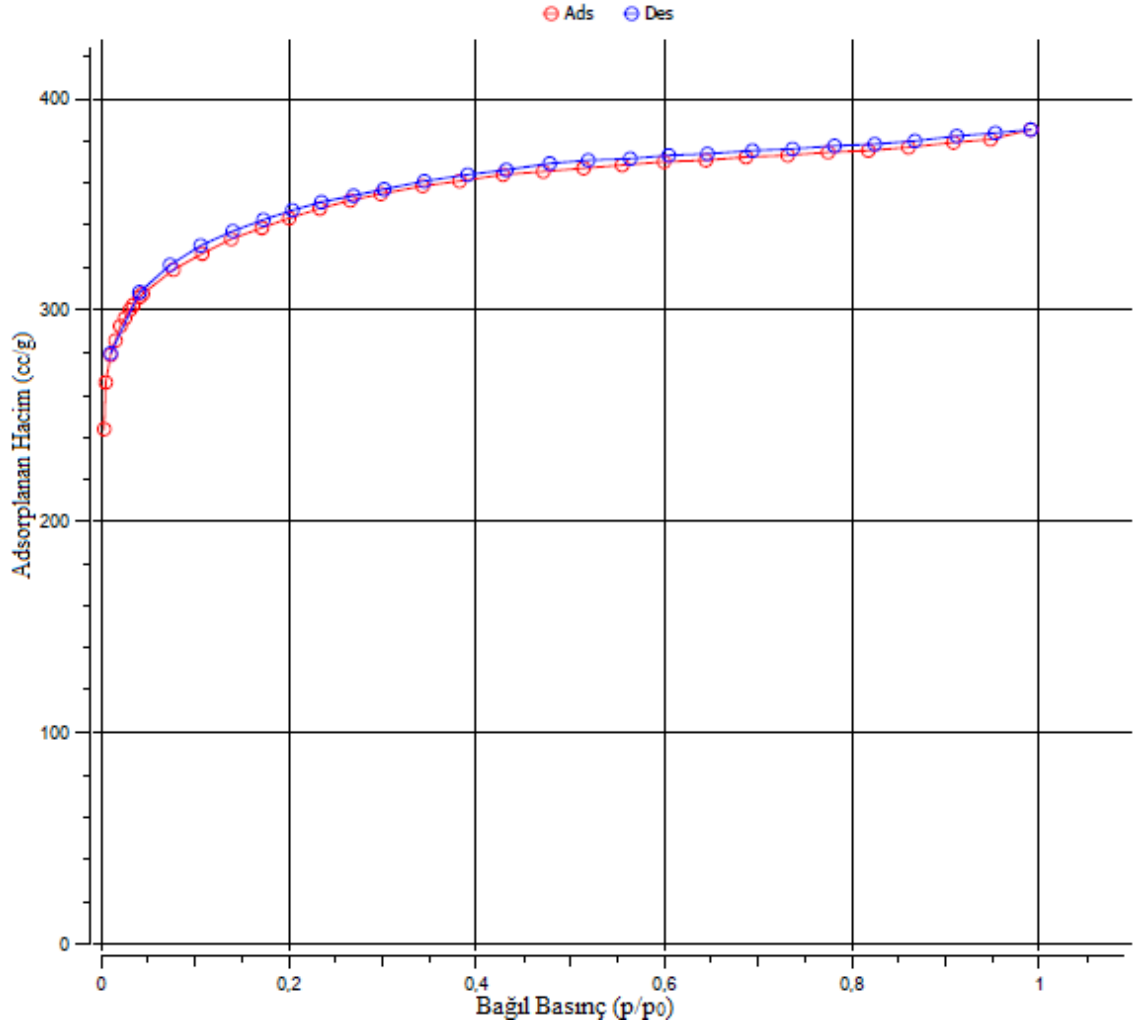
Şekil 7.27. 550 °C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen char'ın adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 7.28. 750 °C sıcaklık ve 550 °C/dk ısıtma hızında elde edilen char'ın adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 7.29. Fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 7.30. Ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

7.6.4 Adsorbsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları sırasında 550-750°C sıcaklıklarında elde edilen char'lar ile fiziksel ve ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonların sulardan metilen mavisi giderimindeki adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Bu sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesine 300 mg/g değeriyle ardışık aktivasyon yöntemi ile ulaşılmıştır. Bu değerler sırasıyla 550°C, 750°C ve fiziksel aktivasyon yöntemlerinde ise sırasıyla 138 mg/g, 133 mg/g ve 126 mg/g olarak elde edilmiştir. Elde edilen değerler aşağıda verilen denklemle belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)v}{w} \quad (7.1)$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100 \quad (7.2)$$

Bu eşitlikte;

c_0 = Çözeltinin başlangıç derişimi, (mg/l)

c_e = Adsorpsiyon sonrası kalan derişim, (mg/l)

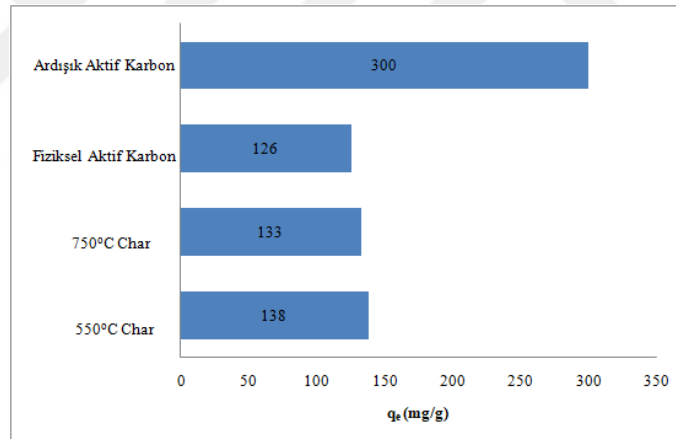
v = Çözelti hacmi, (l)

w = Numune miktarı, (mg)

Çizelge 7.13’de farklı şartlarda elde edilen char ve aktif karbonların adsorpsiyon değerlerine olan etkisi ve Şekil 7.31’de elde edilen adsorpsiyon sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7.13. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen char ve aktif karbonların metilen mavisi giderim hesaplamaları

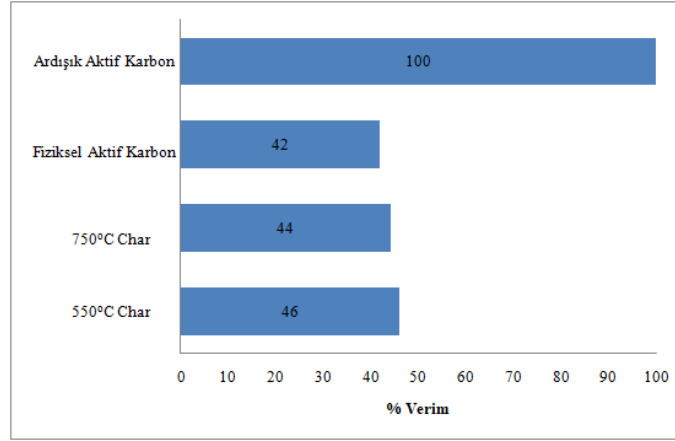
Numune	Başlangıç Derişimi (mg/l)	Kalan Derişim (mg/l)	q_e (mg/g)
Ardışık Aktif Karbon	300	0	300
Fiziksel Aktif Karbon	300	174	126
750°C Char	300	167	133
550°C Char	300	162	138



Şekil 7.31. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen char ve aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon değerleri

Aynı şekilde; elde edilen sonuçlardan % giderim verileri de incelenmiştir. Sonuçlar adsorpsiyon kapasite değerleriyle benzer özellikler göstermekte olup 550°C, 750°C, fiziksel ve ardışık aktivasyon yöntemiyle elde edilen char ve aktif karbonlar için sırasıyla %46, %44, %42 ve %100 olarak belirlenmiştir. Şekil 7.32’de farklı sıcaklıklarda elde edilen char ve aktif karbonların verim değerleri görülmektedir.

Metilen mavisi mezo gözenek yapısına sahip ($1,0 < r < 25$ nm) bir boyar maddedir ve giderimin yüksek olması istenen durumda mezo gözenek yapısındaki adsorbanların seçilmesi giderimin artmasında etkili olmaktadır. Çizelge 7.14’te farklı hammaddelerin kullanımına bağlı olarak elde edilen aktif karbonların yüzey alan değerleri ve



Şekil 7.32. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen char ve aktif karbonların metilen mavisi verim değerleri

adsorpsiyon kapasite değerleri görülmektedir. Bu çalışma ile süpürge otu tohumunun ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonun diğer hammadde örnekleri ile kıyaslanması da mümkün olmaktadır.

Çizelge 7.14. Farklı çalışmalarda metilen mavisi gideriminde kullanılan aktif karbonlara ait veriler

Hammadde	Yüzey Alan Değeri (m ² /g)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Badem Kabuğu	783	1,33	[161]
Kayısı Kabuğu	783	4,11	[161]
Fındık Kabuğu	793	8,82	[161]
Çam Kozalağı	902	556	[162]
Ceviz Kabuğu	774	3,53	[161]
Muz Kabuğu	20,6-23,5	20,8	[163]
Portakal Kabuğu	20,6-23,5	18,6	[163]
Ayçiçeği Sapı	1,21	205	[164]
Atık Gazete Atığı	1740	390	[165]
Bira Üretim Atığı	4,5	4,92	[166]
Bentonit	28	1667	[167]
Kil	71	300	[168]
Süpürge Otu Tohumu	1032	300	-

Elde edilen sonuçlara göre sulardan metilen mavisi gideriminde en etkili adsorbanın ardışık aktivasyonla elde edilen aktif karbonla mümkün olduğu tespit edilmiş ve gelecekte bu yöntemle elde edilecek aktif karbonların atık sulardan boyar madde gideriminde kullanılabileceği sonucu çıkarılmıştır.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hammadde kaynağı olarak süpürge otu tohumu kullanılmış, bu hammaddenin farklı sıcaklıklarda hızlı ve yavaş piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrası elde edilen bio-oil'in değerli bileşenlere dönüşümü araştırılmıştır. Elde edilen char ve aktif karbonlara çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans deneyleri kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

☞ Süpürge otu tohumunun nem, kül, uçucu madde gibi ön analizleri yapılmış olup %3,20 nem; %1,92 kül ve %78,25 uçucu madde içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca yığın yoğunluk analizi sonrası elde edilen değerin ise $0,69 \text{ g/cm}^3$ olduğu bulunmuştur.

☞ Süpürge otu tohumunun bileşen analizleri yapılarak ekstraktif, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerleri analiz edilmiştir ve %9,31 ekstraktif madde; %19,98 hemiselüloz, %25,56 selüloz ve %45,15 lignin içerdiği tespit edilmiştir. Lignin değerinin çoğu biyokütleden daha yüksek değerde olduğu belirlenmiş olup, sıvı ürünün fenolce zengin olduğunu göstermiştir.

☞ Süpürge otu tohumunun farklı sıcaklıklarda yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde en yüksek sıvı ürün verimine %29,11 ile 550°C 'de gerçekleştirilen deneylerde ulaşılmıştır. En yüksek katı ürün verimine ise %28,19 değeri ile 450°C 'de gerçekleştirilen deneylerde ulaşılmıştır. Dönüşüm değerleri ise sıcaklığın artmasına bağlı olarak artmış olup en yüksek dönüşüm oranına %82 ile 750°C 'de ulaşılmıştır.

☞ Süpürge otu tohumunun farklı sıcaklıklarda hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ise en yüksek sıvı ürün verimine %34,13 ile 550°C 'de gerçekleştirilen deneylerde ulaşılmıştır. En yüksek katı ürün verimine ise %24,86 ile 450°C 'de gerçekleştirilen deneylerde ulaşılmıştır. Dönüşüm yavaş pirolizde olduğu gibi sıcaklığın artmasına bağlı olarak sürekli artış göstermiş ve en yüksek dönüşüm değerine %86,59 ile 750°C 'de ulaşılmıştır.

☞ Süpürge otu tohumunun hızlı ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda elde edilen bio-oil bileşen içeriklerinin belirlenebilmesi amacıyla GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler doğrultusunda elde edilen değerlere göre furan, keton, fenol, alkil fenol, yağ asitleri ve aromatik dikarboksilik asitten oluştuğu belirlenmiştir. Buna göre 450°C 'de furan bileşiklerinin %1,25; keton bileşiklerinin %6,67; fenol değerinin %1,45; alkil fenollerin %2,67; yağ asitlerinin değeri %79,43 ve aromatik dikarboksilik asidin %6,64 olarak elde edilmiştir. 550°C 'de elde edilen değerlerde furan bileşiklerine rastlanmazken keton bileşikleri %5,85; fenol değerinin %10,16; alkil fenollerin %11,74; yağ asidi %66,35 ve aromatik dikarboksilik asidin %5,92 olduğu belirlenmiştir. 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen hızlı piroliz deneylerinde furan bileşiklerinin %3,58 değerinde olduğu, keton bileşiklerinin %7,33; fenol değerinin %14,61; alkil fenollerin %12,64; yağ asitlerinin %44,81 ve aromatik dikarboksilik asidin %4,11 değerinde olduğu belirlenmiştir. 750°C 'deki hızlı piroliz deneylerinde yine furan

bileşiklerine rastlanmazken keton bileşiklerinin %11,53; fenolün %28,91; alkil fenolün %9,7; yağ asitlerinin %38,88 ve aromatik dikarboksilik asidin %10,99 olduğu belirlenmiştir.

☞ Süpürge otu tohumunun hızlı pirolizi deneylerinde en yüksek fenol verimine %28,91 değeri ile 750°C’de ulaşılmıştır. Yağ asit değerlerinin ise sıcaklığın artmasına bağlı olarak sürekli azaldığı belirlenmiştir.

☞ Süpürge otu tohumunun hızlı pirolizi ile elde edilen bio-oil bileşiklerinin özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla %10 oranında MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörleri ile 550°C sıcaklığında 300°C/dk ısıtma hızında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen bio-oil bileşik içerikleri GC-MS analizi kullanılarak incelenmiştir.

☞ MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen bio-oil’in furan, fenol, alkil fenol, alifatik ve yağ asitlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Buna göre elde edilen bileşen verileri sırasıyla %14,64; %9,35; %6,18; %9,89; %61,09 olarak elde edilmiştir.

☞ Al-MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen bio-oil’in ise aromatikler, furan, fenol, keton, alkil fenol, alifatik ve yağ asidinden oluştuğu belirlenmiştir. Buna göre elde edilen bileşen verileri sırasıyla %5,73; %8,97; %7,03; %1,22; %13,85; %24,66 ve %36,21 olarak elde edilmiştir.

☞ Katalizörsüz ortamda elde edilen bio-oil bileşiklerinde alkan ve benzen bulunmazken, katalizör kullanarak bio-oil bileşiklerinden alkan ve benzen türevi bileşikler elde edilebilmiştir.

☞ Süpürge otu tohumunun pirolizi sonrası elde edilen katı ve sıvı ürün bileşenlerine FTIR analizi uygulanmış ve yapısındaki fonksiyonel grupların varlığı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında sıvı ürünün alifatik ve aromatik olmak üzere çeşitli fonksiyonel gruplardan oluştuğu belirlenmiştir. Katı ürünlerin FTIR analizi incelendiğinde ise sıcaklığın artmasına bağlı olarak belirli fonksiyonel grupların pik değerlerinin kaybolduğu belirlenmiştir. 550°C’de elde edilen char katısında 1600-1500 cm⁻¹ dalgaboyu değerinde görülen belirgin C =C gerilim bandına ait piklerin 750°C’de elde edilen char ile fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonlarda pik değerinin kaybolduğu görüntülenmiştir.

☞ Süpürge otu tohumundan elde edilen katı ürünlere SEM analizleri gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak gözenek büyüklüğünde de bir artış meydana geldiği görülmüştür. Char’dan fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların ise gözenek yapılarında gözle görülür artış meydana gelmiş olup en yüksek gözenek yapısına KOH kimyasal ajanı ile 1:1 oranında doyurma sonrası elde edilen ardışık aktivasyon yöntemi ile ulaşılmıştır.

☞ Süpürge otu tohumundan elde edilen katı ürünlere BET analizi gerçekleştirilerek toplam yüzey alanları belirlenmiştir. 550-750°C sıcaklıklarında elde edilen char’lar ve fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif

karbonlardan elde edilen BET yüzey alanları sırası ile 113,72 m²/g; 182,40 m²/g; 354,23 m²/g ve 1295,20 m²/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında yine SEM görüntüleriyle benzer özelliklerde sonuçlar elde edilmiş ve en yüksek BET yüzey alanına ardışık aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonda ulaşılmıştır.

☞ Süpürge otu tohumundan elde edilen char ve aktif karbonlar atık sulardan metilen mavisi gideriminde analiz edilmiştir. Elde edilen analizlere göre adsorpsiyon kapasiteleri 550°C 'de elde edilen char; 750°C'de elde edilen char, fiziksel ve ardışık yöntemle elde edilen aktif karbon için sırasıyla 138 mg/g; 133 mg/g; 126 mg/g ve 300 mg/g olarak belirlenmiştir.

☞ Metilen mavisi gideriminde char ve aktif karbonların verime olan etkileri de incelenmiştir. Elde edilen analizlere göre verim değerleri 550°C'de elde edilen char; 750°C'de elde edilen char, fiziksel ve ardışık yöntemle elde edilen aktif karbon için sırasıyla %46; %44; %42 ve %100 olarak belirlenmiştir.

Tüm sonuçlar analiz edildiğinde süpürge otu tohumu kullanılarak elde edilen çalışmalardan süpürge otu tohumunun hızlı pirolizi sonrası elde edilen bio-oil'in içermiş olduğu yüksek miktardaki fenol nedeniyle kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Aynı zamanda katalizör kullanılarak alkan ve benzen gibi çok değerli bileşiklerin elde edilmesi de süpürge otu tohumunun pirolizinde katalizörün kullanılması gerektiğini göstermiştir. Bununla birlikte süpürge otu tohumundan elde edilen char ve aktif karbonların uygun koşullarda çalışıldığında atık sulardan boyar madde gideriminde etken bir adsorban madde olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Cai, W., Liu, F., Xie, J., Liu, P. ve Tuo, J. (2017), A tool for assessing the energy demand and efficiency of machining systems: energy benchmarking, *Energy*, 138, 332–347.
- [2] Tsarakis, K. P., Mavragani, A., Jurelionis, A., Prodan, I., Andrian, T., Bajare, D., Korjakins, A., Magelinskaite-Legkauskiene, S., Razvan, V. ve Stasiulienė, L. (2018), Clean vs. Green: Redefining renewable energy. Evidence from Latvia, Lithuania, and Romania, *Renewable Energy*, 121, 412–419.
- [3] Toklu, E. (2017), Biomass energy potential and utilization in Turkey, *Renewable Energy*, 107, 235–244.
- [4] Al Arni, S. (2018), Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel, *Renewable Energy*, 124, 197–201.
- [5] Pamir, N. (2005), Enerji Politikalar ve Küresel Gelişmeler, *Stratejik Analiz*, 6 (68), 57–73.
- [6] Vidadili, N., Suleymanov, E., Bulut, C. ve Mahmudlu, C. (2017), Transition to renewable energy and sustainable energy development in Azerbaijan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1153–1161.
- [7] Alkan, A. (2016), *Yenilenebilir hibrit enerji kaynaklarıyla beslenen konutlarda akıllı enerji depolama ve yönetim sistemi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- [8] Sgroi, F., Donia, E. ve Alesi, D. R. (2018), Renewable energies, business models and local growth, *Land Use Policy*, 72, 110–115.
- [9] Duggirala, B. (2010), *Analyzing sustainable energy opportunities for a small scale off-grid facility: a case study at Experimental Lakes Area (ELA), Ontario*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, University of Manitoba, Natural Resources Institute.
- [10] Bratt, G. (2010), *Study of renewable Energy Project Risk–Factors influencing the Insurance Industry*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, University of Strathclyde, Renewable Energy Systems Institute.
- [11] Ren, G., Wan, J., Liu, J., Yu, D. ve Söder, L. (2018), Analysis of wind power intermittency based on historical wind power data, *Energy*, 150, 482–492.
- [12] Yang, J. (2011), *Fault analysis and protection for wind power generation systems*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, University of Glasgow.
- [13] <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Ruzgar> (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

- [14] Rose, T. (2012), *Micro hydro-electric power generation*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, University of Arkansas.
- [15] Hou, J., Cao, M. ve Liu, P. (2018), Development and utilization of geothermal energy in China: Current practices and future strategies, *Renewable energy*, 125, 401–412.
- [16] Miranda-Barbosa, E., Sigfússon, B., Carlsson, J. ve Tzimas, E. (2017), Advantages from combining CCS with geothermal energy, *Energy Procedia*, 114, 6666–6676.
- [17] Zheng, A., Zhao, K., Li, L., Zhao, Z., Jiang, L., Huang, Z., Wei, G., He, F. ve Li, H. (2018), Quantitative comparison of different chemical pretreatment methods on chemical structure and pyrolysis characteristics of corncobs, *Journal of the Energy Institute*, 91 (5), 676–682.
- [18] <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/tr/Documents/energy-resources> (Erişim Tarihi: 23.07.2018).
- [19] Sınağ, A., Uskan, B. ve Gülbay, S. (2011), Detailed characterization of the pyrolytic liquids obtained by pyrolysis of sawdust, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90 (1), 48–52.
- [20] Arlı Yılmaz, S. (2016), *Yeşil işler ve Türkiye’de yenilenebilir enerji alanındaki potansiyeli*, TC Kalkınma Bakanlığı Sosyal Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü.
- [21] Özcan, M. (2018), The role of renewables in increasing Turkey’s self-sufficiency in electrical energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2629–2639.
- [22] Simsek, H. A. ve Simsek, N. (2013), Recent incentives for renewable energy in Turkey, *Energy Policy*, 63, 521–530.
- [23] Melikoglu, M. (2017), Geothermal energy in Turkey and around the World: A review of the literature and an analysis based on Turkey’s Vision 2023 energy targets, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 485–492.
- [24] Çoban, H. (2016), *Keçiboyunuzu Küspesinin Pirolizi ile Biyoyakıt Eldesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [25] Bajpai, P. (2016), *Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production*. Springer.
- [26] Barrio, M. (2002), *Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, The Norwegian University of Science Technology.
- [27] <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [28] Taşar, Ş., Kaya, F. ve Özer, A. (2015), Yerfıstığı kabuğunun farklı izotermal şartlarda pirolizi ve kinetik parametrelerin belirlenmesi üzerine bir çalışma, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, 21 (7), 306–313.

- [29] Wu, H. (2013), *Biomass gasification: An alternative solution to animal waste management*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, University of Nebraska.
- [30] Jackson, R. W., Neto, A. B. F. ve Erfanian, E. (2018), Woody biomass processing: Potential economic impacts on rural regions, *Energy Policy*, 115, 66–77.
- [31] Yaman, E. (2013), *Termogravimetrik analiz yöntemiyle ceviz kabuklarının plastik atıklarla ısıl bozunma kinetiğinin incelenmesi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32] Young, J. D., Anderson, N. M., Naughton, H. T. ve Mullan, K. (2018), Economic and policy factors driving adoption of institutional woody biomass heating systems in the US, *Energy Economics*, 69, 456–470.
- [33] Köroğlu, A. ve Kendir, G. (2012), The leaf anatomy of some Erica taxa native to Turkey, *Turkish Journal of Botany*, 36.3, 253–262.
- [34] Ok, T., Akkemik, Ü. ve Eminagaoglu, Ö. (2014), Erica L. (Süpürge Çalıları, Fundalar), 520–525.
- [35] http://mediplantepirus.med.uoi.gr/pharmacology_en/plant_details.php?id=54 (Erişim Tarihi: 24.02.2019).
- [36] https://www.west-crete.com/flowers/erica_manipuliflora.htm (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [37] <http://www.guncelmakaleler.com/supurge-otu-nedir-faydalari-zararlari/> (Erişim Tarihi: 24.02.2019).
- [38] Kuş, Ç., Duru, M. E. ve Küçükaydın, S. (2017), Anticholinesterase activities from aqueous extract of different plant parts of Erica manipuliflora, *International Journal of Secondary Metabolite*, 4 (3), 372–375.
- [39] <http://www.milliyet.com.tr/funda-nin-supurgeye-uzanan-seruveni> (Erişim Tarihi: 24.02.2019).
- [40] McGuire, A. F. ve Kron, K. A. (2005), Phylogenetic relationships of European and African ericas, *International journal of plant sciences*, 166 (2), 311–318.
- [41] Özay, Y., Ateş, H. ve Taner, F. (2014), Biyokütle dönüşüm süreçleri, *International Symposium on Environment and Morality, Adıyaman*,
- [42] Basu, P. (2018), *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic press.
- [43] Nayır, T. (2012), *Kömür Ve Biyokütle Karışımlarının Gazlaştırılması Ve Aspen Hysys® Programı İle Simulasyonu*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [44] Shayan, E., Zare, V. ve Mirzaee, I. (2018), Hydrogen production from biomass gasification; a theoretical comparison of using different gasification agents, *Energy Conversion and Management*, 159, 30–41.

- [45] Özay, Y. (2014), *Antep fıstığı kabuklarının sıvılaştırma koşullarının araştırılması*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [46] Uzun, B. (2005), *Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47] Jouhara, H., Ahmad, D., Boogaert, I. van den, Katsou, E., Simons, S. ve Spencer, N. (2018), Pyrolysis of domestic based feedstock at temperatures up to 300 C, *Thermal Science and Engineering Progress*, 5, 117–143.
- [48] Basu, P. (2010), *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press.
- [49] Özyurtkan, M. H. (2006), *Melez Kavağın Karbonizasyonu*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü.
- [50] Yazıcıoğlu, G. (1999), Pamuk ve Diğer Bitkisel Lifler, *İzmir: Tekstil Mühendisliği Bölümü Mühendislik Fakültesi, Basım Ünitesi*,
- [51] Arslan, H. (2004), *Pamuksu maddelerin pirolizi ile sentetik yakıt üretimi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [52] Altunbaş, O. (2016), *Pelemir bitkisinin pirolizi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [53] https://www.123rf.com/photo_27539074_stock-vector-the-structural-chemical-formula-of-the-cellulose-polymer-2d-illustration-vector-isolated-on-white.html (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [54] Çokaygil Günkaya, Z. (2013), *Portakal kabuklarından biyobozunur nanokompozit film üretilmesi ve gıda ambalajı olarak değerlendirilmesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [55] Bay, B. (2006), *Çeşitli biyokütle kaynaklarının termal davranımının incelenmesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56] Meng, X. ve Ragauskas, A. J. (2014), Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates, *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 150 –158.
- [57] Altayeb, R. K. (2015), *Liquid fuel production from pyrolysis of waste tires: process simulation, exergetic analysis, and life cycle assessment*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, American University of Sharjah.
- [58] Rosendahl, L. (2017), *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. Woodhead Publishing.
- [59] <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537> (Erişim Tarihi: 15.03.2019).
- [60] Rabe, R. C. (2005), *A model for the vacuum pyrolysis of biomass*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, University of Stellenbosch.

- [61] Ibrahim, N. (2012), *Bio-oil from flash pyrolysis of agricultural residues*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Technical University of Denmark.
- [62] Colomba, A. (2015), *Production of activated carbons from pyrolytic char for environmental applications*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, University of Western Ontario.
- [63] Akgül, G. (2017), Biyokömür: Üretimi ve kullanım alanları, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (4), 485–499.
- [64] Cunha Gonçalves, G. da, Pereira, N. C. ve Veit, M. T. (2016), Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses, *Biomass and Bioenergy*, 85, 178–186.
- [65] Akan, G. (2013), *Biyokütleden basınçlı piroliz yöntemiyle elde edilen ürünlerin cevap yüzey metodu kullanılarak optimizasyonu ve karakterizasyonu*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [66] <https://cordis.europa.eu/project/rcn/199298/reporting/eni> (Erişim Tarihi: 15.01.2018).
- [67] Işıkdag, M. A. (2007), *Değişik biyokütle kaynaklarından piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi ve elde edilen ürünlerin incelenmesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [68] Yin, Y., Gao, Y. ve Li, A. (2018), Self-activation of biochar from furfural residues by recycled pyrolysis gas, *Waste management*, 77, 312–321.
- [69] Sinoplugil, H. (2017), *Atık meprenyeli kağıtların pirolizi: örnek bir çalışma*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70] Güçbilmez, Y. (2010), MCM-41 Ve MCM-48 Türü Katalizörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23 (1), 63–81.
- [71] Uzun, B. ve Yaman, E (2014), Atık Lastiklerin Katalitik Pirolizi Üzerine Bir İnceleme, *I*, 995–1004.
- [72] Özdemir, E. (2006), *Çevre Sorunlarının Ekonomik Niteliği Bağlamında Dışsallıkların Ortadan Kaldırılması*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- [73] <http://asherfergusson.com> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [74] Yıldız, D. (2007), *Ulusal su politikası ihtiyacımız*. Ulusal Sanayici ve İş Adamları Derneği.
- [75] Kılıç, M. (2009), *Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [76] Ertebjerg, G, Carstensen, J, Dahl, K, Hansen, J, Nygaard, K, Rygg, B, Sorensen, K, Severinsen, G, Casartelli, S ve Schrimpf, W (2001), Eutrophication in Europe's coastal waters, *European Environment Agency*, 7, 86.
- [77] Resmi Gazete, (2004). *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, 8289.
- [78] San, N. O. (2007), *Ağır metal ve boyar madde içeren atıksuların rhodotorula sp. ile arıtımı*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Biyoteknoloji Enstitüsü.
- [79] Karacakaya, P. (2009), *Bazı siyanobakterilerin organik kirletici giderim etkinliklerinin artırılması*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [80] Sülkü, A. S. (2012), *Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [81] Agarwal, K. (2013), *Removal of dyes using conventional and advanced adsorbents*, National Institute of Technology Rourkela.
- [82] Şide, N. (2013), *Kimyasal olarak modifiye edilmiş bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyarmaddesinin gideriminin incelenmesi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [83] Özcan, Ö. (2013), *Biyokütlenin yavaş piroliz yöntemiyle bozundurulması ve aktif karbon eldesi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [84] Karaman, İ. (2010), *Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [85] Merey, Ş. ve Sınayuç, Ç. (2013), *Experimental Analysis of Adsorption Capacities and Behaviors of Shale Samples*, *19th International Petroleum and Natural Gas Congress and Exhibition of Turkey*.
- [86] Sarıkaya, Y. (2011), *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi.
- [87] Akdoğan, M. (2013), *Tütün tarla atığı ve tütün tarla atığı aktif karbonlarının, atık sulardan boyar madde, fenol ve pestisit gideriminde kullanılması*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [88] Kayacan, S. (2007), *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [89] Marsh, H. ve Reinoso, F. R. (2006), *Activated carbon*. Elsevier.
- [90] Bansal, R. C. ve Goyal, M. (2005), *Activated carbon adsorption*. CRC press.

- [91] Bandosz, T. J. (2006), *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Cilt 7, Elsevier.
- [92] Orbak, İ. (2002), *Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [93] Gottipati, R. (2012), *Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, National Institute of Technology, Rourkela.
- [94] Yue, Z. ve Economy, J. (2017), 4 - Carbonization and activation for production of activated carbon fibers, *Activated Carbon Fiber and Textiles*. Ed. J. Y. Chen. Woodhead Publishing Series in Textiles. Oxford: Woodhead Publishing, 61 –139.
- [95] <https://www.asseau.com/en/03-9.html> (Erişim Tarihi: 28.04.2019).
- [96] <http://agnicarbon.in/about-activated-carbon.html> (Erişim Tarihi: 28.04.2019).
- [97] Yagsi, N. U. (2004), *Production and characterization of activated carbon from apricot stones*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Graduate School of Natural, Applied Science of the Middle East Technical University.
- [98] Przepiórski, J (2006), Activated carbon filters and their industrial applications, *Interface Science and Technology*. Cilt 7, Elsevier, 421–474.
- [99] Annesini, M., Gironi, F, Ruzzi, M ve Tomei, C (1987), Adsorption of organic compounds onto activated carbon, *Water Research*, 21 (5), 567–571.
- [100] Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Khalil, A. ve Zerrouq, F. (2018), Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: equilibrium and kinetic studies, *Surfaces and Interfaces*, 11, 74–81.
- [101] Reddy, P. M. K., Verma, P. ve Subrahmanyam, C. (2016), Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 500–508.
- [102] Li, Z., Wang, G., Zhai, K., He, C., Li, Q. ve Guo, P. (2018), Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538, 28–35.
- [103] Kaçan, E. ve Kütahyalı, C. (2012), Adsorption of strontium from aqueous solution using activated carbon produced from textile sewage sludges, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 97, 149–157.
- [104] Hadi, P., Yeung, K. Y., Guo, J., Wang, H. ve McKay, G. (2016), Sustainable development of tyre char-based activated carbons with different textural properties for value-added applications, *Journal of environmental management*, 170, 1–7.

- [105] Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A. ve Matis, K. A. (2016), Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74–83.
- [106] Largitte, L, Brudey, T, Tant, T, Dumesnil, P. C. ve Lodewyckx, P (2016), Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 265–275.
- [107] Erdoğdu, A. E., Polat, R. ve Ozbay, G. (2019), Pyrolysis of goat manure to produce bio-oil, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 22 (2), 452–457.
- [108] Ma, Z., Wei, L., Zhou, W., Jia, L., Hou, B., Li, D. ve Zhao, Y. (2018), Upgrading of fast pyrolysis bio-oil to drop-in fuel over Ru catalysts, *Journal of the Energy Institute*,
- [109] Aysu, T. ve Küçük, M. M. (2014), Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products, *Energy*, 64, 1002–1025.
- [110] <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/ATR> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [111] Weikel, A. L., Conklin, S. D. ve Richardson, J. N. (2005), A multiple reflection attenuated total reflectance sensor incorporating a glass–indium tin oxide surface modified via direct attachment or film encapsulation of colloidal gold nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 110 (1), 112–119.
- [112] https://www.lpdabservices.co.uk/analytical_techniques/chemical_analysis (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [113] Perkin Elmer Inc., (2009). *Principles of FTIR*,
- [114] Baravkar, A., Kale, R. ve Sawant, S. (2011), FT-IR Spectroscopy: Principle, Technique and Mathematics., *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2 (1), 513–519.
- [115] <http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/isik-tayfi-nedir> (Erişim Tarihi: 01.05.2019).
- [116] <http://www.kuark.org/2017/04/taramali-elektron-mikroskobu-sem-eds-analizi/> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [117] <http://www.mpipz.mpg.de/4434223/zeiss-supra-40vp> (Erişim Tarihi: 24.04.2019).
- [118] Schneider, R. (2008), *Scanning Electron Microscopy Studies of Nafion Deformation into Silicon Micro-Trenches for Fuel Cell Applications*, Princeton University, New Jersey USA.
- [119] <https://www.jeol.co.jp/en/applications/detail/844.html> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

- [120] <http://mam.iyte.edu.tr/bet-2/> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [121] <http://merkeziarastirmalab.ikc.edu.tr/S/15383/bet-yuzey-alani-olcum-cihazı> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [122] <http://metalurji.mu.edu.tr/Icerik/Sayfa/MME> (Erişim Tarihi: 01.05.2019).
- [123] Quantachrome Instruments, (2018). *Novatouch Surface area and pore size analyzer*,
- [124] Deveci, M. (2016), *Fotovoltaik uygulamalar için ZnO nanotel sentezi ve elektrooptik özelliklerin incelenmesi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [125] Kavurt, S. E. (2013), *Teo2-tio2 İkili Sisteminde Cam Ve Cam Seramik Oluşumunun Mikroyapısal Ve Termal Karakterizasyonu*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [126] Özkan, E. (2013), *Yeni nesil seramik üzerine uygulanacak olan iletken özellikli boyanın yapısal özelliklerinin belirlenmesi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [127] Perkin Elmer Inc., (2010). *Thermogravimetric Analysis: a beginner's guide*,
- [128] <https://rndcic.ntut.edu.tw/files/11-1150-8914.php> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [129] <https://www.thermofisher.com/tr/en/home/industrial/mass-spectrometry> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [130] <http://merlab.metu.edu.tr/tr/uv-vis-spektrofotometresi> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [131] https://en.wikipedia.org/wiki/File:Schematic_of_UV-visible_spectrophotometer.png (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [132] Smith, B. C. (1996), *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*.
- [133] Pawar, R. R., Gupta, P., Sawant, S. Y., Shahmoradi, B, Lee, S.-M., vd. (2018), Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, *International journal of biological macromolecules*, 114, 1315–1324.
- [134] Ustabaş, E. (2016), *İşlenmiş ve demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonu tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi.
- [135] Samal, D. (2014), *Characterization and study of adsorption of methylene blue dye using activated carbon*, National Institute of Technology, Rourkela.
- [136] Özdemir, F. A. (2008), *Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [137] Onay, O. (2007), Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor, *Fuel Processing Technology*, 88 (5), 523–531.

- [138] Brownsort, P. A. (2009), *Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, The University of Edinburgh.
- [139] Haykiri-Acma, H, Yaman, S ve Kucukbayrak, S (2006), Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed, *Renewable Energy*, 31 (6), 803–810.
- [140] Gheorghe, C., Marculescu, C., Badea, A., Dinca, C., Apostol, T., vd. (2009), Effect of pyrolysis conditions on bio-char production from biomass, *Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conf. on Renewable Energy Sources*. Tenerife, Canary Islands Spain: University of La Laguna, 239–241.
- [141] Ates, F., Tophanecioglu, S. ve Putun, A. E. (2015), The evaluation of mesoporous materials as catalyst in fast pyrolysis of wheat straw, *International journal of green energy*, 12.1, 57–64.
- [142] Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M. ve Murzin, D. Y. (2008), Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure, *Fuel*, 87 (12), 2493–2501.
- [143] Özçifçi, A. ve Özbay, G. (2013), Mobilya endüstrisi atıklarından katalitik piroliz yöntemi ile biyoyakıt üretimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28 (3).
- [144] Zhong, C. ve Wei, X. (2004), A comparative experimental study on the liquefaction of wood, *Energy*, 29 (11), 1731–1741.
- [145] Pattiya, A. (2018), 2 - Catalytic pyrolysis, *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. Ed. L. Rosendahl. Woodhead Publishing, 29 –64.
- [146] Feroso, J., Coronado, J., Serrano, D. ve Pizarro, P. (2017), 11 - Pyrolysis of microalgae for fuel production, *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*. Ed. C. Gonzalez-Fernandez ve R. Muñoz. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 259 –281.
- [147] Boisrobert, C., Oh, S., Stjepanovic, A. ve Lelieveld, H. (2009), *Ensuring global food safety: Exploring global harmonization*. Academic Press.
- [148] <http://www.britannica.com/science/ketoe> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).
- [149] Percec, V ve Pugh, C (1989), *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. Elsevier, Oxford, 611–647.
- [150] Raza, W., Lee, J., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H. ve Yang, J. (2019), Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 71, 1–18.
- [151] Gupta, R. C. (2017), *Reproductive and developmental toxicology*. Academic Press.
- [152] <https://www.kemi.se/en/prio-start/chemicals-in-practical-use> (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

- [153] Hamerly, T., Tripet, B., Wurch, L., Hettich, R. L., Podar, M., Bothner, B. ve Copié, V. (2015), Characterization of Fatty Acids in Crenarchaeota by GC-MS and NMR, *Archaea*, 2015.
- [154] Tilley, S. K. ve Fry, R. C. (2015), Priority environmental contaminants: understanding their sources of exposure, biological mechanisms, and impacts on health, *Systems Biology in Toxicology and Environmental Health*, 117–169.
- [155] Stauffer, E., Dolan, J. A. ve Newman, R. (2007), *Fire debris analysis*. Academic Press.
- [156] Rezaei, P. S., Shafaghat, H. ve Daud, W. M. A. W. (2014), Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review, *Applied Catalysis A: General*, 469, 490–511.
- [157] Bulushev, D. A. ve Ross, J. R. (2011), Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review, *Catalysis today*, 171 (1), 1–13.
- [158] Chen, G., Wang, L., Zhang, J., Chen, F. ve Anpo, M. (2009), Photophysical properties of a naphthalimide derivative encapsulated within Si-MCM-41, Ce-MCM-41 and Al-MCM-41, *Dyes and Pigments*, 81 (2), 119–123.
- [159] Sullivan, R. ve Meyer, J. (1975), Catalyst Effects on Yields and Product Properties in Hydrocracking, *ACS Symposium Series, Cilt 20*, 28–51.
- [160] Ateş, F. ve Özcan, Ö. (2018), Preparation and Characterization of Activated Carbon from Poplar Sawdust by Chemical Activation: Comparison of Different Activating Agents and Carbonization Temperature, *European Journal of Engineering Research and Science*, 3.11, 6–11.
- [161] Aygün, A., Yenisoý-Karakaş, S. ve Duman, I. (2003), Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and mesoporous materials*, 66 (2-3), 189–195.
- [162] Tseng, R.-L., Wu, F.-C. ve Juang, R.-S. (2003), Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, *Carbon*, 41 (3), 487–495.
- [163] Annadurai, G., Juang, R.-S. ve Lee, D.-J. (2002), Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, 92 (3), 263–274.
- [164] Sun, G. ve Xu, X. (1997), Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (3), 808–812.
- [165] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y. ve Yasumori, A. (2003), Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of colloid and interface science*, 262 (1), 194–199.

- [166] Tsai, W.-T., Hsu, H.-C., Su, T.-Y., Lin, K.-Y. ve Lin, C.-M. (2008), Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 73–78.
- [167] Özacar, M. ve Şengil, A. (2006), A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time, *Journal of environmental management*, 80 (4), 372–379.
- [168] Bagane, M. ve Guiza, S. (2000), Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annales de Chimie Science des Matériaux, Cilt* 25 (8). Elsevier, 615–625.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Habibe BÜYÜKTUNÇER
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Kırcaali/Bulgaristan 1987
E-posta adresi : habibe.buyuktuncer@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2018, Müşteri Temsilcisi, Erişim Müşteri Hizmetleri A.Ş.
- 2014, Satış Temsilcisi, Aytemiz Mimarlık
- 2012, Satış Mühendisi, PSC International
- 2011, Anadolu Üniversitesi, Açık Öğretim Fakültesi, İşletme
- 2010, Ar-Ge Mühendisi, KYK Yapı Kimyasalları Ltd. Şti.
- 2010, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü