

**ÇEŞİTLİ BİTKİSEL ATIKLARIN KARBONİZASYON
YOLUYLA DEĞERLENDİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Didem ÖZÇİMEN**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

EYLÜL 2007

**ÇEŞİTLİ BİTKİSEL ATIKLARIN KARBONİZASYON
YOLUYLA DEĞERLENDİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Didem ÖZÇİMEN
(506002110)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Temmuz 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Eylül 2007**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Esen BOLAT (Y.T.Ü.)
Prof.Dr. Ferhat YARDIM (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Sibel ÖZDOĞAN (M.Ü.)

EYLÜL 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, bitkisel biyokütle kaynakları olan kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğunun farklı koşullardaki karbonizasyon davranımı ve karbonizasyon koşullarının katı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Termogravimetrik analiz sisteminde gerçekleştirilen deneylere ait veriler kullanılarak karbonizasyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Jenkner tipi retort sisteminde gerçekleşen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün yakıt ve adsorban olarak kullanımına yönelik çalışmalar yapılmış, adsorban olarak kullanımı için farklı koşullarda aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbon numuneleri ile bakır adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Bana bu çalışmayı gerçekleştirme olanağı sağlayan, tez çalışmam süresince, sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle her türlü sorunumun çözümünde yardımcı olan, destek, ilgi ve zamanını hiç esirgemeyen, çok kıymetli hocam Prof.Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli düşünce ve önerileri ile tezimin şekillenmesindeki katkılarından dolayı, her konuda desteğini gördüğüm kıymetli hocam Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım değerli hocam Prof.Dr. Esen BOLAT'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyiminden faydalandığım ve büyük yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. Hanzade AÇMA'ya içten teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. Reha YAVUZ, Doç.Dr. Nilgün YAVUZ, Doç.Dr. Serdar YAMAN, Dr. Ayşe Arifoğlu, Dr. Abdullah CEYHAN, Kim.Yük.Müh. Esra ENGİN, Kim.Yük.Müh. İlkün ORBAK, Kim.Yük.Müh. Berrin BAY'a teşekkür ederim. Bana her konuda destek olan sevgili arkadaşım Dr. Melek EROL'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her anımda yanımda olan sevgili annem, babam ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında hep yanımda hissettiğim, hiçbir konuda fedakarlıktan kaçınmayan, çok sevdiğim değerli eşim Kim. Müh. Mehmet Murat ÖZÇİMEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Haziran 2007

Didem ÖZÇİMEN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BİYOKÜTLENİN KARBONİZASYONU VE PİROLİZİ	4
2.1 Biyokütle Enerjisi	4
2.2 Biyokütle Türleri	7
2.3 Biyokütlenin Karbonizasyonu ve Pirolizi	10
2.3.1 Biyokütle karbonizasyon ve pirolizini etkileyen parametreler	13
2.4 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu ve Sonuçların Değerlendirilmesi	18
2.4.1 Biyokütle numunelerine uygulanan analizler	19
2.4.2 Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu	22
2.4.2.1 Kullanılan termogravimetrik analiz (TGA) sisteminin tanıtılması	22
2.4.2.2 Kullanılan jenknner tipi karbonizasyon retortunun tanıtılması	24
2.4.2.3 Jenknner tipi retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri	26
2.4.2.4 Karbonizasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi	26
2.4.2.5 Karbonizasyon sıcaklığının katı ürün verimine etkisi	28
2.4.2.6 Karbonizasyon gaz atmosferinin katı ürün verimine etkisi	30
2.4.2.7 Tanecik boyutunun katı ürün verimine etkisi	33
2.4.2.8 Isıtma hızının katı ürün verimine etkisi	35
2.4.2.9 Numune özelliklerinin katı ürün verimine etkisi	37
2.4.2.10 Karbonizasyon sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesi	38
2.4.3 Ürün karakterizasyonu	46
2.4.3.1 Katı ürünlerin karakterizasyonu	46
2.4.3.2 Sıvı ürünlerin karakterizasyonu	54

3. KARBONİZASYON VE PİROLİZ KİNETİĞİ	60
3.1 Coats-Redfern Yöntemi	63
3.2 Horowitz-Metzger Yöntemi	64
3.3 Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi	65
3.4 Van Krevelen Yöntemi	66
3.5 Bitkisel Biyokütle Kaynaklarının Karbonizasyon ve Piroлиз Kinetiği Konusunda Yapılan Çalışmalar	66
3.6 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyon Kinetiği	71
3.6.1 Karbonizasyon TGA eğrilerinin değerlendirilmesi	71
3.6.2 Karbonizasyon TGA eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçlarının değerlendirilmesi	72
3.6.3 Karbonizasyon gaz atmosferinin kinetik parametrelere etkisi	78
3.6.4 Isıtma hızının kinetik parametrelere etkisi	81
3.6.5 Tanecik boyutunun kinetik parametrelere etkisi	84
3.6.6 Numune özelliklerinin kinetik parametrelere etkisi	85
4. BİTKİSEL ATIKLARDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ	87
4.1 Aktif Karbonun Tanımı ve Kısa Tarihçesi	87
4.2 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	88
4.3 Aktif Karbonun Özellikleri ve Sınıflandırılması	89
4.4 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri	90
4.5 Bitkisel Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar	93
4.6 Aktif Karbonun Kullanım Alanları	100
4.7 Adsorpsiyon	100
4.8 Çözelti İçindeki Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	102
4.9 Adsorpsiyon İzotermi	103
4.9.1 Freundlich izotermi	104
4.9.2 Langmuir izotermi	105
4.10 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	106
4.11 Adsorban Türleri ve Özellikleri	107
4.12 Atık Sulardaki Ağır Metallerin Aktif Karbon İle Adsorpsiyonu	108
4.13 Deneysel Çalışma ve Sonuçların Değerlendirilmesi	111
4.13.1 Aktivasyon koşullarının aktif karbon özelliklerine etkisi	112
4.13.2 Bitkisel atıklardan aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu	120

4.13.3 Aktif karbon numuneleri ile sıvı çözeltiden bakır iyonlarının adsorpsiyonu	128
4.13.3.1 Optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi	128
4.13.3.2 Adsorpsiyon izotermelerinin türetilmesi	129
4.13.3.3 Adsorpsiyon izoterm sonuçlarının değerlendirilmesi	132
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	135
5.1 Sonuçlar	135
5.2 Öneriler	145
KAYNAKLAR	146
EKLER	165
ÖZGEÇMİŞ	225

KISALTMALAR

BTEP	:Bin Ton Eşdeğer Petrol
KEP	:Kilogram Eşdeğer Petrol
TGA	:Termogravimetrik Analiz
ASTM	:American Society for Testing and Materials
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spectrometer
GC-MS	:Gas Chromatography-Mass Spectrometer
BET	:Brunauer, Emmett ve Teller
ASAP	:Automatic Surface and Microporosity Analyzer
SEM	:Scanning Electron Microscope

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 : Türkiye birincil enerji kaynakları üretimi	2
Tablo 1.2 : Türkiye birincil enerji kaynakları tüketimi	2
Tablo 2.1 : Yakıtların ortalama enerji içerikleri	9
Tablo 2.2 : Karbonizasyon katı ürünü kullanım alanları	11
Tablo 2.3 : Karbonizasyon ve piroliz yöntemlerinin koşulları	12
Tablo 2.4 : Kayısı, fındık, üzüm ve kestanenin üretim değerleri (ton)	18
Tablo 2.5 : Kayısı, fındık, üzüm ve kestane üretimi için ekili alanlar (hektar)	19
Tablo 2.6 : Biyokütle numunelerinin üst ısıl değerleri (orijinal numune)	20
Tablo 2.7 : Biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları (kuru temel)	20
Tablo 2.8 : Biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları (kuru temel)	21
Tablo 2.9 : Biyokütle numunelerinin yapısal analiz sonuçları (kuru temel)	22
Tablo 2.10 : Kayısı çekirdeğinin karbonizasyon deney parametreleri	25
Tablo 2.11 : Fındık kabuğunun karbonizasyon deney parametreleri	25
Tablo 2.12 : Üzüm çekirdeği ve kestane kabuğunun karbonizasyon deney parametreleri	25
Tablo 2.13 : Kayısı çekirdeğinin 823 K'deki karbonizasyon deney sonuçları	27
Tablo 2.14 : Fındık kabuğunun statik atmosferdeki karbonizasyon deney sonuçları	27
Tablo 2.15 : Üzüm çekirdeğinin ortalama tanecik boyutu (0.657 mm) için karbonizasyon deney sonuçları	27
Tablo 2.16 : Kestane kabuğunun ortalama tanecik boyutu (0.377 mm) için karbonizasyon deney sonuçları	28
Tablo 2.17 : Tanecik boyutunun kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği numunelerinin karbonizasyon katı ürün verimlerine etkisi	34
Tablo 2.18 : Kayısı çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi	39
Tablo 2.19 : Fındık kabuğunun farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi	40
Tablo 2.20 : Üzüm çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi	41
Tablo 2.21 : Kestane kabuğunun farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleri için tasarım matrisi	42
Tablo 2.22 : Karbonizasyon deney sonuçları için $G_{deneyse}$ ve G_{kritik} değerlerinin karşılaştırılması	43
Tablo 2.23 : Karbonizasyon katı ürünlerinin üst ısıl değerleri	46

Tablo 2.24: Karbonizasyon katı ürünlerinin kısa analiz sonuçları (kuru temel)	47
Tablo 2.25: Biyokütle numunelerinin fiziksel özellikleri	50
Tablo 2.26: Kayısı çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerinin fiziksel özellikleri	51
Tablo 2.27: Fındık kabuğunun farklı koşullarda karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerinin fiziksel özellikleri	51
Tablo 2.28: Üzüm çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerinin fiziksel özellikleri	52
Tablo 2.29: Kestane kabuğunun farklı koşullarda karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerinin fiziksel özellikleri	52
Tablo 2.30: Karbonizasyon sıvı ürünlerinin üst ısı değerleri	55
Tablo 2.31: Biyokütle numunelerinin karbonizasyon sıvı ürünlerinin ağırlıklı hidrokarbon miktarları	56
Tablo 2.32: Biyokütle numunelerinin karbonizasyon sıvı ürünlerinin kolon kromatografisi sonuçları	57
Tablo 2.33: Sıvı ürünlerin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar	58
Tablo 2.34: Sıvı ürünlerin pH değerleri	59
Tablo 3.1 : Karbonizasyon kinetik parametrelerinin hesaplandığı deney koşulları	73
Tablo 3.2 : Katı hal bozunma kinetiği hesaplamasında kullanılan teorik modeller	74
Tablo 3.3 : Biyokütle numunelerinin hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametrelerinin karbonizasyon koşullarına göre değişimi	76
Tablo 3.4 : Biyokütle numunelerinin hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametrelerinin karbonizasyon koşullarına göre değişimi	77
Tablo 3.5 : Biyokütle numunelerinin hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin Van Krevelen yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametrelerinin karbonizasyon koşullarına göre değişimi	79
Tablo 3.6 : Biyokütle numunelerinin lignin bileşeninin Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametrelerinin karbonizasyon koşullarına göre değişimi	80
Tablo 3.7 : Biyokütle numunelerinin lignin bileşeninin Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametrelerinin karbonizasyon koşullarına göre değişimi	82
Tablo 3.8 : Biyokütle numunelerinin lignin bileşeninin Van Krevelen yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametrelerinin karbonizasyon koşullarına göre değişimi	83
Tablo 4.1 : Aktif karbonun buhar ve sıvı faz uygulamaları ile önemli kullanım alanları	101
Tablo 4.2 : Fındık kabuğu karbonizasyon katı ürününün farklı koşullarda aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri	117
Tablo 4.3 : Fındık kabuğunun farklı koşullarda aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri	118

Tablo 4.4 : Fındık kabuğu ve karbonizasyon katı ürününden fiziksel harmanlama yöntemiyle elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri	119
Tablo 4.5 : Orijinal biyokütle, karbonizasyon katı ürünü ve aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri	121
Tablo 4.6 : Aktif karbonların mikro gözenek hacmi ve alan değerleri	122
Tablo 4.7 : Orijinal biyokütle numunelerinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar	123
Tablo 4.8 : Karbonizasyon katı ürünlerinin FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar	124
Tablo 4.9 : Aktif karbonların FTIR analiz spektrumuna göre tanımlanabilen fonksiyonel gruplar	125
Tablo 4.10: Aktif karbon, karbonizasyon katı ürünü ve orijinal biyokütle numunelerinin boehm analizi sonuçları	126
Tablo 4.11: Aktif karbonların iyot sayıları	127
Tablo 4.12: Fındık kabuğundan üretilen aktif karbonun Freundlich ve Langmuir katsayıları	130
Tablo 4.13: Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonun Freundlich ve Langmuir katsayıları	131
Tablo 4.14: Üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonun Freundlich ve Langmuir katsayıları	131
Tablo 4.15: Kestane kabuğundan üretilen aktif karbonun Freundlich ve Langmuir katsayıları	131

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçler	7
Şekil 2.2 : Biyokütle türlerinin sınıflandırılması	7
Şekil 2.3 : Biyokütle karbonizasyon ve pirolizini etkileyen parametreler	13
Şekil 2.4 : TGA cihazının kesiti	23
Şekil 2.5 : Jenkner tipi karbonizasyon retortu	24
Şekil 2.6 : Sıcaklığın kayısı çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	29
Şekil 2.7 : Sıcaklığın fındık kabuğu karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	29
Şekil 2.8 : Sıcaklığın üzüm çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	29
Şekil 2.9 : Sıcaklığın kestane kabuğu karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	29
Şekil 2.10 : Azot gazı debisinin kayısı çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	32
Şekil 2.11 : Azot gazı debisinin fındık kabuğu karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	32
Şekil 2.12 : Azot gazı debisinin üzüm çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	32
Şekil 2.13 : Azot gazı debisinin kestane kabuğu karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	32
Şekil 2.14 : Tanecik boyutunun kayısı çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	34
Şekil 2.15 : Tanecik boyutunun fındık kabuğu karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	34
Şekil 2.16 : Isıtma hızının kayısı çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	36
Şekil 2.17 : Isıtma hızının fındık kabuğu karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	36
Şekil 2.18 : Isıtma hızının üzüm çekirdeği karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	36
Şekil 2.19 : Isıtma hızının kestane kabuğu karbonizasyon katı ürün verimine etkisi	36
Şekil 2.20 : Gözeneklilik ölçümünün yapıldığı civa porozimetresi	49
Şekil 2.21 : Gözeneklilik ölçümünde kullanılan numune kabı	50
Şekil 4.1 : Aktif karbon gözenek yapısı	90
Şekil 4.2 : Yüzey alanı ölçümünde kullanılan cihaz	114
Şekil 4.3 : Aktif karbonların farklı süreler için bakır adsorplama kapasiteleri	129

ÇEŞİTLİ BİTKİSEL ATIKLARIN KARBONİZASYON YOLUYLA DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Enerji ihtiyacımızın büyük bir bölümünü karşılayan fosil enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenecek olmaları ve büyük oranda çevre kirliliği yaratmaları sebebiyle, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın olarak kullanımı gerekmektedir. Güneş, rüzgar, hidrolik, jeotermal, dalga ve biyokütle en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli açısından çeşitlilik göstermektedir. Ancak, hızla artan talebi karşılarken, kesikli olmayan ve çevreyle uyumlu enerji kaynaklarına yönelmek de önemlidir. Bu bağlamda, biyokütle enerjisi, fosil yakıtlara önemli bir alternatif seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyokütle, özellikle gelişmekte olan ülkeler için, uygulama alanı geniş enerji kaynaklarından biri olup sadece yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile aynı zamanda stratejik bir enerji kaynağı da sayılmaktadır.

Biyokütle enerji kaynakları, farklı türlerde enerji üretmek amacıyla doğrudan veya çeşitli dönüşüm süreçleri ile değerlendirilmektedir. Termokimyasal süreçler ile biyokütle sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmekte ve bu ürünler enerji üretiminde ve çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılabilir. Karbonizasyon ve piroliz, biyokütlenin inert ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve yoğunlaşmayan gaz ürünlere dönüşmesini sağlayan termokimyasal dönüşüm prosesleridir. Özellikle katı ürün verimi hedeflendiğinde, biyokütleyle uygulanan ısıl bozundurma işlemi karbonizasyon adını almaktadır. Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün, katı yakıt olarak kullanıldığı gibi, metalurjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde kullanılabilir. Ayrıca katı ürün, aktive edilerek aktif karbon olarak da değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada, kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu biyokütle numunelerinin, Jenkner tipi karbonizasyon retortu ve Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılarak, iki farklı sistemde karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, ısıtma hızı, tanecik boyutu ve azot gazı debisinin karbonizasyon katı ürün verimleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Biyokütle numunelerinin retortta gerçekleştirilen karbonizasyonları için istatistiksel değerlendirme yapılmış ve karbonizasyon koşullarının katı ürün verimine etkisini gösteren ve korelasyon katsayıları 0.91-0.95 arasında değişen farklı ampirik eşitlikler türetilmiştir.

Biyokütle numunelerinin termogravimetrik analiz cihazındaki (TGA) karbonizasyonları, izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilmiş ve karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak, BASIC dilinde yazılmış bir bilgisayar programı ile karbonizasyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Biyokütle numunelerinin termogravimetrik analiz cihazında, belirlenen koşullardaki karbonizasyonunu temsil eden kinetik parametreler, Dharwadkar-Karkhanavala, Coats-Redfern ve Van Krevelen hesaplama yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplanan kinetik parametrelerin, numuneden numuneye ve kullanılan hesaplama yöntemi ile karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Uygun kinetik modellerin hemiselüloz ve selüloz bileşeninin karbonizasyonu için $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$, lignin bileşeninin karbonizasyonu için ise $f(\alpha)=0.5.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ model denklemleri ile temsil edildiği bulunmuştur.

Çalışmanın son kısmında, farklı hammaddelerden farklı aktivasyon koşullarında aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu hammaddelerinden üretilen aktif karbonların, sıvı çözültiden bakır adsorpsiyonu amacıyla kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, 0.377 mm ortalama tanecik boyutuna sahip kestane kabuğu ve 0.657 mm ortalama tanecik boyutuna sahip üzüm çekirdeği numuneleri ile, 1-1.4 mm tanecik boyutundaki fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği numunelerine, fiziksel harmanlama yöntemiyle $ZnCl_2$ ilave edildikten sonra, azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızıyla, 823 K sıcaklıkta aktivasyon gerçekleştirilmiş; üretilen aktif karbonların, sıvı çözültideki bakır iyonlarını, farklı koşullarda adsorplama kapasiteleri incelenmiş ve adsorpsiyon deney verilerinin, Freundlich ve Langmuir izotermlerine uyduğu belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerine, en geniş yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olan, kestane kabuğundan elde edilen aktif karbon ile ulaşılmıştır.

EVALUATION OF VARIOUS VEGETABLE RESIDUES BY CARBONIZATION

SUMMARY

Due to the depletion of fossil fuels which meet most of our energy requirements in near future and the environmental pollution, necessitates the usage of alternative renewable energy sources extensively. The energy of solar, wind, hydro, geothermal, wave and biomass are the most important renewable energy sources. Turkey has a large variety of biomass energy potential. However, it is very important to choose the sustainable and environmental friendly energy sources. In this context, biomass is considered as an important alternative energy source to fossil fuels. Biomass energy which has many applications is a very strategic energy sources, since it is cultivated in everywhere and provides the social and economical development. Furthermore, many chemicals and biofuel are produced by using biomass.

To produce energy, biomass resources are used directly or after many conversion processes. Thermochemical conversion processes are applied, to produce liquid products, gas products and solid products which are used in many applications. Carbonization and pyrolysis are the thermochemical process that converts biomass into liquid, charcoal and non-condensable gases, by heating the biomass in the absence of air. If the purpose is to maximize the solid product yield, a low temperature, low heating rate process which is called carbonization would be chosen. Charcoal, which is called solid product of carbonization, is used in many commercial applications such as: metallurgical, domestic and chemical. And also it can be used to produce activated carbon.

In this study, carbonization process has been conducted on the samples of apricot stone, hazelnut shell, grapeseed and chestnut shell to determine the effects of carbonization temperature, heating rate, particle size and sweep gas flow rate on the solid product yields. The carbonization process is carried out in two different systems namely a Jenkner type fixed bed carbonization retort and Thermogravimetric Analyzer (TGA). To investigate the effect of carbonization parameters, a statistical design technique was applied to the experimental results obtained in retort system. Empirical equations which have high regression coefficients ranging from 0.91 to 0.95 were developed between the carbonization conditions and solid product yield.

A computer program in BASIC was used to calculate the carbonization kinetic parameters from experimental non-isothermal thermogravimetric data of biomass samples. Carbonization kinetic parameters of biomass samples were calculated by using Dharwadkar-Karkhanavala, Coats-Redfern and Van Krevelen calculation methods. It was determined that the values of the kinetic parameters showed

differences depending on the method of calculation, sample type and carbonization conditions. $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ is determined as best fitting model equation for hemicellulose and cellulose components. On the other hand, for the thermal decomposition of lignin $f(\alpha)=0.5.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ is determined as best fitting model equation.

In the last part of study, activated carbon production from different raw materials at different activation conditions was achieved. The utility of apricot stone, hazelnut shell, grapeseed and chestnut shell activated carbons for the adsorption of copper ions were investigated. For this purpose, grapeseed with an average particle size of 0.657 mm, chestnut shell with an average particle size of 0.377 mm, apricot stone with a particle size of 1-1.4 mm and hazelnut shell with a particle size of 1-1.4 mm samples were physical mixed with ZnCl_2 and then carbonized in nitrogen atmosphere with heating rate of 20 K/min at temperature of 823 K. The effects of temperature and pH value on copper ion adsorption capacities of all activated carbons were investigated. It was observed that the experimental adsorption results were successfully represented by Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. It was observed that the activated carbon sample is produced from chestnut shell which has the largest surface area and pore volume showed the maximum adsorption capacity among all the activated carbon samples.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, yaşamın temel girdilerinden, ülkelerin ise sosyo-ekonomik kalkınma hızlarının en önemli itici güçlerinden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta, buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Fosil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, fiyat artışları ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri dünya genelinde bu enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanımını ve yeni enerji teknolojilerinin gerekliliğini açıkça ortaya koymuş ve ülkeler doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma-uygulama çalışmalarını hızlandırmışlardır.

Ülkemizin 2000-2004 yılları arasındaki birincil enerji kaynakları üretim değerleri Tablo 1.1' de, enerji tüketim değerleri ise Tablo 1.2'de verilmektedir. 2000 yılında $26,855 \cdot 10^3$ ton eşdeğer petrol (TEP) olan birincil enerji kaynakları üretimi, 2004 yılında $24,397 \cdot 10^3$ TEP değerine düşmüştür. Taşkömürü, linyit ve petrol gibi fosil yakıtların üretimleri düşüş gösterirken, hidrolik enerjinin üretiminde önemli bir artış kaydedilmiştir [1].

Buna karşılık, 2000 yılında $81,251 \cdot 10^3$ TEP olan toplam enerji tüketimi, 2004 yılında $87,819 \cdot 10^3$ TEP değerine yükselirken, kişi başına olan enerji tüketim değeri 1,205 kilogram eşdeğer petrol (KEP) değerinden 1,231 KEP değerine yükselmiştir.

Tablo 1.1 ve 1.2'de sunulan veriler ülkemiz enerji gereksiniminin önemli bir bölümünün dışalım yoluyla sağlandığını açıkça göstermektedir. Bu nedenle, ülkemizin her yıl artan enerji dışalımının azaltılması ve enerji kullanımından kaynaklanan çevre sorunlarının en aza indirilmesi için yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın ve etkin kullanımı gerekmektedir.

Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli açısından çeşitlilik göstermektedir. Ancak, hızla artan talebi karşılarken, çevreyle uyumlu enerji

Tablo 1.1: Türkiye Birincil Enerji Kaynakları Üretimi [1]

Kaynaklar	2000	2001	2002	2003	2004
Taşkömürü (10^3 Ton)	2,259	2,357	2,245	2,059	1,946
Linyit (10^3 Ton)	60,854	59,572	51,660	46,168	43,709
Asfaltit (10^3 Ton)	22	31	5	336	722
Petrol (10^3 Ton)	2,749	2,551	2,420	2,375	2,276
Doğal Gaz (10^6 m ³)	639	312	378	561	708
Hidrolik (GWh)	30,879	24,010	33,684	35,330	46,084
Jeotermal Elektrik (GWh)	76	90	105	89	93
Jeotermal Isı (10^3 TEP)	648	687	730	784	811
Rüzgar (GWh)	33	62	48	61	58
Güneş (10^3 TEP)	262	287	318	350	375
Odun (10^3 Ton)	16,938	16,263	15,614	14,991	14,393
Hayvan-Bitki Atıkları (10^3 Ton)	5,981	5,790	5,609	5,439	5,278
TOPLAM (10^3 TEP)	26,855	25,173	24,727	23,978	24,397

Tablo 1.2: Türkiye Birincil Enerji Kaynakları Tüketimi [1]

Kaynaklar	2000	2001	2002	2003	2004
Taşkömürü (10^3 Ton)	15,393	11,039	13,756	17,535	18,904
Linyit (10^3 Ton)	64,384	61,010	52,039	46,051	44,823
Asfaltit (10^3 Ton)	22	31	5	336	722
Petrol (10^3 Ton)	31,072	29,661	29,776	30,669	31,729
Doğal Gaz (10^6 m ³)	15,086	16,339	17,694	21,374	22,446
Hidrolik (GWh)	30,879	24,010	33,684	35,330	46,084
Jeotermal Elektrik (GWh)	76	90	105	89	93
Jeotermal Isı (10^3 TEP)	648	687	730	784	811
Rüzgar (GWh)	33	62	48	61	58
Güneş (10^3 TEP)	262	287	318	350	375
Odun (10^3 Ton)	16,938	16,263	15,614	14,991	14,393
Hayvan-Bitki Atıkları (10^3 Ton)	5,981	5,790	5,609	5,439	5,278
TOPLAM (10^3 TEP)	81,251	75,952	78,711	83,970	87,819
Kişi Başına Tüketim (KEP)	1,205	1,108	1,130	1,187	1,231

kaynaklarına yönelmek de önemlidir. Bu bağlamda, biyokütle enerjisi, önemli bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

“Biyokütle” temel bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan, kısa sürede yenilenebilen bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler olarak tanımlanabilir. Bu kaynaklardan üretilen enerji ise “biyokütle enerjisi” olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle, özellikle gelişmekte olan ülkeler için, uygulama alanı geniş enerji kaynaklarından biri olup sadece yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile aynı zamanda stratejik bir enerji kaynağı da sayılmaktadır [2].

1800’lü yılların ortalarına kadar, dünyadaki enerji ve yakıt gereksinimlerinin büyük bölümünü karşılamış olan biyokütle, sanayileşmiş ülkelerde, başlangıçta yavaş daha sonra ise hızlı bir şekilde yerini fosil yakıtlara terk etmeye başlamıştır. Fakat, 1970’li yıllarda yaşanan petrol krizi sonrasında birçok hükümet tarafından yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütlenin öneminin farkına varılmış; ithal edilen petrolden kaynaklanan bütçe açığının ödemeler dengesindeki olumsuzluklarının, yerli kaynaklara yönelerek ithal petrol tüketiminin azaltılması ile giderilebileceği anlaşılmıştır [3].

Biyokütle kaynakları, enerji üretmek amacıyla doğrudan veya çeşitli dönüşüm süreçleri ile değerlendirilmektedir. Isıl bozundurma süreçleri ile biyokütle sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmekte ve bu ürünler enerji üretiminde ve çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılabilir.

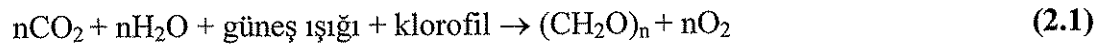
Bu çalışmada, bitkisel biyokütle kaynakları olan kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğunun farklı koşullardaki karbonizasyon davranımı ve karbonizasyon koşullarının katı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Termogravimetrik analiz sisteminde gerçekleştirilen deneylere ait veriler kullanılarak karbonizasyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Jenkner tipi retort sisteminde gerçekleşen karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünün yakıt ve adsorban olarak kullanımına yönelik çalışmalar yapılmış, adsorban olarak kullanımı için farklı koşullarda aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbon numuneleri ile bakır adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

2. BİYOKÜTLENİN KARBONİZASYONU VE PİROLİZİ

2.1 Biyokütle Enerjisi

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan, bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı; bu kaynaklardan üretilen enerji ise “Biyokütle Enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle şeklinde depolanmış enerjiye dönüşümü insan yaşamı için esastır. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir [4].

Karbondioksitin fotosentez yoluyla organik bileşiklere dönüştürülmesi sonucunda güneş enerjisi, biyokütlerde sabit karbon olarak depolanmaktadır. Bu adım aşağıdaki denklemle gösterilmektedir [3].



CH_2O yapıtaşı ile gösterilen karbonhidratların oluşumu için yaklaşık 470 kJ enerji depolanmaktadır ve açığa çıkan oksijen sudan kaynaklanmaktadır. Fotosentezin moleküler mekanizması ile ilgili hala yanıtlanamamış pek çok soru bulunmasına karşın, taze biyokütle gelişimi için gerekli olan koşullar bilinmektedir. Bunlar: karbondioksit, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışık, klorofil katalizörü ve bir canlı bitkidir. Güneş ışığının biyokütle tarafından tutulma veriminin üst limitinin % 8-15 arasında değiştiği tahmin edilmekte; ancak birçok biyokütle türü için bu değerin % 1 veya daha küçük olduğu düşünülmektedir [3].

Selülozik biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana organik bileşeni içerir. Doğada en çok rastlanan ve odunun ana organik bileşiklerinden biri olan selüloz, β -1, 4-D glukopiranoz düz zincirlerini içeren, ortalama molekül ağırlığı 100,000 olan bir polimerdir. Büyük bitki dokularının önemli bölümü selülozdur. Saf

selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formülde “n” polimerizasyon derecesini belirtmektedir. Lineer yapıdaki selüloz zinciri anhidrit glikozların birbirine bağlanmasıyla oluşmuştur. Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve sıkı bir kristal yapı oluşur. Esas olarak kristal bir yapıya sahip olan selüloz amorf bölgeler de içermektedir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için yapı içersine su giremez; ancak yapıdaki hidroksil gruplarına hidrojen köprüleri ile su bağlanır ve bitişik zincirler arasına girerek onları birbirinden ayırır; böylece hücre çeperinde daralma ve genişlemeler olur. Bu nedenle, hidroksil grupları, selülozun higroskopik özellik göstermesini sağlar. Selüloz; su, seyreltik asit ve alkalide çözünmez; ancak derişik asit ve alkalide çözünür, hidroliz ürünü ise glikozdur. Odun selülozu, hücrelerin büyüklüğü ve şekli dolayısıyla morfolojik bakımdan sürekli olmayıp, pamuk selülozundan oldukça farklıdır [5].

Hemiselüloz, ksilanlar ve galaktoglukomannanlardan oluşmuş, iki değişik yapıda olup; glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-O-metil glukoronik asitten oluşan bir polisakkarit karışımıdır. Hemiselüloz, genellikle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına (<30,000) sahip, selülozun aksine amorf yapıda ve seyreltik asit ve alkalide çözünebilir higroskopik bir polisakkarittir. Hidrolizinde odun şekeri denilen ksiloz ve arabinoz ile asetik asit, metanol gibi maddeler elde edilmektedir [5].

Lignin, karmaşık bağlı; yüksek molekül ağırlıklı bileşik olup $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9-1.7}$ kapalı formülü ile ifade edilmektedir. Yumuşak odunlarda sert odunlara nazaran daha fazla lignin bulunur ve daha yüksek polimerleşme derecesine sahiptir. Molekül ağırlığı 900-10,000 arasında değişen, amorf yapıda, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren lignin, üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir. Yapısındaki %6-24 oranında bulunan metoksil ($-OCH_3$) grubu ile karakterize edilir. Odunun su ve alkol-benzen karışımında çözünen maddeleri ekstrakte edildikten sonra derişik asit (%72’lik sülfürik asit ve %45’lik hidroklorik asit çözeltileri) ile tepkimesi sonrasında geride bıraktığı madde lignindir. Lignin, selüloz lifleri arasında bulunmaktadır ve higroskopikliği selüloz ve hemiselülozdan daha azdır [5].

Selülozik biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerin dışında, ekstraktif madde, su ve çeşitli inorganik bileşenleride içermektedir. Ekstraktif madde, polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilen fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler ve eterlerden oluşmaktadır [3, 5].

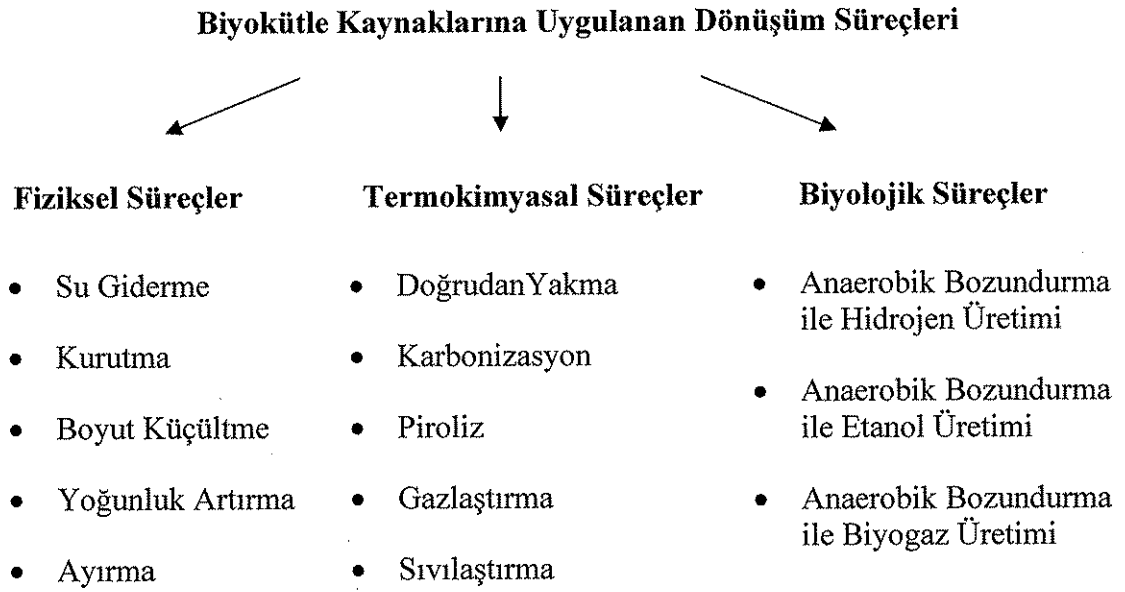
Biyokütle yenilenebilir ve çevre açısından temiz bir enerji kaynağıdır. Biyokütle yakıldığında karbondioksit açığa çıkmasına rağmen, biyokütle enerji kaynaklarını genel olarak fotosentez yoluyla atmosferdeki karbondioksiti kullanan bitkisel atıklar oluşturduğu için, çevreye CO₂ salınımı açısından önemli bir katkı söz konusu değildir. Başka bir deyişle, biyokütle doğal karbon çevriminin bir parçasıdır. Biyokütle yakıtları ihmal edilebilecek derecede az kükürt içerdiği için yakıldıkları zaman asit yağmurlarına neden olan kükürtoksitler oluşmaz. Ayrıca, biyokütlenin yakılmasıyla, kömürün yakılması sonucu elde edilen külden daha az miktarda kül elde edilir ve bu kül tarımsal amaçlar için toprakta katkı maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca, kentsel katı atıkların enerji üretimi için değerlendirilmesi belediyelerdeki atık yönetim problemini azaltmaktadır [6].

Biyokütle, hemen her yerde yetiştirilebilmesi, üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, depolanabilir olması, düşük ısı şiddetlerinin yeterli olması, sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması gibi özelliklere sahip olduğundan enerji kaynağı olarak kullanılabilir [6].

Ancak biyokütle ile biyokütleden oluşmuş fosil yakıtların yapıları fiziksel ve kimyasal olarak birbirinden oldukça farklıdır. Enerji kaynağı olarak kullanılabilen çeşitli biyokütle türlerinin, fosil yakıtlara kıyasla sahip olduğu dezavantajlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir [7]:

1. Enerji içerikleri oldukça düşüktür,
2. Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içerirler,
3. Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduklarından taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar ve
4. Heterojen yapıya sahiptirler.

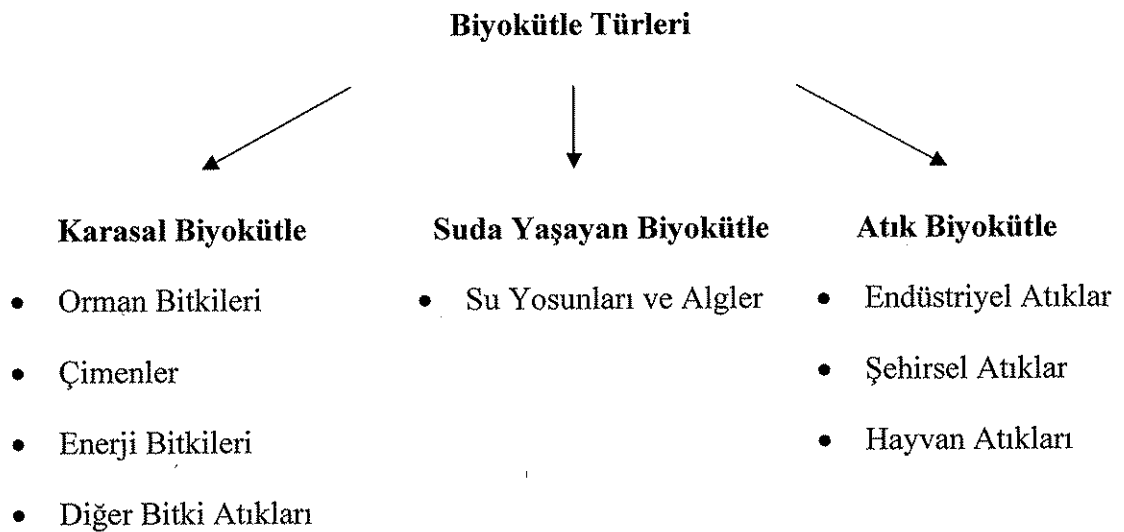
Biyokütle kaynaklarının sahip olduğu bu dezavantajları Şekil 2.1’de özetlenen çeşitli dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırmak olasıdır [3].



Şekil 2.1: Biyokütle Kaynaklarına Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

2.2 Biyokütle Türleri

Biyokütle enerji kaynakları çok çeşitli olmakla beraber genel olarak karasal, suda yaşayan ve atık biyokütle türleri olarak aşağıdaki gibi (Şekil 2.2.) sınıflandırılabilirler [8-16]:



Şekil 2.2: Biyokütle Türlerinin Sınıflandırılması

Karasal biyokütle türleri orman bitkileri, çimenler, enerji bitkileri ve bitki atıkları olmak üzere dört grup altında incelenebilir: *Orman bitkilerine*, hem odun endüstrisinin hem de ormanların doğrudan işletilmesi sonucu oluşan atıklar ile odunsu ve otsu (mevsimlik) bitkiler dahil edilmektedir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde ağaçlar halen en önemli enerji kaynağı durumundadır. *Çimenler*, biyokütlenin en yaygın formudur. Bir kez ekildiğinde kendiliğinden her yıl çıkan çimenler, sentetik yakıtlara dönüştürme için aday hammadde olarak önerilmektedir. Çoğu çimen hasat sonrasında yeniden oluşmakta ve yılda birden fazla hasat yapılabilir. *Enerji bitkileri*, özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilerdir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, sorgum, şeker kamışı ve soya, ayçiçeği, pamuk gibi bitkisel yağ içeren bitkiler verilebilir. Bitkisel yağlar, yüksek enerji içeriğine sahip olmaları nedeniyle önem taşımaktadırlar. Enerji bitkilerinin yenilenebilir olmaları, fosil yakıtlara kıyasla daha az kirliliğe yol açmaları ve enerji depolama sorununu ortadan kaldırmaları, enerji sorunu çözümünde alternatif yakıt olarak kullanımlarını sağlamaktadır. Besin gereksinimini karşılamak için ekilen ürünlere göre daha az ilaçlama ve daha az gübre gerektirmeleri, diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanlarda dahi üretilibilmeleri ve böylece yeni doğal yaşam alanlarının gelişmesini sağlamaları gibi özellikleri de enerji bitkilerinin yetiştirilmesinin çevre açısından olumlu diğer yönleridir. *Bitki atıkları*, genel olarak tarımsal amaçla üretilen yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler ve nişastalı bitkilerden elde edilmekte olup bunların hem kendileri hem de kök, sap, kabuk gibi atıkları biyokütle kaynakları olarak kullanılmaktadır. Tahıldan elde edilen saman ve diğer ekinlerden sağlanan gövde türü atıklar, tarımdan elde edilen bitki atıklarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bunlar diğer ekin atıklarından düşük nem içerikleri ile ayrılmaktadır. Ayrıca sert kabuklu yemişlerin kabukları ve meyve çekirdekleri gibi yüksek atık potansiyeli olan biyokütle türleride bu grupta incelenebilir.

Suda yaşayan biyokütle türleri deniz ve göllerde bulunan deniz otlarını, yosunları, saz bitkilerini ve bazı mikroorganizmaları içerir. Bu biyokütle türleri çok yüksek nem içeriğiyle karakterize edilirler. Bunların biyokütle kaynağı olarak kullanımını artıran etkenlerin başında büyüme hızlarının çok yüksek olması ve yetiştirilme alanlarının çokluğu gelmektedir.

Atık biyokütle türleri endüstriyel atıklar, şehir ve hayvan atıkları olmak üzere üç başlık altında incelenebilir: *Endüstriyel atıkları* genel olarak gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıkları oluşturmaktadır. *Şehir atıkları* ise sıvı (kanalizasyon) ve katı (çöpler) atıklar olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Bu atıklar genel olarak farklı türde maddelerin (yiyecek, metal, lastik, plastik, cam vb.) karışımından oluştuğu için enerji üretmek amacıyla kullanımlarında birtakım zorlukları da beraberlerinde getirmektedirler. Ancak, özellikle sanayileşmiş ülkelerde atık bolluğu ve çevreye olan zararları nedeniyle bu tür atıkların değerlendirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. *Hayvan atıkları* su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları gibi bazı istenmeyen özelliklere sahiptir. Tarımsal karasal biyokütle grubuna da alınabilen hayvan atıkları güneşte kurutulduktan sonra doğrudan yakılarak veya anaerobik sindirimle biyogaz üretiminde kullanılarak değerlendirilirler. Bileşimlerinin farklılığına rağmen hayvan atıklarının ısı içeriği, bitkilerin ısı içeriğinden çok farklı değildir. Bu değerler yaklaşık olarak hayvan atıkları için 14-22 MJ/kg aralığında değişirken kuru bazda bitkiler için 17.5 MJ/kg olarak verilmektedir [8-16]. Tablo 2.1’de farklı biyokütle kaynakları ile fosil yakıtların ortalama enerji içerikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir [2].

Tablo 2.1: Yakıtların Ortalama Enerji İçerikleri [2]

Yakıt	Enerji İçeriği (MJ/kg)
Odun (%20 nemli)	15
Kağıt (yığın halinde gazete)	17
Kuru tezek	16
Deste halinde saman	14
Şeker kamışı	14
Evsel atıklar	9
Taze kesim çimen	4
Doğalgaz	55
Petrol	42
Kömür	28

2.3 Biyokütlenin Karbonizasyonu ve Pirolyzi

Biyokütlenin havasız veya inert ortamda ısı bozunmaya uğratılması sonucu enerji içeriği yüksek fosil yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilir. Karbonizasyon işleminde, biyokütle havasız veya inert ortamda ısı etkisiyle bozundurulur, karbon içeriği yüksek ürünler elde edilmektedir. Biyokütlenin karbonizasyonunda ki temel tepkime, karbonhidrat bileşiğindeki suyun ayrılmasıdır [7]:



Uygulamada yukarıdaki tepkimenin yanısıra başka tepkimelerde gerçekleştiği için karbonizasyon sırasında gaz ürün oluşumunda söz konusudur. Gerçekleşen tepkimelerin en önemlileri aşağıda verilmiştir [7]:



Karbonizasyonun ana ürünü “char” olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır. Katı ürün (char), odundan elde edildiğinde odun kömürü adını almaktadır [7].

Karbonizasyon katı ürününün Tablo 2.2’de özetlendiği gibi yakıt olarak, metalurjik amaçlarla ve çeşitli kimya endüstrilerinde kullanımı söz konusudur. Katı ürünün bütün kullanım alanları için önemli olan özellikleri; döküm yoğunluğu, kül, kükürt ve uçucu madde içeriği, gözeneklilik, yüzey alanı, ısı değeri, sertlik ve öğütülebilirlik olarak sıralanabilir [17, 18].

Isıl bozundurma sonucu oluşan CO ve H₂ gaz ürün karışımının ön bileşenleridir; ayrıca çalışma koşullarına ve biyokütlenin nem içeriğine bağlı olarak değişen oranlarda metan ve karbondioksit de oluşmaktadır. Literatürde biyokütlenin cinsine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişen gaz bileşimleri verilmiştir. Gaz bileşimlerindeki en önemli değişimlerin 773-1,273 K sıcaklık aralığında olduğu saptanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak şehir çöpleri ve odunun kullanıldığı bir çalışmada elde edilen gaz karışımı içerisindeki hidrojen ve karbonmonoksitin hacim

yüzdesinin 673 K' in üzerinde sürekli artmaya başladığı; bu artışın gaz karışımının sadece bu iki bileşenden oluştuğu 1,273 K'e kadar sürdüğü saptanmıştır [20]. Biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda bozundurulması gaz ürün veriminde artışa, sıvı ve katı ürün veriminde ise düşmeye neden olmaktadır [21].

Tablo 2.2: Karbonizasyon Katı Ürünü Kullanım Alanları [19]

Yakıt Olarak	Metalurjik Amaçlı	Kimya Endüstrisinde
Doğrudan yakıt olarak; • Pişirme • Isınma • Tütün kurutma	• Bakır üretimi • Pirinç üretimi • Dökme demir üretimi • Çelik üretimi • Nikel üretimi	• Aktif karbon • Karbon siyahı • Karbondisülfür • Kalsiyum karbür • Silisyum karbür
Karışım yakıt olarak; • Katı-su karışımları • Katı-fuel karışımları • Katı-bitkisel yağ kökenli yakıt karışımları	• Alüminyum üretimi • Zırhlı plaka üretimi • Dökme plaka üretimi	• Potasyum siyanür • Karbonmonoksit • İlaç • Pastel boya • Toprak ıslahı • Isıl işlem
Briketleme ile yakıt olarak;		

Karbonizasyon veya pirolizde sıvı/katı ürün oranı ısıtma hızına ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Düşük ısıtma hızında ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işleminde maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleştirilen ısıl bozunma işleminde ise maksimum sıvı ürün verimine ulaşılır. Ayrıca ısıl bozunma, yüksek sıcaklık ve basınçta çeşitli katalizörlerin varlığında gerçekleştirilerek, biyokütleden yüksek verimle sıvı ürünler elde edilebilmektedir [21].

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oranda oksijen ve kül içermesi, asiditesi, aşındırıcı olması ve polimerizasyona yatkınlığı bu ürünlerin yakıt özelliklerini ve ısıl değerlerini sınırlamaktadır. Bu nedenle, söz konusu ürünlerin motor yakıtları gibi yüksek hidrokarbon içeriğine sahip olmaları için önemli değişikliklere uğratılması gerekmektedir. Bu amaçla sıvı ürünler, doğrudan hidrojenle veya prosesin ara ürünleri ile tepkimeye sokularak yüksek basınç ve sıcaklıklarda yüksek hidrojen/karbon oranına sahip yakıtlar elde edilebilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklık ve basınçta sıvı ürünlerin katalitik hidrojenasyonu ve

deoksijenasyonu ile daha yüksek hidrojen/karbon oranına sahip yakıtların elde edilmesi mümkündür [3].

Biyokütleye uygulanmakta olan farklı karbonizasyon ve piroliz yöntemlerinin koşulları Tablo 2.3'te özetlenmiştir [22].

Tablo 2.3: Karbonizasyon ve Piroliz Yöntemlerinin Koşulları [22]

Yöntem	Reaktörde Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık (K)	Ürünler
Karbonizasyon	Saatler	Çok düşük	673	Katı
Basınçlı karbonizasyon	15 dak.- 2 saat	Orta	723	Katı
Geleneksel piroliz	5-30 dak.	Düşük	873	Yağ, gaz, katı
Hızlı piroliz	0.5-5 s	Çok yüksek	923	Yakıt yağı
Flaş-sıvı piroliz	< 1 s	Yüksek	< 923	Yakıt yağı
Flaş-gaz piroliz	< 1 s	Yüksek	< 923	Kimyasallar, gaz
Ultra piroliz	< 0.5 s	Çok yüksek	1,273	Kimyasallar, gaz
Vakum pirolizi	2-30 s	Orta	673	Yakıt yağı
Hidro-piroliz	< 10 s	Yüksek	< 773	Yakıt yağı
Metano-piroliz	< 10 s	Yüksek	> 973	Kimyasallar

Isıl bozundurma süreci, yavaş pirolizde, biyokütlenin enerji içeriği yüksek ve daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile oksijensiz ortamda, uzun sürede gerçekleşmektedir [3, 23].

Hızlı pirolizde ise, ısıl bozundurma süreci yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu süreçte biyokütle, havasız ortamda hızla ısıtılır, bozunma sonucu açığa çıkan gazlar yoğunlaşarak koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür. Oluşan sıvı ürün piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyo-yağ, biyo-petrol, biyo-yakıt, piro-odunsu asit, odun sıvısı, odun yağı, odun distilatı gibi birçok şekilde adlandırılır ve doğrudan yakıt, benzin, dizel yakıtı üretimi ve çeşitli kimyasalların eldesi için kullanılır. Bir başka deyişle, geleneksel yakıtlara alternatif bir yakıttır ve dünya petrol rezervlerinin azalmasıyla gittikçe önem kazanmaktadır. Hızlı pirolizin önemli başlıca özellikleri şunlardır [24]:

- Çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızının olması,
- Sıcaklığın 773 K civarında olması ve

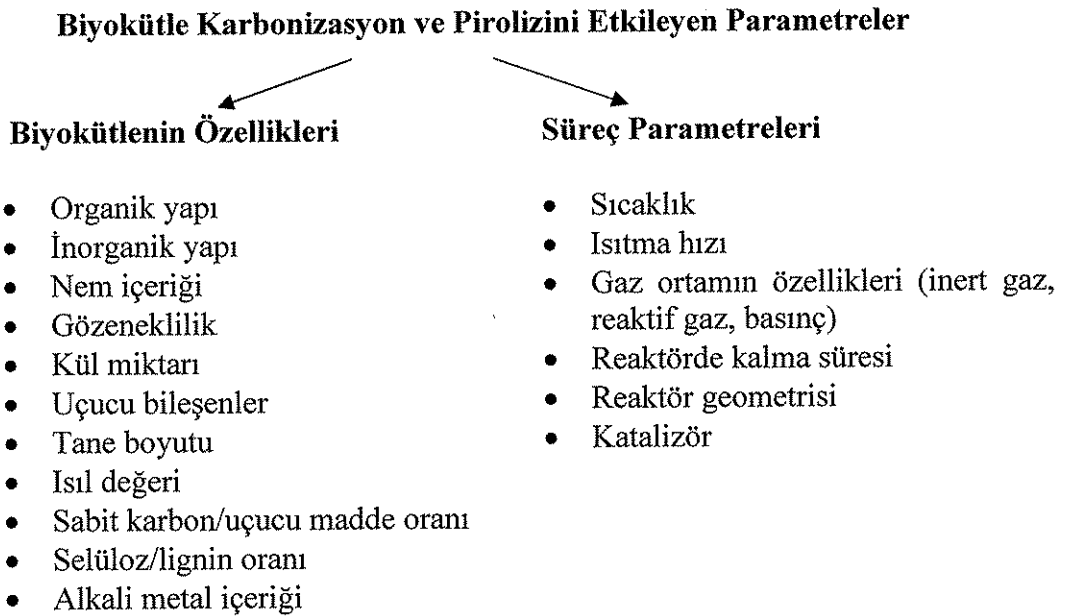
- Piroliz gazlarının biyo-yag eldesi için hızlı soğutulması.

Hızlı piroliz yönteminde biyokütlenin bir veya bir kaç saniyede 673-923 K arası sıcaklıkta kalması sağlanmaktadır. Biyokütlenin hızlı ısıtılması, biyoküttele bulunan polimerik bileşenlerin kırılmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da oksijenlenmiş monomer ve polimerlerden oluşan, ağırlıkça %60-70 oranında birincil gaz ürünler oluşmaktadır. Hızlı piroliz neticesinde elde edilen ürünün hızlı ve etkili bir şekilde soğutulması ve kısa reaktörde kalma süreleri belirli ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır [25].

2.3.1 Biyokütle Karbonizasyon ve Pirolizini Etkileyen Parametreler

Biyokütlenin karbonizasyonu ve pirolizi Şekil 2.3'te şematik olarak özetlenen biyokütle özelliklerinden ve süreç parametrelerinden önemli ölçüde etkilenmektedir [3, 26-30].

Proses parametreleri içerisinde reaktörde kalma süresi ve sıcaklık, ürün verimini ve dağılımını en çok etkileyen parametrelerdir. Reaktörde kalma süresinin kısa olması maksimum sıvı ürün veriminin elde edilmesine, kalma süresinin uzun ve sıcaklığın düşük olması ise maksimum katı ürün veriminin elde edilmesine neden olmaktadır [3].



Şekil 2.3: Biyokütle Karbonizasyon ve Pirolizini Etkileyen Parametreler

S.Katyal ve çalışma arkadaşları [31] şeker kamışı posasının karbonizasyonunu sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmişler ve sıcaklık, ısıtma hızı, inert gaz debisi ile tanecik boyutu gibi parametrelerin katı ürün bileşimi ve verimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Deneyler, 523-973 K sıcaklık aralığında, 5-30 K/dak. ısıtma hızı ve debisi 0-700 ml/dak. aralığında değişen azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Katı ürün verimi ve bileşimini etkileyen parametrelerden en önemlisinin karbonizasyon sıcaklığı olduğu görülmüştür. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı ve verimdeki düşüşün 773 K' e kadar hızlı olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Katı ürün veriminin ısıtma hızı ve tanecik boyutundan çok etkilenmediği gözlemlenmiştir. İnert gaz debisinin artması ile katı ürün verimi azalmıştır. Oluşan katı ürünün sabit karbon ve kül içeriğinin sıcaklıkla arttığı, 773 K'den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün yüksek karbon içeriğine sahip olduğu, yenilenebilir yakıt ve aktif karbon üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

G.Chen ve çalışma arkadaşları [32] pirinç atığı ve testere talaşının pirolizini dikdörtgenler prizması ve silindirik şekle sahip iki farklı sistemde gerçekleştirmiş ve sıcaklık, uçucu maddenin reaktörde kalma zamanı, ısıtma hızı, reaktörün geometrik şekli gibi parametrelerin gaz ürün verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Isıtma hızı, sıcaklık ve uçucu maddenin reaktörde kalma zamanı arttıkça gaz ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiştir. Dikdörtgenler prizması şeklindeki reaktör aynı hacimdeki silindirik reaktörden daha büyük yüzey alanına sahip olduğundan numune ile reaktör arasındaki ısı transferinin daha etkin bir şekilde gerçekleştiği ve bunun sonucunda gaz ürün veriminin arttığı belirlenmiştir.

S.Şensöz [33] çam ağacı kabuğunun sabit yataklı bir reaktörde pirolizini gerçekleştirmiş, sıcaklık (573-773 K) ve ısıtma hızının (7-40 K/dak.) ürün verimleri üzerine etkisini incelemiştir. Sıcaklık ve ısıtma hızı arttırıldığında katı ürün veriminde azalma görülmüştür. En yüksek katı ürün verimi 573 K piroliz sıcaklığında, 7 K/dak. için %59.26, 40 K/dak. için %54.31 olarak bulunmuştur. S.Şensöz ve arkadaşlarının [34] yaptığı çalışmada ise zeytin saplarının sabit yataklı bir reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı (623-773 K), tanecik boyutu (0.224-1.8 mm), ısıtma hızı (10-50 K/dak.) ve sürükleyici gaz debisi (50-200 ml/dak.) parametrelerinin ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık, ısıtma

hızı ve sürükleyici gaz debisinin artması durumunda katı ürün veriminde azalış, tanecik boyutunun artması durumunda ise bir miktar artış gözlenmiştir.

A.Demirbaş [35] fındık kabuğu ve mısır koçanının farklı sıcaklıklarda (550 K-1,150 K) karbonizasyonunu gerçekleştirmiş ve karbonizasyon ürün (katı, gaz, sıvı) verimlerinin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimini incelemiştir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça gaz ürün veriminde artış, katı ürün veriminde düşüş gözlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı 550 K'den 1,150 K'e çıkarıldığında fındık kabuğunun katı ürün verimi %47.1'den %31.8'e düşerken, mısır koçanının katı ürün verimi %31.8 'den %19.1'e düşmüştür. Tüm sıcaklık aralığı göz önüne alındığında fındık kabuğunun katı ürün veriminin mısır koçanı katı ürün veriminin yaklaşık 1.5 katına eşit olduğu saptanmıştır.

A.A.Lappas ve çalışma arkadaşları [36] sürekli katı beslemesi ile döner akışkan yataklı reaktörde biyokütlenin flaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Bu sistemde geleneksel ve katalitik piroliz etkin bir biçimde yürütülmüştür. Flaş piroliz koşulları sağlanmış ve ağırlıkça %70 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Geleneksel pirolizde elde edilen katı ürün verimi katalitik pirolizde elde edilen katı ürün veriminden düşük olmuştur. Bu çalışmada kullanılan iki katalizörün (FML ve ZSM-5) sıvı üründe bulunan farklı kimyasal grupların verimlerini çok fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Uygun katalizörlerin kullanımı ile kararlı yapıda sıvı ürün üretiminin gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Ancak, sıvı ürün kararlılığı ve yakıt kalitesini etkileyen faktörler hakkında daha kesin sonuçlar alabilmek için daha fazla deney yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

C. Açıkgoz ve çalışma arkadaşları [37] piroliz sıcaklığı (673-973 K), ısıtma hızı (100-800 K/dak.), tanecik boyutu (0.425-1.8 mm) ve azot gazı debisinin (50-400 ml/dak.) piroliz ürünlerinin verimine etkilerini incelemek için keten tohumunun sabit yataklı reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın 823 K, tanecik boyutunun 0.6-1.8 mm, ısıtma hızının 300 K/dak., sürükleyici gaz debisinin 100 ml/dak. olduğu durumda ağırlıkça %57.7 olarak maksimum sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Piroliz ürünleri elementel analiz, kromatografik ve spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu analizler sonucunda $CH_{1.64}O_{0.11}N_{0.03}$ formülüne ve 38.45 MJ/kg ısı değere sahip olan sıvı ürünün yenilenebilir bir yakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

A. E. Pütün ve çalışma arkadaşları [38] sabit yataklı bir reaktörde soya küspesi pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Statik ortam, azot gazı ve su buharının sürükleyici gaz olarak kullanıldığı ortamlar olmak üzere üç farklı ortamda deneyler yapılmıştır. Isıtma hızının 5 K/dak. olarak seçildiği, sıcaklığın 673-773 K aralığında, tanecik boyutunun 0.225-1.8 mm aralığında ve azot gazı debisinin 50-400 ml/dak. aralığında değiştiği koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Azot gazı debisindeki değişimin katı ürün verimini etkilemediği, sıcaklık artışıyla katı ürün veriminin azaldığı ve su buharının kullanılması halinde katı ürün veriminin düştüğü gözlenmiştir. A. Pütün ve arkadaşları ayçiçek küspesi [39], *Euphorbia rigida* [40], fıstık [41] ve fındık kabuğu [42] gibi farklı biyokütlelerin pirolizi üzerine benzer çalışmalar gerçekleştirmişlerdir.

N. Özbay ve arkadaşları [43] çığit tohumu kullanarak atmosferik basınçta düşük sıcaklıkta gerçekleştirdikleri piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin yapısal analizlerini ve su buharının bu yapılar üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Piroliz deneyleri statik ve su buharı atmosferinde, Heinze retortunda, 40 g örnek ile 7 ve 40 K/dak. ısıtma hızlarında, 673, 773, 823 ve 973 K piroliz sıcaklıklarında ve 0.6, 1.3, 2.7 cm/s su buharı akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yüksek ısıtma hızı ve sıcaklık katı ürün verimini düşürmüştür. Su buharının kullanıldığı piroliz deneyleri sonrasında parafinlerce daha zengin olan ve daha fazla miktarda sıvı ürün ele geçirilmiştir. N. Özbay ve arkadaşları [44] bir başka çalışmalarında ise Heinze retortu ve boru reaktör olmak üzere iki farklı sistemde çığit tohumu pirolizini gerçekleştirmişler ve sıcaklık (573-973 K) ile sürükleyici gaz atmosferinin (50-400 ml/dak.) ürün verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Her iki sistem için de piroliz parametrelerinin katı ürün verimi üzerindeki etkisi benzer olmuştur. Sıcaklık ve azot debisindeki artış katı ürün verimini azaltıcı yönde etki etmiştir.

A.R. Fraga ve arkadaşları [45] şeker kamışı küspesi ve kayın ağacının hızlı pirolizini, 1-1,000 K/s aralığındaki farklı ısıtma hızlarında, 0-100 s alıkonma sürelerinde ve 573-1,173 K sıcaklık aralıklarında incelemişlerdir. Elde edilen sıvı ürünlere GC-MS incelemesi yapılmış ve ısıtma hızının artışıyla ürün molekül ağırlıklarında düşme görülmüştür.

V. Ramesh ve çalışma arkadaşları [46] okaliptüs ağacı atıklarıyla yapılan hidropiroliz çalışmasında ise H₂ basıncının ve iki aşamalı sabit yataklı bir reaktörde numunenin koyulduğu yatak yüksekliğinin elde edilen sıvı ürünün yapısal bileşimi üzerine etkisi

incelenmiştir. Yatak yüksekliği ve basınçtaki artışın, toplam uçucu madde ve katran verimini düşürdüğü ve ürünlerin daha fazla aromatik ve daha az oksijenli yapıda olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak derin yatakta ve ortalama basınçta yapılan hidropiroliz sonucunda daha hafif, daha az oksijenli ve daha dayanıklı sıvı ürünler elde edilebileceği ve yüksek basıncında önemli miktarda sıvı ürün kaybına neden olduğu görülmüştür.

K. Raveendran ve çalışma arkadaşları [24] odun ve 12 farklı biyokütlenin pirolizine biyokütle mineral madde içeriğinin etkisini incelemişlerdir. Biyokütle mineral madde içeriğinin düşmesinin, uçucu ürün verimini, başlangıç bozunma sıcaklığını, bozunum hızını ve odun kömürü verimini arttırdığını saptamışlardır. Çalışmada ayrıca, mineral madde içermeyen biyokütle numunelerinin ısı bozunumlarında sıvı ürün veriminin yükseldiği, elde edilen odun kömürlerinin aktif yüzey alanlarının arttığı ancak odun kömürü ısı değerlerinde önemli bir artış görülmediği de belirtilmektedir.

J.B. Kandpal ve R.C. Maheshwari [47] okaliptüs, akasya ve kolza türü biyokütlelerden 0.6 m uzunluğunda ve 5-7 cm çapında örnekler hazırlayarak 1 m³ hacmindeki kil fırında termokimyasal dönüşümünü incelemişlerdir. Artan ısı bozunum sıcaklığıyla birlikte odun kömürü verimi düşerken, odun kömürünün ısı değerinin arttığını saptamışlardır. %32-33 oranında odun kömürü verimi elde edilmiştir.

J.Piskorz ve çalışma arkadaşları [48] tatlı sorgum küspesi ve işlenmemiş tatlı sorgum bitkisi kullanarak, 673-833 K sıcaklık aralığında ve oluşan gaz ürünler için farklı reaktörde kalma süreleri uygulayarak hızlı piroliz gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık arttıkça katı ürün verimi düşmekte ve uçucuların reaktörde kalma süresi arttıkça sıvı ürün verimi azalırken katı ve gaz ürün verimi artış göstermektedir. Çok yüksek şeker içeriğinden dolayı işlenmemiş haldeki tatlı sorgum bitkisi sıcaklığa karşı daha duyarlı olup, hızlı piroliz uygulamalarında küspenin daha çok tercih edilebileceği düşünülmektedir. Ancak işlenmemiş tatlı sorgum bitkisi kullanıldığında, daha düşük sıcaklıklarda çalışılması gerekeceğinden yüksek verimde katı ürün eldesi mümkün olacaktır.

F.Ateş ve arkadaşları [49] çalışmalarında *Euphorbia rigida* ve susam sapsı ile sabit yataklı reaktörde iki farklı katalizör kullanarak piroliz gerçekleştirmişlerdir. İki ürün

içinde iki farklı katalizör çeşidinin değişik oranlarda kullanıldığı ve katalizörün kullanılmadığı piroliz deneyleri için katalizörün ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Kullanılan katalizörün hammaddeye oranı artırıldığında sıvı ürün verimi artmış, ancak katı ürün verimi çok fazla değişmemekle beraber bir miktar azalma göstermiştir.

2.4 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyonu ve Sonuçların Değerlendirilmesi

Karbonizasyon deneysel çalışmalarında atık potansiyeli yüksek olan meyve çekirdekleri ve kuruyemiş kabukları kullanılmıştır. Malatya yöresinden sağlanan kayısı çekirdeği (*Prunus Armeniaca*), Giresun yöresinden sağlanan fındık kabuğu (*Corylus Avellana*), Nevşehir yöresinden sağlanan üzüm çekirdeği (*Vitis Vinifera*) ve Bursa yöresinden sağlanan kestane kabuğu (*Castanea Sative Mill*) numunelerinin karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan biyokütle kaynaklarının elde edildiği hammaddelerin Türkiye ve Dünya üretim değerleri ve ekili alanları karşılaştırıldığında (Tablo 2.4 ve Tablo 2.5), ülkemizde çok miktarda yetiştirildikleri görülmektedir. Dünya fındık üretiminin yaklaşık %60-70'ini karşılayan ülkemizde 2005 yılında yaklaşık 500,000 ton fındık üretilmiş ve bu üretim için yaklaşık 379,000 hektar alan ekilmiştir. Kayısı özellikle Malatya bölgemizde yetiştirilmekte olup 2005 yılı içerisinde 370,000 ton üretilmiştir. Ülkemiz koşulları kestane üretimi için uygun olmakla birlikte özellikle Bursa yöresinde üretim oldukça fazladır. Üzüm üretiminde ise Türkiye, İtalya, Fransa, Amerika Birleşik Devletleri ve Çin'den sonra beşinci sırada yer almaktadır. 2005 yılında ülkemizde 3,650,000 ton üzüm üretilmiştir.

Tablo 2.4: Kayısı, Fındık, Üzüm ve Kestanenin Üretim Değerleri (Ton) [50]

Ürün	2001	2002	2003	2004	2005
Kayısı (Türkiye)	517,000	352,000	499,000	350,000	370,000
(Dünya)	2,471,600	2,510,420	2,788,328	2,782,589	2,822,223
Fındık (Türkiye)	625,000	600,000	480,000	350,000	500,000
(Dünya)	882,004	834,944	686,577	612,793	747,289
Üzüm (Türkiye)	3,250,000	3,500,000	3,600,000	3,500,000	3,650,000
(Dünya)	60,742,643	61,964,528	63,411,700	67,070,746	66,413,39
Kestane (Türkiye)	47,000	47,000	48,000	49,000	49,000
(Dünya)	954,616	1,029,062	1,118,972	1,116,378	1,128,773

Tablo 2.5: Kayısı, Fındık, Üzüm ve Kestane Üretimi İçin Ekili Alanlar (Hektar)[50]

Ürün		2001	2002	2003	2004	2005
Kayısı	(Türkiye)	64,130	64,650	65,500	63,800	64,000
	(Dünya)	388,439	403,849	436,251	425,906	436,581
Fındık	(Türkiye)	345,450	350,296	368,357	345,000	379,000
	(Dünya)	502,775	510,246	529,101	508,651	537,277
Üzüm	(Türkiye)	525,000	530,000	530,000	530,000	530,000
	(Dünya)	7,458,718	7,497,030	7,489,669	7,525,739	7,320,445
Kestane	(Türkiye)	35,100	36,300	37,200	38,000	38,000
	(Dünya)	320,932	329,155	339,245	333,699	334,746

2.4.1 Biyokütle numunelerine uygulanan analizler

Biyokütle numunelerinin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla ısıl değer ölçümleri, kısa analizleri ve elementel analizleri ASTM standartlarına [51-54] uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Aynı numunelerin yapısal özelliklerini belirlemek için ise ekstraktif madde analizleri ASTM standardına [55] göre gerçekleştirilmiştir. Lignin analizleri Van Soest yöntemi [56], holoselüloz (hemiselüloz+selüloz) analizleri [57] no'lu kaynakta belirtilen yöntem ve TAPPI standardı [58] uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Biyokütle numunelerinin ısıl değerleri Janke&Kunkel marka IKA-Calorimeter C7000 model cihaz kullanılarak ölçülmüş ve ölçüm sonuçları Tablo 2.6'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, üzüm çekirdeğinin üst ısıl değerinin diğer biyokütlelere göre daha yüksek olduğu ve kestane kabuğunun en düşük üst ısıl değere sahip olduğu görülmektedir.

Biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları incelendiğinde (Tablo 2.7), uçucu madde içeriklerinin %69.74 ile %77.12 arasında değiştiği görülmektedir. En düşük uçucu madde içeriği kestane kabuğu numunesine aittir. En yüksek uçucu madde içeriği ise kayısı çekirdeği numunesine aittir.

Biyokütle numunelerinin sabit karbon değerlerinin %21.47 ile %28.67 arasında değiştiği saptanmıştır. En düşük sabit karbon içeriğine kayısı çekirdeği numunesi, en yüksek sabit karbon içeriğine ise kestane kabuğu numunesi sahiptir.

Biyokütle numunelerinin kül içeriklerinin değişim aralığının %1.41-7.49 olduğu saptanmıştır. En düşük kül değerinin kayısı çekirdeği numunesine ait olduğu, en yüksek kül değerinin ise üzüm çekirdeği numunesine ait olduğu görülmektedir.

Tablo 2.6: Biyokütle Numunelerinin Üst Isıl Değerleri (orjinal numune) [59]

Numune Adı	Üst Isıl Değer (MJ/kg)
Kayısı Çekirdeği	19.28
Fındık Kabuğu	18.33
Üzüm Çekirdeği	20.51
Kestane Kabuğu	15.49

Tablo 2.7: Biyokütle Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları (kuru temel)

Numune Adı	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Kayısı Çekirdeği	77.12	21.47	1.41
Fındık Kabuğu	71.67	26.51	1.83
Üzüm Çekirdeği	70.53	21.98	7.49
Kestane Kabuğu	69.74	28.67	1.59

Biyokütle numunelerinin elementel analizi Euro EA 3000 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz deneylerinde, kalay kapsüller içine konan biyokütle numuneleri 1,293 K'de saf oksijen ortamında yakılarak çıkan gazların analiziyle numunelerin C, H, N içerikleri belirlenmiştir. C, H, N ve kuru temelde kül içerikleri toplamı 100'den çıkarılarak elementel oksijen içerikleri hesaplanmıştır. Oksijen gazının ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum gazının basıncı 4 bar'dır.

Biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları Tablo 2.8'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek karbon içeriğine fındık kabuğu numunesinin (%46.31), en düşük karbon içeriğine ise kestane kabuğu numunesinin (%35.66) sahip olduğu saptanmıştır.

Biyokütlelerin elementel hidrojen içerikleri incelendiğinde ise, en yüksek hidrojen içeriğinin %6.58 değeri ile üzüm çekirdeği numunesine, en düşük hidrojen içeriğinin de %2.53 değeri ile fındık kabuğu numunesine ait olduğu görülmektedir.

Biyokütle numunelerinin elementel oksijen içerikleri incelendiğinde, en yüksek oksijen içeriğinin %53.63 değeri kestane kabuğu numunesine, en düşük oksijen içeriğinin de %44.05 değeri ile üzüm çekirdeği numunesine ait olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre, deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütle numuneleri ölçülebilir miktarlarda elementel kükürt içermemektedirler. Biyokütle numuneleri arasında en yüksek elementel azot içeriğine üzüm numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Kayısı çekirdeği numunesinin ölçülebilir miktarda azot içermediği saptanmıştır.

Tablo 2.8: Biyokütle Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları (kuru temel) [59]

Elementel Analiz	Kayısı Çekirdeği	Fındık Kabuğu	Üzüm Çekirdeği	Kestane Kabuğu
C (%)	41.04	46.31	41.97	35.66
H (%)	5.15	2.53	6.58	4.53
O (%)	52.77	46.51	44.05	53.63
N (%)	-	0.40	2.12	0.37
O/C	0.96	0.75	0.79	1.13
H/C	1.50	0.66	1.88	1.52
N/C	-	0.007	0.043	0.009
S(%)	-	-	-	-
Ampirik formül	$CH_{1.51}O_{0.96}$	$CH_{0.66}O_{0.75}N_{0.007}$	$CH_{1.88}O_{0.79}N_{0.043}$	$CH_{1.52}O_{1.13}N_{0.009}$

Elementel analiz sonuçları kullanılarak kayısı çekirdeğinin ampirik formülünün $CH_{1.51}O_{0.96}$, fındık kabuğunun ampirik formülünün $CH_{0.66}O_{0.75}N_{0.007}$, üzüm çekirdeğinin ampirik formülünün $CH_{1.88}O_{0.79}N_{0.043}$ ve kestane kabuğunun ampirik formülünün de $CH_{1.52}O_{1.13}N_{0.009}$ olduğu saptanmıştır.

Biyokütle numunelerine ait yapısal analiz sonuçları Tablo 2.9’da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ekstraktif madde içeriklerinin %6.97 ile %19.79 arasında

değiştirdiği saptanmıştır. En düşük ekstraktif madde içeriğine fındık kabuğu numunesinin, en yüksek ekstraktif madde içeriğine ise üzüm çekirdeği numunesinin sahip olduğu saptanmıştır. Biyokütle numunelerinin lignin içerikleri incelendiğinde ise, değişim aralığının %33.92-42.80 olduğu saptanmıştır. En düşük lignin içeriğine kayısı çekirdeği numunesinin, en yüksek lignin içeriğine ise kestane kabuğu numunesinin sahip olduğu saptanmıştır. Biyokütle numunelerinin holoselüloz (hemiselüloz+selüloz) içerikleri incelendiğinde, numunelerin holoselüloz içeriklerinin %43.78 ile %59.27 arasında değiştiği saptanmıştır. En düşük holoselüloz içeriğine fındık kabuğu numunesi sahip olup, en yüksek holoselüloz içeriğine ise kayısı çekirdeği numunesinin sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 2.9: Biyokütle Numunelerinin Yapısal Analiz Sonuçları (kuru temel) [59]

Numune Adı	Ekstraktif Madde (%)	Lignin (%)	Holoselüloz (%)
Kayısı Çekirdeği	10.04	33.92	59.27
Fındık Kabuğu	6.97	41.64	43.78
Üzüm Çekirdeği	19.79	41.64	44.40
Kestane Kabuğu	8.71	42.80	58.95

2.4.2 Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı ve Jenkner tipi karbonizasyon retortu kullanılarak iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir.

2.4.2.1 Kullanılan termogravimetrik analiz (TGA) sisteminin tanıtılması

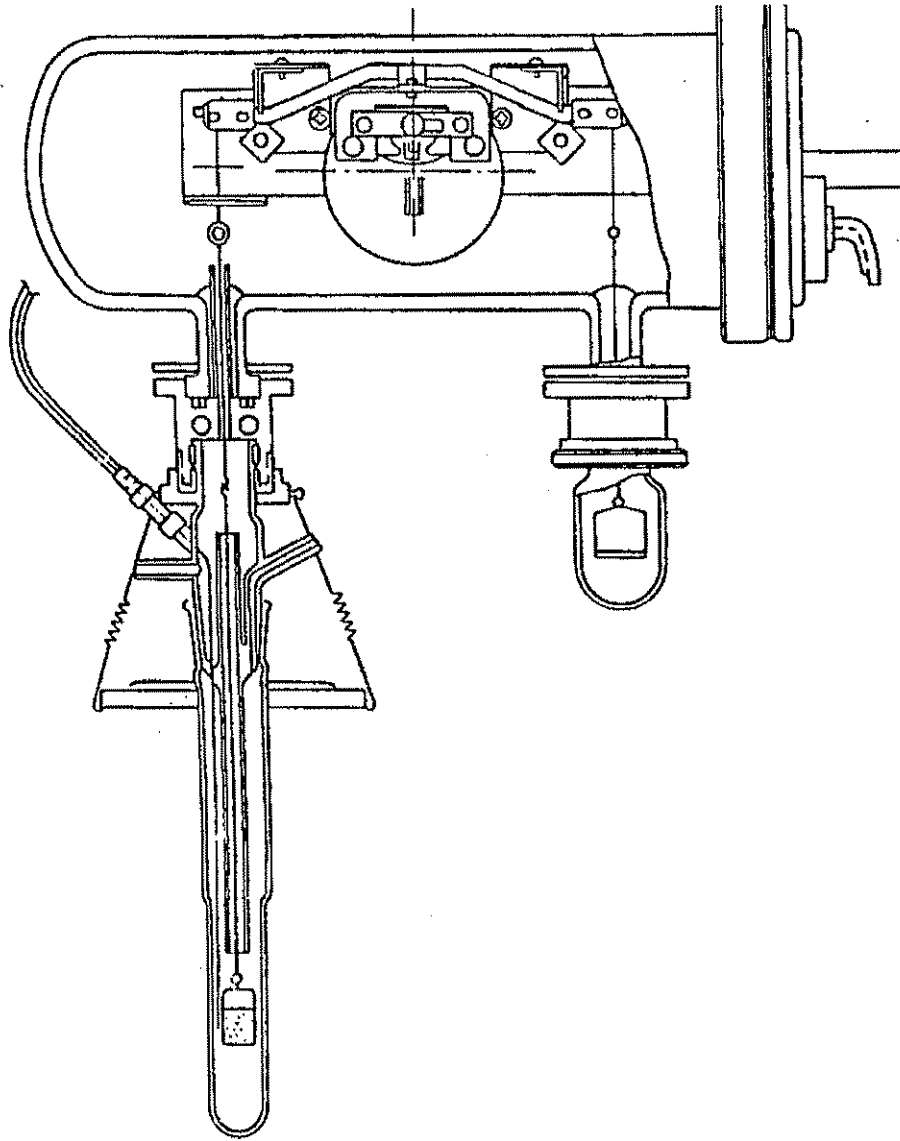
Deneyisel çalışmalarda kullanılan Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı, Shimadzu Firması'nın TG 41 modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1,773 K'dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısı çifti Pt-Rh alaşımıdır.

TGA cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz debisi 50 ml/dak.' dır. Gerekğinde 0.13 Pa' a kadar vakum altında çalışmak da olasıdır.

Isıtma veya soğutma hızı 0.1-99.9 K/dak. arasında değiştirilebilmekte ve belirli bir sıcaklıktaki bekleme süresi ise 0.1-999 dak. arasında olabilmektedir.

Kaydedici cihazın kağıt hızı 1.25, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 ve 40.0 mm/dak. olarak ayarlanabilmektedir. Analiz için kullanılacak madde miktarı en fazla 10 gram olabilmektedir ve duyarlılık 0.001 mg'dır. Kullanılan TGA cihazının kesiti Şekil 2.4'te görülmektedir.

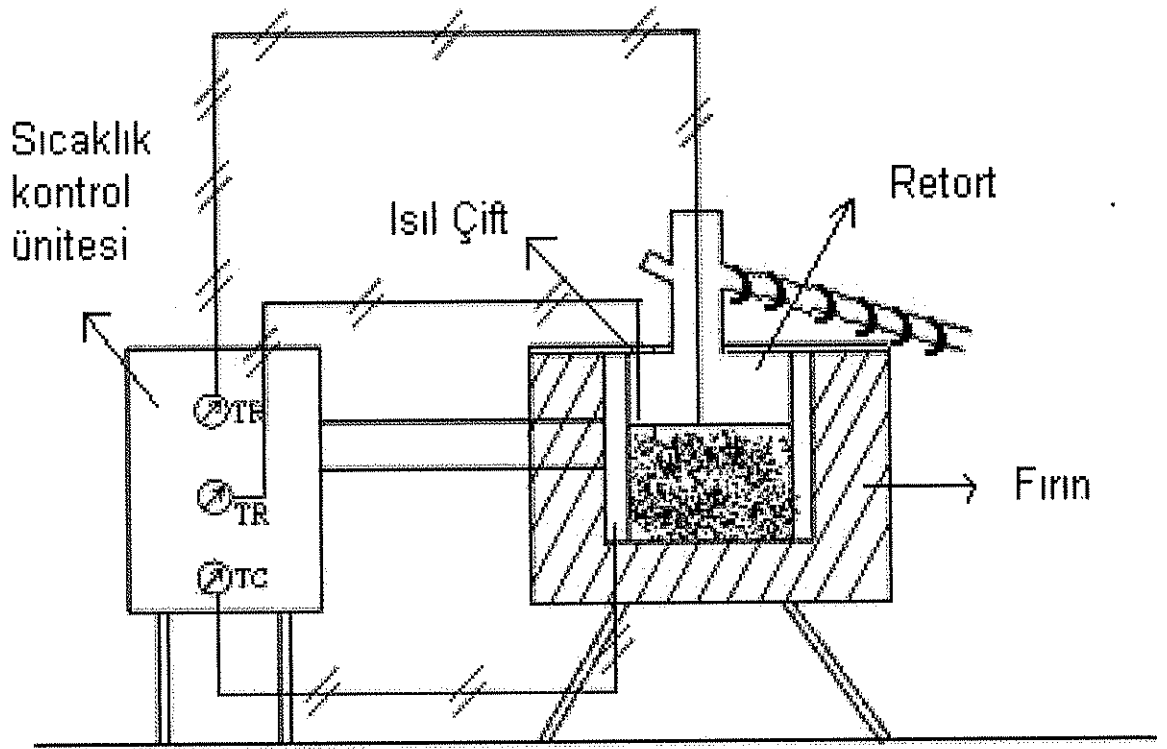
TGA cihazında gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri, karbonizasyon kinetiğinin incelendiği üçüncü bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 2.4: TGA Cihazının Kesiti

2.4.2.2 Kullanılan Jenkner tipi karbonizasyon retortunun tanıtılması

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonunun gerçekleştirildiği diğer sistem, hacmi $3,580 \text{ cm}^3$ olan (Çap:13 cm; Yükseklik:27 cm) sabit yataklı Jenkner tipi retorttur. Kullanılan retort kendisini çevreleyen ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış 15 cm iç ve 32 cm dış çapa sahip sıcaklığı ve ısıtma hızı kontrol edilebilen bir fırın ile ısıtılmaktadır. Retort çıkış borusu karbonizasyon sırasında oluşan gaz ürünün yoğunlaşmasını önlemek amacıyla bir ısıtıcı kemerle çevrelenmiş ve 423 K sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Şekil 2.5'te kullanılan retort şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Jenkner Tipi Karbonizasyon Retortu

Jenkner retortunda gerçekleştirilen deneylerde, ısıtma hızı, tanecik boyutu, sürükleyici gaz debisi ve sıcaklığın katı ürün verimine olan etkileri incelenmiştir ve biyokütle numunelerinin karbonizasyon koşulları 2^3 faktöriyel tasarıma uygun olarak belirlenmiştir. Her biyokütle numunesi için incelenmiş olan 3 parametre ve bu parametreler için seçilen seviyeler aşağıdaki gibidir:

Tablo 2.10: Kayısı Çekirdeğinin Karbonizasyon Deney Parametreleri

Parametreler	Üst seviye	Alt seviye
Isıtma hızı (I)	20 K/dak.	5 K/dak.
Tanecik boyutu (P)	1-1.4 mm	0.250-0.355 mm
Sürükleyici gaz debisi (N)	1,000 ml/dak.	0 ml/dak.

Tablo 2.11: Fındık Kabuğunun Karbonizasyon Deney Parametreleri

Parametreler	Üst seviye	Alt seviye
Sıcaklık (T)	823 K	723 K
Isıtma hızı (I)	20 K/dak.	5 K/dak.
Tanecik boyutu (P)	1-1.4 mm	0.250-0.355 mm

Tablo 2.12: Üzüm Çekirdeği ve Kestane Kabuğunun Karbonizasyon Deney Parametreleri

Parametreler	Üst seviye	Alt seviye
Sıcaklık (T)	823 K	723 K
Sürükleyici gaz debisi (N)	1,000 ml/dak.	0 ml/dak.
Isıtma hızı (I)	20 K/dak.	5 K/dak.

Deney parametrelerini belirlemek amacıyla ayrıntılı literatür çalışması yapılarak [31-49, 61-84], piroliz ve karbonizasyonu en çok etkileyen deney parametrelerinin; ısıtma hızı, tanecik boyutu, sürükleyici gaz debisi ve sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Her biyokütle numunesi için, belirlenen deney parametreleri arasından üç tanesi seçilmiştir. Kayısı çekirdeği için Tablo 2.10'da görüldüğü gibi ısıtma hızı, tanecik boyutu ve sürükleyici gaz debisi deney parametreleri olarak seçilmiştir. Kayısı çekirdeği numunesi için yapılan deneyler sonucunda, sürükleyici gaz debisinin katı ürün verimi üzerinde çok belirgin bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle fındık kabuğu numunesi için Tablo 2.11'de görüldüğü gibi sıcaklık, ısıtma hızı ve tanecik boyutu deney parametreleri olarak belirlenmiştir. Numunelere uygulanan öğütme ve eleme işlemleri sırasında, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu

numunelerinin fiziksel özelliklerinin kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu numunelerinden farklı olduğu görülmüştür. Bu numuneler fiziksel özellikleri nedeniyle eleme işlemi sırasında birbirlerine yapışmakta ve tanecik boyutu aralığı kesin olarak belirlenememektedir. Bu nedenle üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu numuneleri için elek analizi yapılmış [60] ve ortalama çap değerleri sırasıyla 0.657 mm ve 0.377 mm olarak belirlenmiştir (Ek A). Üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu numuneleri için sıcaklık, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz debisi deney parametreleri olarak seçilmiştir.

2.4.2.3 Jenkner tipi retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri

Retortta gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde kullanılan kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu numunelerinden tanecik boyutu aralığı 0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm olan ~ 30 g biyokütle numunesi kullanılmıştır. Kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği ile gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde ise, ortalama tanecik çapı sırasıyla, 0.377 mm ve 0.657 mm olan ~ 30 g numuneler kullanılmıştır. Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu için sistem 5 K/dak. ve 20 K/dak. lineer ısıtma hızları ile seçilen karbonizasyon sıcaklıklarına kadar ısıtılmıştır. Retortun ısıtma hızı ve çalışma sıcaklığı kontrol cihazı yardımıyla ayarlanmıştır. Karbonizasyon süresince retort iç ve dış sıcaklıkları ölçülmüştür. Sıcaklık istenilen değere geldikten sonra 30 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir. Karbonizasyon deneyleri statik ve dinamik gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Statik koşullarda yürütülen deneylerde karbonizasyon öncesi sistemden 15 dakika süreyle 1,000 ml/dak. azot akımı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Dinamik ortamda gerçekleştirilen deneylerde ise karbonizasyon süresince sisteme sabit debide (1,000 ml/dak.) azot gazı beslenmiştir. İlave olarak seçilen parametrelerin ortalama değerleri içinde karbonizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Karbonizasyon sonrası ortam sıcaklığına kadar soğuma sağlandıktan sonra retort açılarak alınan katı ürün tartılmış ve katı ürün verimi belirlenmiştir.

2.4.2.4 Karbonizasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Farklı karbonizasyon koşullarının biyokütle numunelerinin katı ürün verimine etkilerini incelemek amacıyla Jenkner tipi retortta tekrarlı olarak gerçekleştirilen karbonizasyon deney sonuçları Tablo 2.13-Tablo 2.16'da özetlenmiştir.

Tablo 2.13: Kayısı Çekirdeğinin 823 K'deki Karbonizasyon Deney Sonuçları

Isıtma hızı (K/dak.)	Tanecik boyutu (mm)	N ₂ debisi (ml/dak.)	Katı ürün verimi (%) (1.deney)	Katı ürün verimi (%) (2.deney)
5	0.250-0.355	0	33.78	34.28
		1,000	33.10	33.55
	1-1.4	0	34.39	34.90
		1,000	33.40	33.59
20	0.250-0.355	0	31.23	31.95
		1,000	30.52	30.69
	1-1.4	0	31.91	32.24
		1,000	31.75	32.13
12.5	0.600-0.850	500	31.81	31.99

Tablo 2.14: Fındık Kabuğunun Statik Atmosferdeki Karbonizasyon Deney Sonuçları

Sıcaklık (K)	Isıtma hızı (K/dak.)	Tanecik boyutu (mm)	Katı ürün verimi (%) (1. deney)	Katı ürün verimi (%) (2. deney)
723	5	0.250-0.355	50.68	50.11
		1-1.4	51.98	51.08
	20	0.250-0.355	50.34	50.13
		1-1.4	51.07	50.29
823	5	0.250-0.355	44.45	42.10
		1-1.4	44.89	43.39
	20	0.250-0.355	41.39	42.38
		1-1.4	44.15	43.67
773	12.5	0.600-0.850	45.39	45.02

Tablo 2.15: Üzüm Çekirdeğinin Ortalama Tanecik Boyutu (0.657 mm) İçin Karbonizasyon Deney Sonuçları

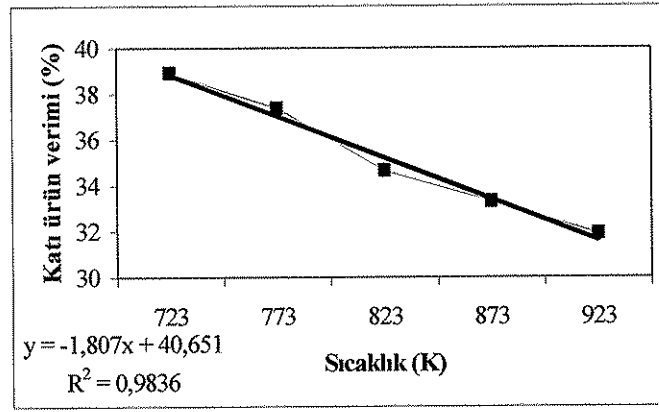
Sıcaklık (K)	N ₂ debisi (ml/dak.)	Isıtma hızı (K/dak.)	Katı ürün verimi (%) (1. deney)	Katı ürün verimi (%) (2. deney)
723	0	5	52.83	53.12
		20	52.01	52.28
	1,000	5	48.75	51.21
		20	48.98	50.17
823	0	5	43.30	43.69
		20	44.61	44.11
	1,000	5	43.74	45.21
		20	43.23	43.46
773	500	12.5	43.69	45.96

Tablo 2.16: Kestane Kabuğunun Ortalama Tanecik Boyutu (0.377 mm) İçin Karbonizasyon Deney Sonuçları

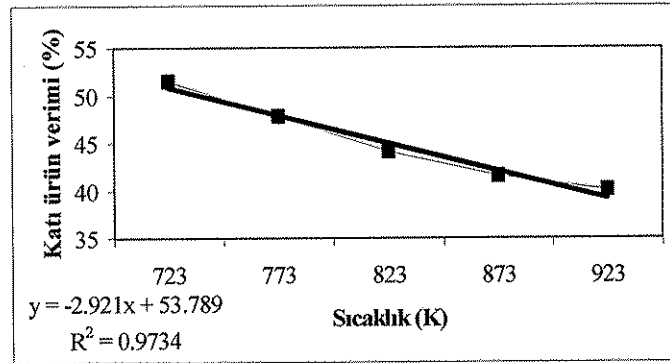
Sıcaklık (K)	N ₂ debisi (ml/dak.)	Isıtma hızı (K/dak.)	Katı ürün verimi (%) (1. deney)	Katı ürün verimi (%) (2. deney)
723	0	5	57.87	59.72
		20	57.08	58.30
	1,000	5	55.01	58.46
		20	55.67	58.75
823	0	5	48.90	49.95
		20	48.68	49.79
	1,000	5	48.57	49.89
		20	48.33	49.28
773	500	12.5	53.23	54.18

2.4.2.5 Karbonizasyon sıcaklığının katı ürün verimine etkisi

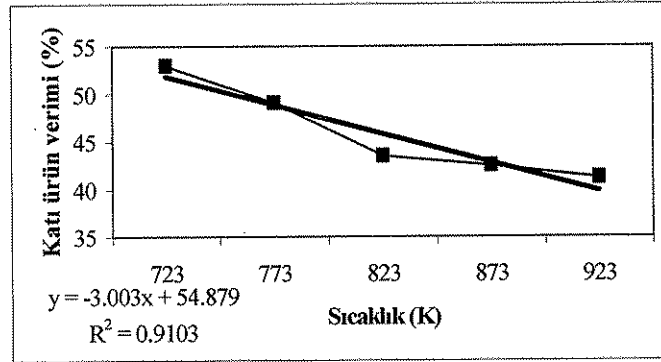
Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verim değerleri Tablo 2.14-2.16'dan görüldüğü gibi artan karbonizasyon sıcaklığı ile azalmıştır. Her biyokütle numunesi için en yüksek katı ürün veriminin elde edildiği koşullar gözönüne alınarak (kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu için: I=5 K/dak., P=1-1.4 mm ve N=0 ml/dak. koşulları ile üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu için: I=5 K/dak., P=ortalama çap değeri ve N=0 ml/dak. koşulları) farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (T=723 K, 773 K, 823 K, 873 K ve 923 K) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerleri Şekil 2.6-2.9'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, tüm biyokütle numuneleri için, sıcaklık artışıyla katı ürün verim değerlerinde lineer bir azalma olduğu görülmektedir. En yüksek korelasyon katsayısı değeri $R^2=0.983$ olarak kayısı çekirdeği numunesi için bulunmuştur. Grafiklerden hesaplanan eğim değerleri ile deneysel veriler incelendiğinde; en yüksek eğime sahip olan, yani katı ürün verim değeri sıcaklıktan en çok etkilenecek değişen numunenin kestane kabuğu olduğu ve katı ürün verim değerlerinin %48.33-%57.87 aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, en yüksek katı ürün veriminin kestane kabuğu numunesi ile elde edildiği ve bu numuneyi sırasıyla üzüm çekirdeği, fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği numunelerinin izlediği görülmüştür. Düşük karbonizasyon sıcaklığında katı ürün veriminin yüksek olması, biyokütle numunelerinin kısmen bozunduğunun göstergesidir.



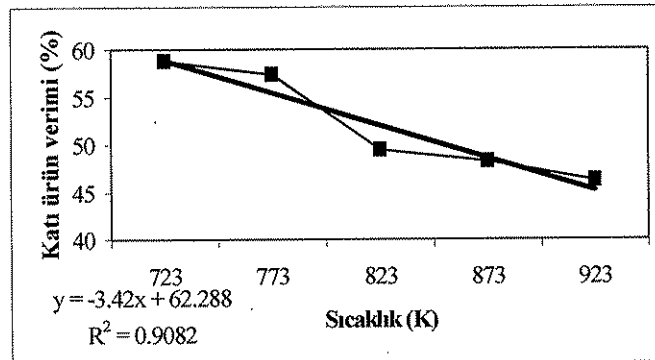
Şekil 2.6: Sıcaklığın Kayısı Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.7: Sıcaklığın Fındık Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.8: Sıcaklığın Üzüm Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.9: Sıcaklığın Kestane Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi

Orfao ve çalışma arkadaşları [61], selüloz, ksilan (hemiselüloz) ve ligninin azot atmosferinde ve 5 K/dak. ısıtma hızındaki ısıl bozunma davranımını inceledikleri çalışmalarında, selülozun 550-650 K, hemiselülozun 475-600 K, ligninin ise 500-775 K sıcaklıkları arasında bozunduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında, ikincil bozunmaların başladığı ve bunun sonucunda katı ürün veriminin düştüğü de çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmiştir [31, 62, 63].

Literatürde yer alan çalışmalarda genel olarak, lignoselülozik biyokütlenin termal bozunmasının yaklaşık 373 K' de nem çıkışı ile başladığı; ancak bozunma hızı ve miktarının 473 K' e kadar ihmal edilebilecek kadar az olduğu saptanmıştır. Biyokütlerdeki ekstraktif maddelerin bozunmasının 373-523 K aralığında gerçekleştiği; hemiselüloz ve selülozun amorf kısmının 483-623 K aralığında bozunarak büyük oranda metanol, asetik asit ve furfural gibi yoğunlaşabilen uçuculara dönüştüğü belirlenmiştir. Biyokütlenin selüloz ve lignin bileşiklerinin termal bozunmasının ise 623-773 K aralığında gerçekleştiği ve bu bileşenlerin yanıcı gazlara ve yoğunlaşabilen sıvı katrana dönüştüğü belirlenmiştir [63-68].

Sıcaklığın karbonizasyon katı ürün verimine etkisinin, literatürde şeker kamışı posası [31], çam ağacı kabuğu [33], çığır tohumu [43], kolza bitkisi [69], ayçiçeği küspesi [70] gibi farklı biyokütle kaynakları ile deri, et ve kemik parçaları [71, 72] gibi hayvansal atıklar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarıyla uyumlu olduğu ve artan sıcaklıkla katı ürün verimlerinin azaldığı belirlenmiştir.

2.4.2.6 Karbonizasyon gaz atmosferinin katı ürün verimine etkisi

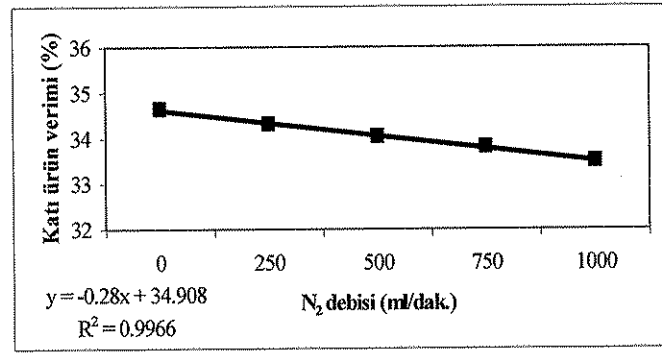
Statik ve dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri sonucu elde edilen katı ürün verim değerleri karşılaştırıldığında; tüm biyokütle numuneleri için dinamik koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen katı ürün verim değerlerinin statik koşullarda elde edilen değerlere göre daha düşük olduğu görülmektedir (Tablo 2.13, Tablo 2.15 ve 2.16). Tablo değerleri incelendiğinde, her biyokütle numunesi için en yüksek katı ürün veriminin elde edildiği koşullar (kayısı çekirdeği için: $I=5$ K/dak., $P=1-1.4$ mm ve $T=823$ K, fındık kabuğu için: $I=5$ K/dak., $P=1-1.4$ mm ve $T=773$ K, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu için: $I=5$ K/dak., $P=$ ortalama çap değeri ve $T=773$ K) gözönüne alınarak, farklı azot gazı debilerinde ($N=0$ ml/dak., 250 ml/dak., 500 ml/dak., 750 ml/dak. ve

1,000 ml/dak.) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerleri Şekil 2.10-2.13'te verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, tüm biyokütle numuneleri için sürükleyici gaz debisinin artışıyla birlikte katı ürün verim değerlerinde lineer bir azalma olduğu görülmektedir. En yüksek korelasyon katsayısı değeri $R^2=0.996$ olarak kayısı çekirdeği numunesi için bulunmuştur. Elde edilen doğrular için hesaplanan eğim değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek değere sahip olan fındık kabuğu numunesinin katı ürün verim değerlerinin sürükleyici gaz debisinden en çok etkilendiği görülmektedir. Fındık kabuğundan sonra büyükten küçüğe doğru sırasıyla üzüm çekirdeği, kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği numuneleri gelmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi katı ürün verim değerleri sürükleyici gaz debisinden en az etkilenen biyokütle numunesi olarak kayısı çekirdeği bulunmuştur.

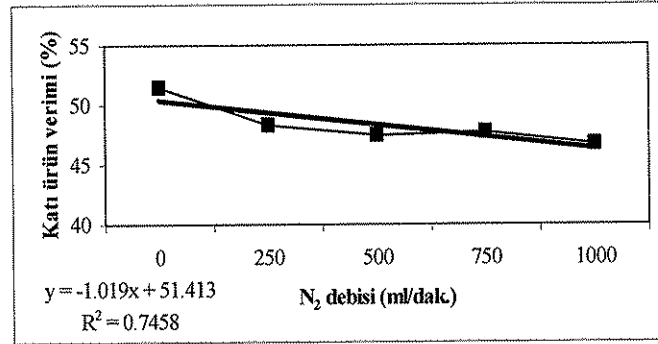
Sürükleyici inert gaz varlığının katı ürün veriminde meydana getirdiği değişimin nedeni, karbonizasyon sırasında oluşan uçucu bileşenlerin sürükleyici gaz tarafından sistemden uzaklaştırılması ve bunun sonucunda repolimerizasyon ve rekondenzasyon gibi ikincil tepkimelerin gerçekleşmemesidir, açığa çıkan uçucu bileşenlerin karbonizasyon katı ürünü ile tepkimeye girerek katı üründe kalması da engellenmektedir [74-76]. Bilindiği gibi, ikincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde yada ortamdan hızla uzaklaştırılamayan ürünlerin çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır [77, 78].

Karbonizasyonun sürükleyici inert gaz varlığında gerçekleştirilmesi, ortamdaki uçucu madde derişimini düşürdüğü için uçucu madde çıkışını engelleyen kütle transfer etkileri de azalmakta ve biyokütlenin ısı bozunması artmaktadır. Ancak yapılan araştırmalar, bu etkinin biyokütlenin karbonizasyonunda kömürün karbonizasyonuna kıyasla çok daha az olduğunu göstermiştir [78, 79].

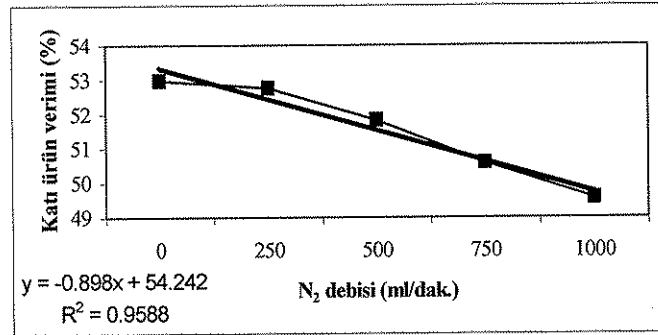
Sürükleyici gaz debisinin karbonizasyon katı ürün verimi üzerine olan etkisinin, literatürde şeker kamışı posası [31], zeytin sapsları [34], çığit tohumu [44], kolza [69] ve ayçiçeği küspesi [70] kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarla uyumlu olduğu ve genel olarak artan sürükleyici gaz debisiyle birlikte katı ürün veriminin azaldığı belirlenmiştir.



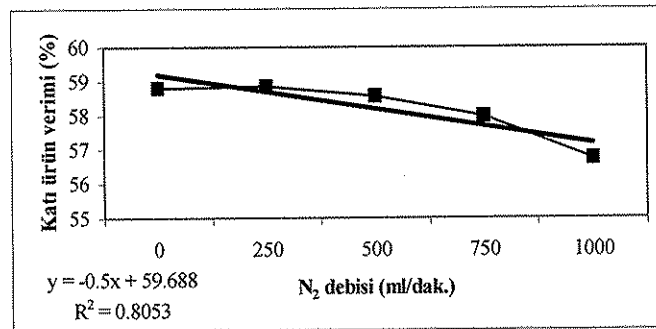
Şekil 2.10: Azot Gazı Debisinin Kayısı Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.11: Azot Gazı Debisinin Fındık Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.12: Azot Gazı Debisinin Üzüm Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.13: Azot Gazı Debisinin Kestane Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi

2.4.2.7 Tanecik boyutunun katı ürün verimine etkisi

Karbonizasyonları gerçekleştirilen biyokütle numunelerinin tanecik boyutunun artmasıyla birlikte katı ürün verim değerlerinin de arttığı Tablo 2.13 ve 2.14' te görülmektedir. Tablo değerleri incelendiğinde, her biyokütle numunesi için, en yüksek katı ürün verim değerlerinin elde edildiği koşullar (kayısı çekirdeği için: $I=5$ K/dak., $N=0$ ml/dak. ve $T=823$ K, fındık kabuğu için: $I=5$ K/dak., $N=0$ ml/dak. ve $T=773$ K, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu için: $I=5$ K/dak., $N=0$ ml/dak. ve $T=773$ K) gözönüne alınarak, farklı tanecik boyutları ($P=0.250-0.355$ mm, $0.355-0.600$ mm, $0.600-0.850$ mm, $0.850-1$ mm, $1-1.4$ mm) için yapılan deneyler sonucunda elde edilen katı ürün verim değerleri Şekil 2.14-2.15 ile Tablo 2.17'de verilmiştir.

Şekil 2.14 ve Şekil 2.15 incelendiğinde; tanecik boyutunun artmasıyla birlikte katı ürün verim değerlerinde lineer bir artış olduğu görülmektedir. En yüksek korelasyon katsayısı değeri $R^2=0.890$ olarak fındık kabuğu numunesi için bulunmuştur. Grafiklerden hesaplanan eğim değerleri karşılaştırıldığında, tanecik boyutundaki artışın fındık kabuğu numunesinin katı ürün verimine etkisinin, kayısı çekirdeği numunesininkine kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği numunelerinin katı ürün verimine tanecik boyutunun etkisi ayrıntılı olarak incelenememiştir; ancak, öğütülmemiş numunelerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda, tanecik boyutunun artmasıyla birlikte kestane kabuğunun katı ürün verim değerlerindeki artışın üzüm çekirdeğine oranla daha fazla olduğu bulunmuştur (Tablo 2.17).

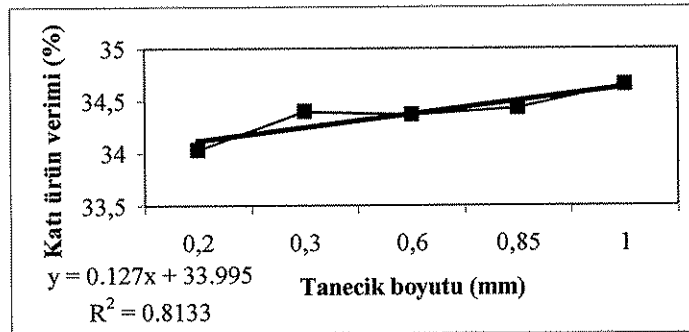
Karbonizasyon gibi ısı bozunma süreçlerini etkileyen en önemli parametrelerden biri karbonize edilecek numunenin tanecik boyutudur. Isıl bozunma, taneciğin yüzeyinden merkezine ilerlediği için, büyük çaplı taneciklerin tamamen bozunması zordur ve fazla zaman gerektirir. Tanecik boyutunun küçülmesi ile katı ürün veriminde meydana gelen azalmanın nedeni, küçük taneciklerin ısınmasının daha üniform olması sonucu ısı ve kütle transfer direnci ve etkilerinin azalmasıdır. Böylece, aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinde küçük taneciklerin ısı etkisiyle kütle kaybı daha fazla olmuş ve katı ürün verimi azalmıştır. Buna karşılık, iri taneciklerdeki ısı transfer direnci nedeniyle tanecik içinde oluşan sıcaklık profili uçucu madde verimini düşürürken katı ürün verimini

arttırmaktadır [7, 19, 21]. Ayrıca, iri taneciklerin karbonizasyonu sırasında oluşan uçucu bileşenlerin açığa çıkmak için geçeceği yol uzamakta ve tanecik temas süresi uzamaktadır. Bunun sonucunda katı ürün verimini arttıran ikincil tepkimeler oluşmaktadır [31].

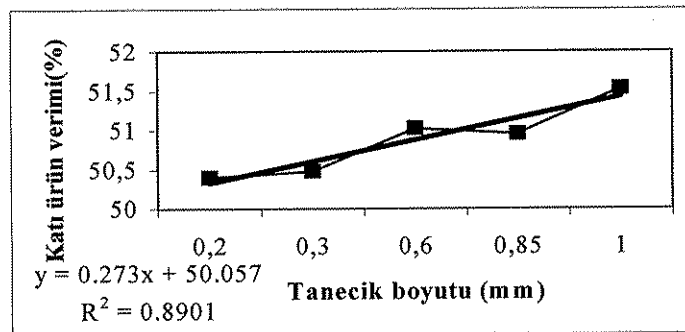
Tanecik boyutunun karbonizasyon katı ürün verimi üzerine olan etkisinin, literatürde şeker kamışı [31], kolza bitkisi [69] ve ayçiçeği küspesi [70] gibi farklı biyokütle kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2.17: Tanecik Boyutunun Kestane Kabuğu ve Üzüm Çekirdeği Numunelerinin Karbonizasyon Katı Ürün Verimlerine Etkisi

Tanecik Boyutu (mm)	Kestane Kabuğu Katı Ürün Verimi (%)	Üzüm Çekirdeği Katı Ürün Verimi (%)
Ortalama çap	57.68	52.77
Öğütülmemiş	62.96	52.94



Şekil 2.14: Tanecik Boyutunun Kayısı Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi

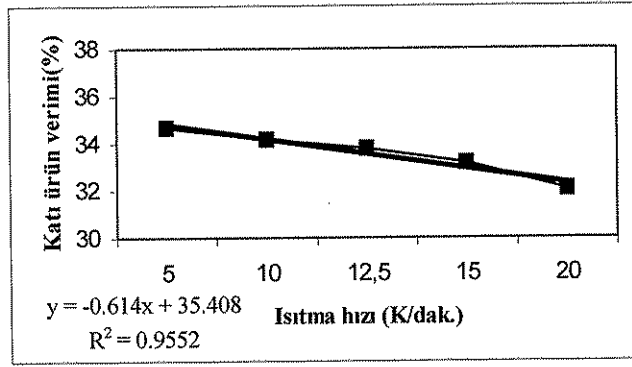


Şekil 2.15: Tanecik Boyutunun Fındık Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi

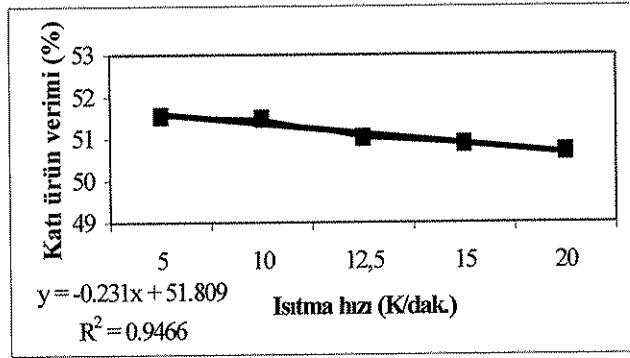
2.4.2.8 Isıtma hızının katı ürün verimine etkisi

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verim değerlerinin ısıtma hızının artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir (Tablo 2.13-2.16). Tüm biyokütle numuneleri için en yüksek katı ürün verim değerlerinin elde edildiği koşullar (kayısı çekirdeği için: $P=1-1.4$ mm, $N=0$ ml/dak. ve $T=823$ K, fındık kabuğu için: $P=1-1.4$ mm, $N=0$ ml/dak. ve $T=773$ K, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu için: $P=$ ortalama çap, $N=0$ ml/dak. ve $T=773$ K) gözönüne alınarak, farklı ısıtma hızları ($I=5$ K/dak., 10 K/dak., 12.5 K/dak., 15 K/dak. , 20 K/dak.,) için yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 2.16-2.19'daki grafiklerde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde; tüm biyokütle numuneleri için ısıtma hızının artmasıyla birlikte katı ürün verim değerlerinde lineer bir azalma olduğu görülmektedir. En yüksek korelasyon katsayısı değeri $R^2=0.955$ olarak kayısı çekirdeği numunesi için bulunmuştur. Grafiklerden hesaplanan eğim değerleri karşılaştırıldığında, ısıtma hızının katı ürün verimine etkisinin en yüksek olduğu biyokütle numunesinin kayısı çekirdeği olduğu görülmektedir. Kayısı çekirdeğinden sonra ısıtma hızının etkisi büyükten küçüğe doğru sırasıyla kestane kabuğu, üzüm çekirdeği ve fındık kabuğu numunelerinin katı ürün verimlerinde gözlenmiştir.

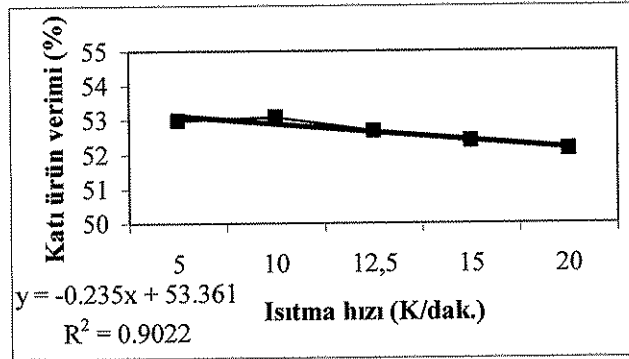
Isıtma hızı, karbonizasyon sırasında gerçekleşen uçucu madde çıkış hızını etkilemektedir. Isıtma hızının artmasıyla biyokütle numunesinin ısı parçalanması hızlanmakta ve uçucu madde çıkış hızı da artmaktadır. Karbonizasyon sonucu uçucu madde çıkış hızının artması, katı ürün oluşumuna katkıda bulunan tepkimelerin meydana gelmesini engellemekte ve katı ürün verimi düşmektedir. Isıtma hızının düşük olması halinde ise uçucu maddenin karbonizasyon ortamında kalma süresi uzamakta ve bunun sonucunda katı ürün miktarını arttıran repolimerizasyon ve rekondenzasyon gibi tepkimeler oluşmaktadır [75, 80]. Isıtma hızının uçucu madde çıkış hızına ve katı ürün verimine etkisinin düşük karbonizasyon sıcaklıklarında (<673 K) oldukça belirgin olduğu; ancak yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında (>973 K) bu etkinin gözlenemediği belirtilmiştir [31]. Hızlı ısıtma, numunenin düşük sıcaklıklarda kalma süresini kısalttığı için, katı ürün verimi azalmakta, sıvı ürün verimi ise artmaktadır [81]. Ayrıca, ısıtma hızının yüksek olması kütle transferini sınırlayıcı etkilerin azalmasını da sağlamaktadır [82].



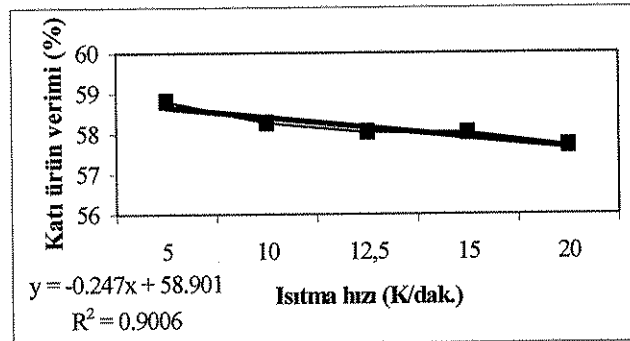
Şekil 2.16: Isıtma Hızının Kayısı Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.17: Isıtma Hızının Fındık Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.18: Isıtma Hızının Üzüm Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi



Şekil 2.19: Isıtma Hızının Kestane Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürün Verimine Etkisi

Isıtma hızının karbonizasyon katı ürün verimine etkisinin, literatürde pirinç atığı [32], çam kabuğu [33], çığır [43] ve aspir tohumu [73] gibi farklı biyokütle kaynakları ve hayvansal atıklar [71] kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

2.4.2.9 Numune özelliklerinin katı ürün verimine etkisi

Bu çalışmada kullanılan biyokütle numunelerinin aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonları sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında; numune özelliklerinin etkisi görülmektedir. Kullanılan biyokütle numunelerinin yakıt özellikleri birbirine oldukça yakın ancak yapısal özellikleri birbirinden farklıdır ve bu nedenle de katı ürün verimleri farklı olmuştur. Genel olarak tablolar incelendiğinde en düşük katı ürün verimi değerlerine kayısı çekirdeğinin karbonizasyonu sonucunda ulaşılmıştır. Tablo 2.7 ve Tablo 2.9 incelendiğinde, en düşük lignin ve kül içeriğine kayısı çekirdeği numunesinin sahip olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmalarda biyokütle bileşenlerinden ligninin yüksek sıcaklıkta bozunması nedeniyle, biyokütlenin lignin içeriğinin artmasıyla katı ürün veriminin arttığı belirtilmiştir [31, 83]. Scott ve arkadaşları [84] 8 farklı biyokütle numunesinin pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmalarında biyokütlenin kül içeriğinin artmasıyla sıvı ürün veriminin düştüğünü, katı ürün veriminin ise arttığını göstermişlerdir. Araştırmacılar, piroliz sırasında oluşan sıvı ürünün, külün katalitik etkisiyle polimerize olarak katı ürüne dönüştüğünü ileri sürmüşlerdir.

Yüksek miktarda uçucu madde ve düşük miktarda sabit karbon içeren biyokütle numunelerinin katı ürün verimlerinin düşük olması beklenen bir sonuçtur. Tablo 2.7 incelendiğinde uçucu madde oranı en yüksek olan ve sabit karbon içeriği oldukça düşük olan kayısı çekirdeği numunesinin en düşük katı ürün verim değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Kestane kabuğu numunesinin ise en yüksek sabit karbon ve en düşük uçucu madde içeriğine sahip olup, karbonizasyon deneyleri esnasında en yüksek katı ürün verimi değerlerinin elde edildiği numune olduğu görülmektedir.

2.4.2.10 Karbonizasyon sonuçlarının istatistiksel değeriendirilmesi

Jenkner tipi retort sisteminde farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri ile katı ürün verimine etkisi incelenen parametrelerin ayrı ayrı ve ortak etkileri 2³ faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak ta değeriendirilmiştir.

2³ faktöriyel tasarımda; her parametre için iki farklı seviye belirlenmiş ve parametrelerin temel seviyeleri, üst ve alt seviye belirlendikten sonra aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [85].

$$Temelseviye = \frac{\text{Üstseviye} + \text{Altseviye}}{2} \quad (2.7)$$

Tüm parametreler temel seviyeleri belirlendikten sonra (2.8) numaralı eşitlik kullanılarak normalize edilmektedir.

$$X_{Parametre} = \frac{Parametre\ degeri - Temelseviye}{(\text{Üstseviye} - \text{Altseviye})/2} \quad (2.8)$$

Parametre değeri (Isıtma hızı, sıcaklık, sürükleyici gaz debisi ve tanecik boyutu) numune cinsine bağılı olarak, Tablo 2.10-2.12’de verilmiştir.

(2.7)-(2.8) numaralı eşitlikler kullanılarak; kayısı çekirdeğı, fındık kabuğı, üzüm çekirdeğı ve kestane kabuğı numunelerinin karbonizasyonları sonucu elde edilen katı ürün verimleri ile tasarım matrisleri oluşturulmuş Tablo 2.18-2.21’de verilmiştir.

Kayısı çekirdeğı numunesinin karbonizasyon katı ürün verimine etkileri araştırılmış olan 3 parametre ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

I: Isıtma hızı (K/dak.); 20 (üst seviye), 5 (alt seviye), 12.5 (temel seviye)

P: Tanecik boyutu (mm); 1-1.4 (üst seviye), 0.250-0.355 (alt seviye), 0.600-0.850 (temel seviye)

N: Azot gazı debisi (ml/dak.); 1,000 (üst seviye), 0 (alt seviye), 500 (temel seviye)

Tablo 2.18: Kayısı Çekirdeğinin Farklı Koşullarda Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimleri İçin Tasarım Matrisi

Deney No	X _I	X _P	X _N	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	33.78
2	-1	-1	1	33.10
3	-1	1	-1	34.39
4	-1	1	1	33.40
5	1	-1	-1	31.23
6	1	-1	1	30.52
7	1	1	-1	31.91
8	1	1	1	31.75
9	-1	-1	-1	34.28
10	-1	-1	1	33.55
11	-1	1	-1	34.90
12	-1	1	1	33.59
13	1	-1	-1	31.95
14	1	-1	1	30.69
15	1	1	-1	32.24
16	1	1	1	32.13
17	0	0	0	31.81
18	0	0	0	31.99

Fındık kabuğu numunesinin karbonizasyon katı ürün verimine etkileri araştırılmış olan 3 parametre ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

T: Sıcaklık (K); 823 (üst seviye), 723 (alt seviye), 773 (temel seviye)

I: Isıtma hızı (K/dak.); 20 (üst seviye), 5 (alt seviye), 12.5 (temel seviye)

P: Tanecik boyutu (mm); 1-1.4 (üst seviye), 0.250-0.355 (alt seviye), 0.600-0.850 (temel seviye)

Tablo 2.19: Fındık Kabuğunun Farklı Koşullarda Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimleri İçin Tasarım Matrisi

Deney No	X_T	X_I	X_P	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	50.68
2	-1	-1	1	51.98
3	-1	1	-1	50.34
4	-1	1	1	51.07
5	1	-1	-1	44.45
6	1	-1	1	44.89
7	1	1	-1	41.39
8	1	1	1	44.15
9	-1	-1	-1	50.11
10	-1	-1	1	51.08
11	-1	1	-1	50.13
12	-1	1	1	50.29
13	1	-1	-1	42.10
14	1	-1	1	43.39
15	1	1	-1	42.38
16	1	1	1	43.67
17	0	0	0	45.39
18	0	0	0	45.02

Üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu numunelerinin karbonizasyon katı ürün verimlerine etkileri araştırılmış olan 3 parametre ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

T: Sıcaklık (K); 823 (üst seviye), 723 (alt seviye), 773 (temel seviye)

N: Azot gazı debisi (ml/dak.); 1,000 (üst seviye) 0 (alt seviye), 500 (temel seviye)

I: Isıtma hızı (K/dak.); 20 (üst seviye), 5 (alt seviye), 12.5 (temel seviye)

Tablo 2.20: Üzüm Çekirdeğinin Farklı Koşullarda Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimleri İçin Tasarım Matrisi

Deney No	X _T	X _N	X _I	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	52.83
2	-1	-1	1	52.01
3	-1	1	-1	48.75
4	-1	1	1	48.98
5	1	-1	-1	43.30
6	1	-1	1	44.61
7	1	1	-1	43.74
8	1	1	1	43.23
9	-1	-1	-1	53.12
10	-1	-1	1	52.28
11	-1	1	-1	51.21
12	-1	1	1	50.17
13	1	-1	-1	43.68
14	1	-1	1	44.11
15	1	1	-1	45.21
16	1	1	1	43.46
17	0	0	0	43.69
18	0	0	0	45.96

Faktoriyel tasarım ile denklemler türetilmeden önce deneysel hatanın hesaplanması, eldeki verilerin istatistiksel olarak yorumlanabilirliğinin araştırılması gerekmektedir. Bunun için tüm biyokütle numunelerinin karbonizasyon katı ürün verim değerleri için varyans değerleri ($S^2_{deneysel}$) ve bu değerler kullanılarak Cochran sabitleri ($G_{deneysel}$) (2.9) ve (2.10) eşitlikleri ile hesaplanmıştır.

$$S^2_{deneysel} = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n} \quad (2.9)$$

Tablo 2.21 Kestane Kabuğunun Farklı Koşullarda Karbonizasyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürün Verimleri İçin Tasarım Matrisi

Deney No	X _T	X _N	X _I	Katı Ürün Verimi (%)
1	-1	-1	-1	57.87
2	-1	-1	1	57.08
3	-1	1	-1	55.01
4	-1	1	1	55.67
5	1	-1	-1	48.90
6	1	-1	1	48.68
7	1	1	-1	48.57
8	1	1	1	48.33
9	-1	-1	-1	59.72
10	-1	-1	1	58.30
11	-1	1	-1	58.46
12	-1	1	1	58.75
13	1	-1	-1	49.95
14	1	-1	1	49.79
15	1	1	-1	49.89
16	1	1	1	49.28
17	0	0	0	53.23
18	0	0	0	54.18

$$G_{deneysel} = \frac{S_i^2(\max)}{\sum_{i=1}^9 S_i^2} \quad (2.10)$$

Cochran sabitleri hesaplandıktan sonra karşılaştırma yapabilmek için deneysel veri gruplarına Cochran testi uygulanır [86] ve bulunan değerler tablodan okunan kritik G değeriyle karşılaştırılır [87].

Deneysel veriler için bulunan $G_{deneysel}$ ile G_{kritik} değeri [87] kıyaslandığında, $G_{deneysel} < G_{kritik}$ ise varyansların homojen olduğu sonucuna varılmakta ve ileri

hesaplamalar mümkün olabilmektedir. Bu çalışma için G_{kritik} değeri 0.63 olarak bulunmuştur.

Tablo 2.22’den görüldüğü gibi tüm biyokütle değerleri için bulunan $G_{deneysel}$ değerleri G_{kritik} değerinden düşüktür. Bu nedenle deneysel çalışmada bulunan sonuçlar için istatistiksel değerlendirme yapılabilir.

Tablo 2.22: Karbonizasyon Deney Sonuçları İçin $G_{deneysel}$ ve G_{kritik} Değerlerinin Karşılaştırılması

Numune Adı	$S^2_{deneysel}$	$G_{deneysel}$	G Değerlerinin Karşılaştırılması
Kayısı Çekirdeği	0.05	0.33	$G_{deneysel} < G_{kritik}$
Fındık Kabuğu	0.31	0.50	$G_{deneysel} < G_{kritik}$
Üzüm Çekirdeği	0.42	0.39	$G_{deneysel} < G_{kritik}$
Kestane Kabuğu	1.08	0.30	$G_{deneysel} < G_{kritik}$

Kayısı çekirdeğinin karbonizasyonu için normalize edilmiş parametrelerin katı ürün verimine etkisi, “çoklu lineer regresyon” yöntemi uygulandığında (2.11) eşitliği ile elde edilmektedir. Ancak, varyans analizi sonucunda bazı parametrelerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra korelasyon katsayısı 0.930 olan (2.12) eşitliği türetilmiştir.

$$y = A_0 + A_1.X_I + A_2.X_P + A_3.X_N + A_4.X_I.X_P + A_5.X_P.X_N + A_6.X_I.X_N + A_7.X_I.X_P.X_N \quad (2.11)$$

$$y_{Kayısı} = 32.6 - 1.16.X_I + 0.326.X_P - 0.372.X_N + 0.129.X_I.X_P + 0.162.X_I.X_P.X_N \quad (2.12)$$

$y_{Kayısı}$ = Kayısı çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi (%)

(2.12) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_I (ısıtma hızı) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Isıtma hızı etkisinden sonra sırasıyla azot gazı debisi, tanecik boyutu, ısıtma hızının tanecik boyutu ve azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_I.X_P.X_N$), ısıtma hızının tanecik boyutu ile etkileşimi ($X_I.X_P$) de katı ürün verimini etkilemektedir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve/veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (2.13), (2.14) ve (2.15) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (2.16) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_I = (I - 12.5) / 7.5 \quad (2.13)$$

$$X_P = (P - 0.75) / 0.45 \quad (2.14)$$

$$X_N = (N - 500) / 500 \quad (2.15)$$

$$y_{\text{Kayısı}}^* = 34.5 - 0.159 I + 0.773 P - 0.00028 N - 0.01 I.P - 0.000051 I.N - 0.001 P.N + 0.0001 I.P.N \quad (2.16)$$

Fındık kabuğunun karbonizasyonu için normalize edilmiş parametrelerin katı ürün verimine etkisi, “çoklu lineer regresyon” yöntemi uygulandığında (2.17) eşitliği ile elde edilmektedir. Ancak, varyans analizi sonucunda bazı parametrelerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra korelasyon katsayısı 0.953 olan (2.18) eşitliği türetilmiştir.

$$y = A_0 + A_1 X_T + A_2 X_I + A_3 X_P + A_4 X_T X_I + A_5 X_I X_P + A_6 X_T X_P + A_7 X_T X_I X_P \quad (2.17)$$

$$y_{\text{Fındık}} = 46.8 - 3.70 X_T - 0.329 X_I + 0.559 X_P - 0.076 X_T X_I + 0.164 X_I X_P + 0.231 X_T X_I X_P \quad (2.18)$$

$y_{\text{Fındık}}$ = Fındık kabuğunun karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi (%)

(2.18) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla tanecik boyutu, ısıtma hızının etkisi, sıcaklığın ısıtma hızı ve tanecik boyutu ile etkileşimi ($X_T X_I X_P$), tanecik boyutunun ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_I X_P$) ve sıcaklığın ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_T X_I$) de katı ürün verimini etkilemektedir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve/veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (2.13), (2.14) ve (2.19) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (2.20) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_T=(T-773)/50 \quad (2.19)$$

$$y_{Fındık}^*=95.8-0.0637.T+0.94.I+9.P-0.00129.T.I-0.0102.T.P-1.08.P.I+0.00142.T.I.P \quad (2.20)$$

Üzüm çekirdeği ve kestane kabuğunun karbonizasyonu için normalize edilmiş parametrelerin katı ürün verimine etkisi, “çoklu lineer regresyon” yöntemi uygulandığında (2.21) eşitliği elde edilmektedir. Ancak, varyans analizi sonucunda bazı parametrelerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra üzüm çekirdeği için korelasyon katsayısı 0.916 ve kestane kabuğu için 0.947 olan (2.22) ve (2.23) eşitlikleri türetilmiştir.

$$y=A_0+A_1.X_T+A_2.X_N+A_3.X_I+A_4.X_T.X_N+A_5.X_N.X_I+A_6.X_T.X_I+A_7.X_T.X_N.X_I \quad (2.21)$$

$$y_{Üzüm}=47.2-3.620X_T-0.700X_N-0.188X_I+0.691X_T.X_N-0.196X_N.X_I-0.303X_T.X_N.X_I \quad (2.22)$$

$$y_{Kestane}=53.4-4.22X_T-0.396X_N-0.156X_I+0.239X_T.X_N+0.168X_T.X_I-0.227X_T.X_N.X_I \quad (2.23)$$

$y_{Üzüm}$ = Üzüm çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi (%)

$y_{Kestane}$ = Kestane kabuğunun karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi (%)

(2.22) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla azot gazı debisi, sıcaklığın azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_T.X_N$), sıcaklığın azot gazı debisi ve ısıtma hızı ile beraber etkileşimi ($X_T.X_N.X_I$), azot gazı debisinin ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_N.X_I$) ve ısıtma hızı katı ürün verimini etkilemektedir.

(2.23) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) bağımsız parametresi, katı ürün verimini en çok etkileyen parametredir. Sıcaklık etkisinden sonra sırasıyla azot gazı debisi, sıcaklığın azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_T.X_N$), sıcaklığın ısıtma hızı ve azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_T.X_N.X_I$), sıcaklığın ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_T.X_I$) ve ısıtma hızı katı ürün verimini etkilemektedir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (2.13), (2.15) ve (2.19) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek üzüm çekirdeği için (2.24) numaralı ve kestane kabuğu içinde (2.25) numaralı gerçek regresyon eşitlikleri elde edilmektedir.

$$y^*_{\text{Üzüm}} = 126 - 0.1 \text{ T} - 0.0377 \text{ N} - 0.87 \text{ I} + 0.000048 \text{ T.N} + 0.00113 \text{ T.I} + 0.00119 \text{ N.I} - 0.000002 \text{ T.N.I} \quad (2.24)$$

$$y^*_{\text{Kestane}} = 129 - 0.0967 \text{ T} - 0.02 \text{ N} - 0.515 \text{ I} + 0.000025 \text{ T.N} + 0.00061 \text{ T.I} + 0.00098 \text{ N.I} - 0.000001 \text{ T.N.I} \quad (2.25)$$

Biyokütle numunelerinin Jenkner retortunda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimlerinin deney koşullarına bağlı olarak değişimini ifade eden (2.12), (2.18), (2.22) ve (2.23) eşitlikleri karşılaştırıldığında; sıcaklık, ısıtma hızı ve azot gazı debisindeki artışın katı ürün verimini negatif yönde etkilediği, buna karşılık tanecik boyutundaki artışın pozitif yönde etkilediği görülmektedir. Kayısı çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimini en çok etkileyen parametrenin ısıtma hızı, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu için bu parametrenin sıcaklık olduğu belirlenmiştir.

2.4.3 Ürün karakterizasyonu

2.4.3.1 Katı ürünlerin karakterizasyonu

Karbonizasyon deneyleri sonucunda, en yüksek verimin elde edildiği koşullarda üretilen katı ürünlerin ısı değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 2.23'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin ısı değerlerinin, orijinal biyokütle numunelerine göre daha yüksek olduğu (Tablo 2.6 ve Tablo 2.23) ve kayısı çekirdeği katı ürününün, en yüksek ısı değere sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 2.23: Karbonizasyon Katı Ürünlerinin Üst Isıl Değerleri

Numune Adı	Üst Isıl Değer (MJ/kg)
Kayısı Çekirdeği Katı Ürünü	30.76
Fındık Kabuğu Katı Ürünü	29.08
Üzüm Çekirdeği Katı Ürünü	26.73
Kestane Kabuğu Katı Ürünü	25.86

Elde edilen katı ürünlerin kısa analiz sonuçları ise Tablo 2.24'te verilmiştir. Orijinal biyokütle numuneleri ile karbonizasyon katı ürünlerinin sahip oldukları, uçucu madde ve sabit karbon miktarları karşılaştırıldığında (Tablo 2.7 ve Tablo 2.24); karbonizasyon işlemi sonrasında uçucu madde miktarında azalma, sabit karbon miktarında artış gözlenmektedir. Karbonizasyon katı ürünlerinin uçucu madde içermesi, karbonizasyon sırasında ısıl bozunmanın tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Karbonizasyon katı ürünlerinin kül içeriklerinin orijinal biyokütle numunelerine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, külü oluşturan mineral maddenin önemli bir kısmının karbonizasyon sırasında oluşan katı üründe kalmasıdır.

Tablo 2.24: Karbonizasyon Katı Ürünlerinin Kısa Analiz Sonuçları (kuru temel)

Numune Adı	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
Kayısı Çekirdeği Katı Ürünü	19.83	71.70	8.47
Fındık Kabuğu Katı Ürünü	30.26	63.16	6.58
Üzüm Çekirdeği Katı Ürünü	39.45	50.96	9.59
Kestane Kabuğu Katı Ürünü	34.32	60.32	5.36

Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu hammaddeleri ile bu hammaddelerin farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucunda elde edilen katı ürünlerin, yakıt olarak kullanımında yanma sürecini etkilediği için göz önünde bulundurulması gereken gözeneklilik, ortalama gözenek yarıçapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri de civa porozimetresi kullanılarak saptanmış ve sonuçlar Tablo 2.25-Tablo 2.29'da verilmiştir.

Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90°'den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeni ile kendiliğinden giremez; sıvının gözeneğin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleşebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek

çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [88].

$$p.r = - 2 . \gamma . \cos \theta \quad (2.26)$$

p: Uygulanan basınç (Pa),

r: Gözenek yarıçapı (μm),

γ : Civanın yüzey gerilimi (N/m),

θ : Civanın ıslatma açısı

Bir civa porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

- 1) Gözeneklerde tutulan havanın vakum uygulanarak alındığı ve civanın numune kabına dolmasının sağlandığı “civa doldurma hücresi” ve
- 2) Basınç uygulanarak civanın katı gözeneklerine girmesinin sağlandığı “basınç hücresi”.

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de (Şekil 2.20)

- 1) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve
- 2) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözeneklilik değeri ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penatrometre) (Şekil 2.21) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10.4 – 13.8 kPa’a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 200-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

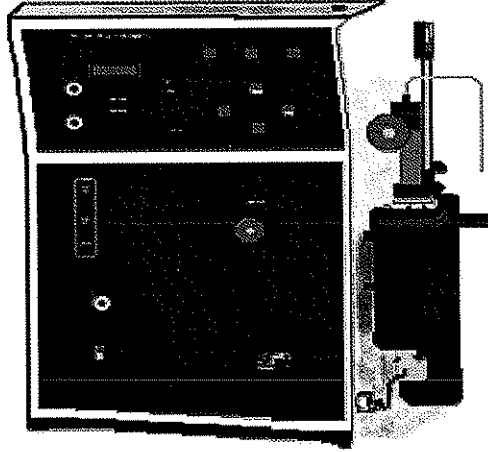
Numune ile numunenin içinde bulunduğu numune kabı, doldurma hücresinden alınarak AUTOSCAN 33’deki basınç hücresine yerleştirildikten sonra bir piston kullanılarak yaratılan ve sabit hızla 227.7 MPa’a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ vasıtasıyla basınç hücresine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0.0032-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç

227.7 MPa değerine ulaştıktan sonra, basınç seçilen bir hızla otomatik olarak ortam basıncına kadar düşürülmekte ve gözeneklere giren civanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır.

Civanın, uygulanan basıncın etkisiyle girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Her iki hücrede de, civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımı ile ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak sureti ile gözenek hacim değerleri elde edilmektedir.



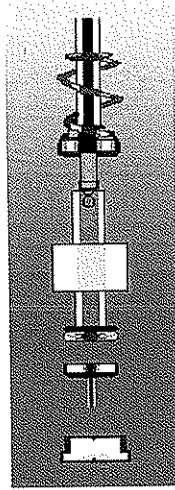
(a)



(b)

Şekil 2.20: Gözeneklilik Ölçümünün Yapıldığı Civa Porozimetresi

- (a) Quantachrome FILLING APPARATUS (doldurma hücresi)
(b) Quantachrome AUTOSCAN-33 (basınç hücresi)



Şekil 2.21: Gözeneklilik Ölçümünde Kullanılan Numune Kabı

Deneysel olarak ölçülen bu ham veriler, bir bilgisayar paket programı yardımı ile değerlendirilmekte ve numunenin toplam gözenek hacmi ile gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir. Ayrıca ölçülen gözenek hacmi, toplam numune hacminden çıkartılarak gerçek numune hacmi ile yığın değerleri de hesaplanabilmektedir.

Tablo 2.25: Biyokütle Numunelerinin Fiziksel Özellikleri

Numune Adı	Gözeneklilik (ml/ml)	Toplam Gözenek Hacmi (ml/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)	Yığın Yoğunluk (g/ml)	Görünür Yoğunluk (g/ml)
Kayısı Çekirdeği	0.0241	0.0303	2.16 E+02	0.7951	0.8148
Fındık Kabuğu	0.0463	0.0434	8.45 E+01	1.0664	1.1182
Üzüm Çekirdeği	0.0630	0.0756	3.13 E+02	0.8347	0.8909
Kestane Kabuğu	0.2764	0.3281	5.02 E+02	0.8425	1.1643

Tablo 2.25'deki sonuçlar incelendiğinde; kestane kabuğu numunesinin en yüksek gözeneklilik, gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 2.26: Kayısı Çekirdeğinin Farklı Koşullarda Karbonizasyonu İle Elde Edilen Katı Ürünlerinin Fiziksel Özellikleri

Karbonizasyon Koşulları			Fiziksel Özellikler				
Isıtma Hızı (K/dak.)	Tanecik Boyutu (mm)	N ₂ Gazı Debisi (ml/dak.)	Gözeneklik (ml/ml)	Toplam Gözenek Hacmi (ml/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)	Yığın Yoğunluk (g/ml)	Görünür Yoğunluk (g/ml)
5	0.250-0.355	0	0.2829	0.2797	5.46E+02	1.0114	0.9433
		1,000	0.2162	0.2274	1.83E+02	0.9506	1.2128
	1-1.4	0	0.0554	0.0518	6.44E+01	1.0700	1.1327
		1,000	0.1835	0.1945	2.57E+01	0.9433	1.1553
20	0.250-0.355	0	0.6210	0.7296	2.97E+01	0.8512	2.2459
		1,000	0.3120	0.3273	3.42E+02	0.9534	1.3857
	1-1.4	0	0.1622	0.1515	1.97E+01	1.0706	1.2779
		1,000	0.1309	0.1847	1.66E+01	0.7086	0.8153
12.5	0.600-0.850	500	0.1446	0.1390	9.53E+01	1.04	1.2158

Tablo 2.27: Fındık Kabuğunun Farklı Koşullarda Karbonizasyonu İle Elde Edilen Katı Ürünlerinin Fiziksel Özellikleri

Karbonizasyon koşulları			Fiziksel özellikler				
Sıcaklık (K)	Isıtma Hızı (K/dak.)	Tanecik Boyutu (mm)	Gözeneklik (ml/ml)	Toplam Gözenek Hacmi (ml/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)	Yığın Yoğunluk (g/ml)	Görünür Yoğunluk (g/ml)
723	5	0.250-0.355	0.2834	0.4437	2.37E+02	0.6387	0.8914
		1-1.4	0.0715	0.0736	2.41E+02	0.9721	1.0470
	20	0.250-0.355	0.3203	0.3645	3.68E+02	0.8788	1.2929
		1-1.4	0.1623	0.2089	1.94E+01	0.7771	0.9277
823	5	0.250-0.355	0.2900	0.3598	4.05E+02	0.8060	1.1352
		1-1.4	0.1108	0.1012	1.24E+02	1.0948	1.2312
	20	0.250-0.355	0.3780	0.5843	2.94E+02	0.6469	1.0399
		1-1.4	0.1130	0.1250	2.85E+01	0.9039	0.0190
773	12.5	0.600-0.850	0.0722	0.0911	3.14E+02	0.7922	0.8538

Tablo 2.28: Üzüm Çekirdeğinin Farklı Koşullarda Karbonizasyonu İle Elde Edilen Katı Ürünlerinin Fiziksel Özellikleri

Karbonizasyon koşulları			Fiziksel özellikler				
Sıcaklık (K)	N ₂ debisi (ml/dak.)	Isıtma hızı (K/dak.)	Gözeneklilik (ml/ml)	Toplam Gözenek Hacmi (ml/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)	Yığın Yoğunluk (g/ml)	Görünür Yoğunluk (g/ml)
723	0	5	0.1960	0.1799	3.95E+02	1.0895	1.3551
		20	0.1893	0.1933	3.98E+01	0.9793	1.2080
	1,000	5	0.1258	0.1557	4.53E+01	0.8079	0.9242
		20	0.2175	0.2080	2.72E+02	1.0458	1.3365
823	0	5	0.1224	0.1173	2.58E+02	1.0432	1.1887
		20	0.1390	0.1716	1.15E+02	0.8098	0.9406
	1,000	5	0.1445	0.1368	3.26E+02	1.0562	1.2346
		20	0.1316	0.1643	1.34E+02	0.8008	0.9221
773	500	12.5	0.2136	0.1894	1.91E+02	1.1278	1.4340

Tablo 2.29: Kestane Kabuğunun Farklı Koşullarda Karbonizasyonu İle Elde Edilen Katı Ürünlerinin Fiziksel Özellikleri

Karbonizasyon koşulları			Fiziksel özellikler				
Sıcaklık (K)	N ₂ debisi (ml/dak.)	Isıtma hızı (K/dak.)	Gözeneklilik (ml/ml)	Toplam Gözenek Hacmi (ml/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)	Yığın Yoğunluk (g/ml)	Görünür Yoğunluk (g/ml)
723	0	5	0.4655	0.7728	1.07E+02	0.6024	1.1271
		20	0.3037	0.4371	4.04E+02	0.6947	0.9976
	1,000	5	0.2458	0.3574	3.09E+02	0.6877	0.9117
		20	0.2849	0.5931	3.21E+02	0.4804	0.6718
823	0	5	0.4582	0.5622	3.54E+02	0.8152	1.5048
		20	0.4583	0.6064	5.75E+02	0.7577	1.3949
	1,000	5	0.2552	0.5439	4.35E+02	0.4692	0.6300
		20	0.1702	0.1842	6.99E+02	0.9241	1.1136
773	500	12.5	0.3386	0.3876	3.22E+02	0.8736	1.3207

Tablo 2.26-Tablo 2.29’da özetlenen sonuçlar incelendiğinde; gözenekliliğin kayısı çekirdeği katı ürünleri için 0.05-0.62 ml/ml arasında değiştiği, fındık kabuğu katı ürünleri için 0.07-0.37 ml/ml arasında, üzüm çekirdeği katı ürünleri için 0.12-0.21 ml/ml ve kestane kabuğu katı ürünleri için ise 0.17-0.46 ml/ml aralığında değiştiği görülmektedir. Ortalama gözenek yarıçapı değerlerinin ise kayısı çekirdeği katı ürünleri için 0.166-5.46 E+02 nm arasında değiştiği, fındık kabuğu katı ürünleri için 0.194-4.05 E+02 nm arasında, üzüm çekirdeği katı ürünleri için 0.398-3.95 E+02 nm ve kestane kabuğu katı ürünleri için ise 1.07-6.99 E+02 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Yığın yoğunluğu ve görünür yoğunluk değerleri incelendiğinde; kayısı çekirdeği katı ürünlerinin fındık kabuğu katı ürünlerine kıyasla daha yüksek yoğunluğa; üzüm çekirdeği katı ürünlerinin ise kestane kabuğu katı ürünlerine göre daha yüksek yoğunluğa sahip oldukları görülmektedir. Tüm tablolar karşılaştırıldığında; kestane kabuğundan elde edilen katı ürünlerin en düşük yoğunluğa, en yüksek gözeneklilik ve gözenek hacmi değerlerine sahip numuneler olduğu açıkça görülmektedir. Diğer biyokütle numuneleriyle karşılaştırıldığında; en yüksek oksijen içeriğine ve en düşük karbon içeriğine sahip olan kestane kabuğu numunesi, fiziksel yapısı açısından da diğer biyokütle numunelerinden farklılık göstermektedir. Ayrıca farklı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin, gözeneklilikleri biyokütle kaynağına göre farklılıklar göstermesine karşın, sonuçlar arasında çok büyük farklılıklar olmadığı; ancak, genel olarak 823 K sıcaklık ve 20 K/dak. ısıtma hızı koşulundaki karbonizasyon sonucunda elde edilen katı ürünlerin, gözenekliliklerinin diğer koşullarda elde edilen katı ürünlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Genel olarak, yüksek sıcaklıklarda ikincil bozunmaların başladığı [31] ve yüksek ısıtma hızlarında da uçucu bileşenlerin çıkış hızının arttığı [75] bilinmekte ve bu durumun gözenekliliği arttırdığı düşünülmektedir.

Biyokütle hammaddeleri ile karbonizasyon sonrası katı ürünlerinin fiziksel özellikleri karşılaştırıldığında; genel olarak karbonizasyon işlemi ile birlikte numunelerin gözeneklilik ve toplam gözenek hacmi değerlerinde artış olurken, ortalama gözenek yarıçap değerlerinin ise azaldığı gözlenmiştir.

2.4.3.2 Sıvı ürünlerin karakterizasyonu

Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği retort sisteminin, sıvı ürün eldesi açısından çok elverişli olmayışı ve elde edilen sıvı ürünün çok az miktarda olup, sistemden toplanması sırasında fazlaca kayba uğraması nedeniyle, çalışmada özellikle katı ürün eldesi hedeflenmiş, ancak imkan ölçüsünde, az miktardada olsa elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu belirlenmeye çalışılmıştır.

Karbonizasyon sıvı ürününün toplanabilmesi için üç adet 100 ml'lik gaz yıkama şişesi, içi buz dolu kapların içersine oturtulmuş ve sıvı ürünün yoğunlaşarak birikmesi sağlanmıştır. Retortun gaz çıkış borusu, sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla bir ısıtıcı kemerle çevrelenmiştir.

Gaz yıkama şişelerinde biriken sıvı ürün (katran+sulu faz) bir kaba toplanmış, şişe ve bağlantılarda kalan sıvı ürün de diklorometan çözücüsü ile çözülerek aynı kaba eklenmiştir. Diklorometan çözücüsü, katranı çok iyi çözme ve oldukça düşük kaynama noktası (39.8°C) ile kolay uzaklaştırılabilme özelliklerine sahip olması sebebiyle seçilmiştir [89]. Sıvı ürün bir ayırma hunisine alınarak sulu faz ve katran fazı birbirinden ayrılmış ve sulu faz miktarı tartılarak belirlenmiştir. Katran fazına, kızgın sodyum sülfat (303-308 K) üzerinden geçirilerek, su giderme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra katran fazı döner buharlaştırıcıya alınarak diklorometan çözücüsü uzaklaştırılmış ve katran miktarı tartılarak saptanmıştır. Karakterizasyon çalışması, tüm biyokütle numuneleri için, sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu koşullarda (T=823 K, I=20 K/dak., N=1000 ml/dak.) üretilen numune için gerçekleştirilmiştir. Kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu numuneleri için 0.250-0.355 mm tanecik boyutunda daha yüksek verimde sıvı ürün elde edilmiştir. En yüksek toplam sıvı ürün verimi değerleri; kayısı çekirdeği için %35.82, fındık kabuğu için % 41.95, üzüm çekirdeği için % 49.12 ve kestane kabuğu için % 36.11 olarak bulunmuştur. En yüksek hidrojen içeriğine sahip üzüm çekirdeği numunesiyle en yüksek sıvı ürün verim değerine ulaşılmıştır.

Sıvı ürünlerin üst ısı değerleri Tablo 2.30'da verilmiştir. Isıl değer sonuçları incelendiğinde, sıvı ürünlerin üst ısı değerlerinin orijinal biyokütle numunelerine göre arttığı görülmektedir (Tablo 2.6 ve Tablo 2.30). Üzüm çekirdeği sıvı ürünü,

29.76 MJ/kg üst ısı değeriyle, en yüksek üst ısı değere sahip olan sıvı ürün olarak belirlenmiştir.

Tablo 2.30: Karbonizasyon Sıvı Ürünlerinin Üst Isıl Değerleri

Numune Adı	Üst Isıl Değer (MJ/kg)
Kayısı Çekirdeği Sıvı Ürünü	22.72
Fındık Kabuğu Sıvı Ürünü	26.79
Üzüm Çekirdeği Sıvı Ürünü	29.76
Kestane Kabuğu Sıvı Ürünü	26.72

Sıvı ürünlerin GC/MS analizi, Perkin Elmer marka Clarus 500 MS model kromatografi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 2.31’de verilmiştir. MS kolonu olarak apolar kapiler, ID-BP*5, Uzunluk:30 m, Çap:0.25 mm özelliklerine sahip bir kolon kullanılmıştır. Tablo 2.31’deki sonuçlar incelendiğinde, hem kayısı çekirdeği sıvı ürünü, hemde fındık kabuğu sıvı ürünü karbon dağılımının C₅-C₁₉ arasında değiştiği, ve ağırlıklı olarak C₅-C₆ içerdikleri, ancak fındık kabuğu sıvı ürününün kayısı çekirdeği sıvı ürününden farklı olarak C₁₇-C₁₉ karbon zincirinde ağırlıklı olarak içerdiği görülmektedir. Üzüm çekirdeği sıvı ürünü karbon dağılımı C₇-C₃₀ arasında değişirken, kestane kabuğu sıvı ürünü karbon dağılımı ise C₅-C₂₈ arasında değişmektedir. Üzüm çekirdeği sıvı ürünü ağırlıklı olarak C₁₉-C₃₀, kestane kabuğu sıvı ürünü ise ağırlıklı olarak C₁₁-C₁₆ karbon zincir yapısını içermektedir.

Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu ile elde edilen sıvı ürünlere, kolon kromatografi çalışması uygulanmış ve katran, fraksiyonlarına ayrılarak elde edilen sonuçlar Tablo 2.32’de verilmiştir. Kromatografi çalışmasında, 50 cm uzunluğunda, 1 cm iç çapında bir cam kolon kullanılmıştır. Alt bölümünde kendisinden filtreli olan kolon, yüksekliğinin ¾’üne kadar aktive edilmiş silikajel ile doldurulmuştur. Kolon kromatografisi ile katranın fraksiyonlarına ayırma işleminde, E. Pütün ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen yöntem uygulanmıştır [90].

Kayısı çekirdeği sıvı ürününün, % 37.75 oranında asfalteneri, % 62.25 oranında ise n-pentanda çözünen bileşenleri içerdiği ve sıvı ürünün n-pentanda çözünen fraksiyonunun yapısında eluat verimlerine bağlı olarak %15.60 oranında parafinik,

%41.50 oranında aromatik ve %42.90 oranında ise polar bileşikler içerdiği saptanmıştır. Tablo 2.32 incelendiğinde, kestane kabuğunun %40.53 değeri ile en fazla oranda asfalten, üzüm çekirdeğinin ise %71.50 değeri ile en fazla oranda n-pentanda çözünen fraksiyonları içerdiği görülmektedir.

Tablo 2.31: Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyon Sıvı Ürünlerinin Ağırlıklı Hidrokarbon Miktarları

Hidrokarbon Çeşidi	Kalma Zamanı (dak.)	Konsantrasyon (µg/g)
Kavısı Cekerdeği Sıvı Ürünü		
C ₅	3.38	80
C ₆	3.83	45
C ₁₁	12.21	32.5
C ₁₉	19.82	31
Fındık Kabuğu Sıvı Ürünü		
C ₅	3.88	61.5
C ₆	4.75	45
C ₇	7.75	32.5
C ₈	9.62	24.6
C ₁₇	17.80	42
C ₁₉	19.87	54.5
Üzüm Cekerdeği Sıvı Ürünü		
C ₇	7.63	20.5
C ₁₇	17.78	25.5
C ₁₉	19.84	28
C ₃₀	28.78	37
Kestane Kabuğu Sıvı Ürünü		
C ₅	3.44	24
C ₆	6.76	20.1
C ₇	9.59	32.5
C ₁₁	16.57	36
C ₁₆	17.79	39
C ₁₇	18.52	26
C ₁₉	20.18	19
C ₂₄	27.12	26
C ₂₈	28.46	30

Tablo 2.32: Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyon Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisi Sonuçları

Fraksiyonlar	Verim (%)			
	Kayısı Çekirdeği Sıvı Ürünü	Fındık Kabuğu Sıvı Ürünü	Üzüm Çekirdeği Sıvı Ürünü	Kestane Kabuğu Sıvı Ürünü
Asfaltenler	37.75	38.40	28.50	40.53
n-pentanda çözünen	62.25	61.60	71.50	59.47
n-pentanda çözünen				
n-pentan eluatu	15.60	16.50	14.10	16.20
toluen eluatu	41.50	40.65	42.75	41.10
metanol eluatu	42.90	42.85	43.15	42.70

Biyokütle numunelerinin karbonizasyon sonrası elde edilen sıvı ürünlerinin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, Perkin Elmer marka Spectrum 1 model FTIR cihazı kullanılmış ve numunelerin 650-4,000 cm^{-1} aralığında içerdiği fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiştir. Sıvı ürünlerin FTIR analiz spektrumları Ek B’de verilmiştir. Spektrumlardan okunarak tanımlanan fonksiyonel gruplar Tablo 2.33’te verilmiştir. Tüm biyokütle numuneleri sıvı ürünlerinin, aromatik ve alifatik fonksiyonel gruplar ağırlıklı olmak üzere, benzer gruplar içerdiği ve fonksiyonel gruplarının dağılımının 702-2,932 cm^{-1} dalga boyu arasında olduğu görülmektedir.

Elde edilen biyokütle sıvı ürünlerinin pH değerleri ölçülmüş ve Tablo 2.34’te verilmiştir. Tablo 2.34’ten görüldüğü gibi, tüm sıvı ürünlerin pH değerleri, 1.85-3.23 değerleri arasında değişmektedir. Sıvı ürünlerin hepsi asidik özellik göstermektedir.

Tablo 2.33 : Sıvı Ürünlerin FTIR Analiz Spektrumuna Göre Tanımlanabilen Fonksiyonel Gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
Fındık Kabuğu Sıvı Ürünü	
2,926	Alifatik CH gerilmesi
2,855	Alifatik CH gerilmesi
1,710	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,514	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,377	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1,231	Aromatik CO gerilmesi
1,114	Keton veya ester bağı
1,019	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
736	4 komşu aromatik H deformasyonu
Kayısı Çekirdeği Sıvı Ürünü	
2,932	Alifatik CH gerilmesi
1,710	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,514	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,393	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1,266	Aromatik CO- ve fenolik OH gerilmesi
1,231	Aromatik CO- gerilmesi
1,019	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
930	Mono, polisiklik veya dallanmış aromatik gruplar
734	4 komşu aromatik H deformasyonu
702	Mono, polisiklik veya dallanmış aromatik gruplar
Üzüm Çekirdeği Sıvı Ürünü	
2,925	Alifatik CH gerilmesi
2,855	Alifatik CH gerilmesi
1,709	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,514	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,463	Alifatik CH deformasyonu
1,264	Aromatik CO- ve fenolik OH gerilmesi
736	4 komşu aromatik H deformasyonu
703	Mono, polisiklik veya dallanmış aromatik gruplar
Kestane Kabuğu Sıvı Ürünü	
2,926	Alifatik CH gerilmesi
1,711	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,515	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,367	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1,265	Aromatik CO- ve fenolik OH gerilmesi
1,112	Polisiklik heteroatomlar
1,020	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
734	4 komşu aromatik H deformasyonu
702	Mono, polisiklik veya dallanmış aromatik gruplar

Tablo 2.34: Sıvı Ürünlerin pH Değerleri

Numune Adı	pH Değeri
Kayısı Çekirdeği Sıvı Ürünü	1.85
Fındık Kabuğu Sıvı Ürünü	2.95
Üzüm Çekirdeği Sıvı Ürünü	3.23
Kestane Kabuğu Sıvı Ürünü	2.63

Sonuç olarak; biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen sıvı ürünlerin biyoyakıt adayı olabileceği gibi, çeşitli kimyasalların eldesinde endüstriyel hammadde olarak ta kullanılabileceği belirlenmiştir. Ancak, bu çalışmada gerçekleştirilen analizlere ilave olarak ürünlerin yapılarındaki önemli kimyasalların veya fraksiyonların ayrılarak tanımlanması ve değerlendirilebilme seçeneklerinin buna göre belirlenmesi gereklidir.

3 KARBONİZASYON VE PİROLİZ KİNETİĞİ

Önceki bölümlerde belirtildiği gibi, bitkisel biyokütle kaynaklarından doğrudan yakma yoluyla ısı enerjisi üretimi veya termokimyasal dönüşüm süreçleri ile katı, sıvı ve gaz yakıtların üretimi yaygın olarak uygulanan süreçlerdir. Bu süreçler için uygun sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için biyokütlenin karbonizasyon ve piroliz kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir.

Lignoselülozik bileşime sahip olan bitkisel biyokütle kaynakları, selüloz, hemiselüloz, lignin, su, ekstraktifler ve mineral maddeleri içeren kompleks yapılar gösterirler. Yapıda bulunan bu bileşenlerin termal bozunma davranımları ve mekanizmaları tam olarak bilinmemekle birlikte, selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal bozunma mekanizmasını açıklamaya yönelik yapılmış çeşitli araştırmalar literatürde yer almaktadır [91-95].

Bitkisel biyokütlenin karbonizasyonu ve pirolizi sırasında, paralel ve ardışık birçok tepkimenin meydana geldiği ve bu tepkimelerin farklı hızlarda oluştuğu bilinmektedir. Bu karmaşık tepkime sisteminde, karbonizasyon ve piroliz sürecini temsil eden kinetik parametreler de gerçekleşen tepkimelere ve bu tepkimelerin etkileşimlerine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, bitkisel biyokütlenin ana bileşenleri olan hemiselüloz, selüloz ve ligninin molekül yapıları nedeniyle farklı sıcaklıklarda bozundukları da bilinmektedir [96].

Karbonizasyon ve piroliz gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetiğini termoanalitik yöntemlerle incelemek mümkündür. Bu amaçla en çok uygulanan yöntem, termogravimetrik analiz yöntemidir. Termogravimetrik analiz ile karbonizasyon ve piroliz sırasında paralel ve ardışık meydana gelen çok sayıdaki ısıl bozunma tepkimeleri nedeniyle olan toplam ağırlık kaybı ölçülmektedir. Bu nedenle termogravimetrik analiz, tek tek gerçekleşen tepkimeler için değil, toplam tepkime kinetiği ile genel olarak veri sağlamaktadır. Termogravimetrik analiz yöntemi, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğu takdirde,

zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak [$m=f(t \text{ veya } T)$] ağırlığının kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilmektedir [97, 98]:

1. Numunenin kütlesinin, sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği “izotermal termogravimetri”,
2. Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı “quasi-izotermal termogravimetri”,
3. Numunenin kütlesindeki değişimin, sıcaklığın önceden belirlenmiş bir hızla (tercihen lineer hızda) değiştirildiği bir ortamda kaydedildiği “dinamik termogravimetri”.

Bunlar arasında dinamik termogravimetri, termal bozunma tepkimelerinin kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanmakta olan bir tekniktir.

Genellikle termogravimetrik analiz sonucu elde edilen eğrilerin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı; bu nedenle, kinetik değişkenlerin bu eğrilerden hesaplanabileceği bilinmektedir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler Flynn ve Wall [99] tarafından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

1. Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı “integral yöntemler”,
2. Ağırlık değişim hızının kullanıldığı “diferansiyel yöntemler”,
3. Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların gözününde bulundurulduğu “fark diferansiyel yöntemler”,
4. İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler,
5. Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler.

Bu yöntemler esas olarak aşağıdaki üç eşitliğin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır [100]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.1)$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R.T}\right) \quad (3.2)$$

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (3.3)$$

k: Tepkime hız sabiti (s^{-1}),

A: Frekans çarpanı (s^{-1}),

E: Tepkime aktivasyon enerjisi ($kJ.mol^{-1}$),

R: Gaz sabiti ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$),

b: Sabit ısıtma hızı ($K. s^{-1}$),

t: Zaman (s),

T_0 : Başlangıç sıcaklığı (K),

T: t anındaki sıcaklık (K),

α : Bozunma oranı veya dönüşüm

Normalize edilmiş bozunma oranı veya dönüşüm değeri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilmektedir:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (3.4)$$

W_0 : Numunenin tepkime başlangıcındaki ağırlığı,

W_t : Numunenin t anındaki ağırlığı,

W_∞ : Numunenin tepkime sonundaki ağırlığı.

(3.1), (3.2) ve (3.3) numaralı eşitlikler birleştirilirse,

$$\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{b}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R.T}\right) \quad (3.5)$$

eşitliği elde edilmektedir. Bu eşitlik, her iki tarafın logaritması alınarak lineerleştirilebilir.

$$\ln\left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right] = \ln\left[\frac{A}{b}\right] - \left[\frac{E}{R.T}\right] \quad (3.6)$$

Lineerleştirilmiş (3.6) eşitliği, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından, farklı $f(\alpha)$ fonksiyonları için kullanılmıştır [101-105]. (3.6) eşitliği, kabul edilen $f(\alpha)$ fonksiyonunun yapısına bağlı olarak, karmaşık veya basit olabilmektedir; fakat, esas olarak eşitliğin sol tarafı ile $1/T$ arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise “A” değeri hesaplanabilmektedir. Buradaki $f(\alpha)$ fonksiyonu, bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir.

Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen verilerden kinetik değişkenleri hesaplamak üzere, çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilmiş olan yöntemler ve kullanılan eşitlikler aşağıda özetlenmiştir.

3.1 Coats-Redfern Yöntemi [103]

Bu integral yöntemde,



denklemini uyarınca gerçekleşen bir katı faz bozunma tepkimesinde, A maddesinin ayrışma hızı, (3.8) kinetik eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.(1 - \alpha)^n \quad (3.8)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.9)$$

n = Tepkime mertebesi

(3.8) eşitliğinin integrali alınıp lineerleştirme yapılarak, kinetik değişkenlerin hesaplandığı eşitlikler türetilmiştir. Bu eşitlikler:

$n \neq 1$ için;

$$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n).T^2} \right] = \log \left[\frac{A.R}{b.E} \right] - \left[\frac{E}{2.303.R.T} \right] \quad (3.10)$$

Uygun “n” değeri seçilerek, 1/T’ ye karşı $\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n).T^2} \right]$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise “logA” değeri hesaplanabilmektedir.

n=1 için;

$$\log \left[-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{A.R}{b.E} \right] - \left[\frac{E}{2.303.R.T} \right] \quad (3.11)$$

1/T’ ye karşı $\log \left[-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right]$ grafiği çizildiğinde, eğimi $\left[\frac{E}{2.303.R} \right]$, kayımı $\log \left[\frac{A.R}{b.E} \right]$ olan bir doğru elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

3.2 Horowitz-Metzger Yöntemi [104]

Bu integral yöntem uygulanırken, araştırmacılar tarafından bir referans sıcaklık (Ts) tanımı yapılmıştır. Referans sıcaklık, termogravimetrik analiz sonucu elde edilen eğride sapma noktasının gözlemlendiği sıcaklıktır. Sapma noktası ise, eğrinin eğiminin en yüksek olduğu nokta olarak tanımlanmaktadır. Bu referans sıcaklığı ve lineer olarak değişen ortam sıcaklığına (T) bağlı bir θ değişkeni tanımlanmıştır:

$$\theta = T-T_s \quad (3.12)$$

Sapmanın olduğu noktadaki dönüşüm (α_s), tepkimenin mertebesini belirlemekte ve $1-\alpha_s=1/e$ olduğu durumda tepkimenin mertebesi bire eşit olmaktadır. n=1 için tepkime kinetiği aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \left[\frac{E}{R.T_s^2} \right] \cdot \theta + C \quad (3.13)$$

θ ile $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ arasında grafik çizildiğinde, eğimi $(E/R.T_s^2)$ ve kayımı “C” olan bir doğru elde edilmektedir.

$n \neq 1$ için aşağıdaki eşitlik türetilmiştir:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n)} \right] = \left[\frac{E}{R \cdot T_s^2} \right] \cdot \Theta + C \quad (3.14)$$

Uygun n değeri seçildikten sonra Θ 'ya karşı $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1-n}/(1 - n)]$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden $[E/R \cdot T_s^2]$ ve kayımından “C” değerleri bulunarak kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

3.3 Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi [106]

Dharwadkar ve Karkhanavala, Horowitz-Metzger yöntemini geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, kullanılan numune miktarı ve ısıtma hızındaki değişimlerin, katı faz bozunma tepkimesindeki aktivasyon enerjisini ne ölçüde etkilediğini incelemişlerdir. Horowitz-Metzger yönteminde, numune miktarı ile ısıtma hızı, aktivasyon enerjisinin değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle Dharwadkar ve Karkhanavala, kullandıkları eşitliği, aktivasyon enerjisinin numune miktarı ile ısıtma hızındaki değişimlerden etkilenmesini önleyecek bir şekilde değiştirmişlerdir.

Birinci mertebeden bir tepkime için, değiştirilmiş olan eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \frac{E}{R \cdot T_i^2} \cdot \left[\frac{100}{T_f - T_i} \right] \cdot \Theta + C \quad (3.15)$$

T_i ve T_f sırasıyla, tepkimenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır; C ise, farklı ısıtma hızları için farklı sayısal değerler alan ve tepkime aktivasyon enerjisini etkilemeyen bir sabittir. Aktivasyon enerjisi, Horowitz-Metzger yöntemine göre elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$E = E_{\text{gim}} \cdot \frac{(T_f - T_i)}{100} \cdot R \cdot T_i^2 \quad (3.16)$$

Birinci mertebe kinetiği gözönüne alınarak yapılan bu değişikliklerle elde edilen eşitliklerin, diğer kinetik modeller için de kullanılabileceği gösterilmiştir.

3.4 Van Krevelen Yöntemi [107]

Bu integral yöntem için geliştirilen eşitlikte, Horowitz-Metzger yönteminde olduğu gibi referans sıcaklık (T_s) değeri kullanılmaktadır. Kinetik parametrelerin hesaplanması için (3.17) no'lu eşitlik türetilmiştir:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = \ln \left[\frac{A}{b} \cdot \left[\frac{0.368}{T_s} \right]^{\frac{E}{RT_s}} \cdot \left[\frac{E}{R \cdot T_s} \right]^{-1} \right] + \left[\frac{E}{R \cdot T_s} + 1 \right] \cdot \ln T \quad (3.17)$$

Uygun “n” değeri seçilerek ($n \neq 1$), $\ln T$ ’ ye karşılık $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n)} \right]$ grafiği

çizildiğinde, eğimi $\left(\left[\frac{E}{R \cdot T_s} \right] + 1 \right)$ ve kayımı $\left(\ln \left[\frac{A}{b} \cdot \left[\frac{0.368}{T_s} \right]^{\frac{E}{RT_s}} \cdot \left[\frac{E}{R \cdot T_s} \right]^{-1} \right] \right)$ olan bir

doğru elde edilmektedir.

3.5 Bitkisel Biyokütle Kaynaklarının Karbonizasyon ve Piroliz Kinetiği Konusunda Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde, çeşitli bitkisel biyokütle kaynaklarının karbonizasyon ve piroliz kinetiğini incelemeye yönelik yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar genel olarak incelendiğinde, deneysel verilerin termogravimetrik analiz uygulanarak elde edildiği ve kinetik parametrelerin bu veriler kullanılarak hesaplandığı görülmektedir.

Orfao ve çalışma arkadaşları [61] farklı tane boyutuna sahip çam ve okaliptus odun talaşları ile çam ağacı kabuğunun karbonizasyonunu termogravimetrik analiz cihazı kullanarak azot atmosferinde ve 5 K/dak. ısıtma hızında gerçekleştirmiştir. Elde edilen deneysel verileri kullanarak yaptıkları kinetik analiz sonucunda selülozun 500 K sıcaklığa kadar tepkimeye girmediğini; ancak 600 K’in üzerinde yüksek reaktivite gösterdiğini; hemiselülozun 525 K ‘in biraz üzerindeki sıcaklıklarda kısa sürede büyük oranda bozunduğunu; ligninin reaktivitesinin oldukça düşük olduğunu ve 450 – 700 K sıcaklık aralığında bozunduğunu saptamışlardır. Bu nedenle, numunelerin hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinin karbonizasyonu için

hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerleri de birbirinden farklı olmuştur. Biyokütle numunelerinin hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenleri için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E) değerleri sırasıyla çam odun talaşı için 88.4 kJ/mol, 201.0 kJ/mol, 18.1 kJ/mol; okaliptus odun talaşı için 79.4 kJ/mol, 201 kJ/mol, 20.2 kJ/mol; çam ağacı kabuğu için 48.5 kJ/mol, 201 kJ/mol, 20.4 kJ/mol olarak verilmiştir. Numunelerin hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenleri için hesaplanan frekans çarpanları ise sırasıyla çam odun talaşı için 3.16×10^7 dak.⁻¹, $6.83 \cdot 10^{16}$ dak.⁻¹, 0.942 dak.⁻¹; okaliptus odun talaşı için 5.20×10^6 dak.⁻¹, $6.83 \cdot 10^{16}$ dak.⁻¹, 1.46 dak.⁻¹; çam ağacı kabuğu için 2.44×10^3 dak.⁻¹, $6.83 \cdot 10^{16}$ dak.⁻¹, 0.737 dak.⁻¹; olarak verilmiştir.

Kromatlı bakır arsenat ile işlem görmüş ve görmemiş çam odunun piroliz kinetiğini incelemek için izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucu elde edilen veriler en küçük kareler yöntemi ve beş farklı kinetik model kullanılarak değerlendirilmiştir [108]. Odunun yapısında bulunan hemiselülozun ısıl bozunma tepkimesinin metaller tarafından katalize edildiği ve bu nedenle tepkime aktivasyon enerjisi ile frekans çarpanı değerlerinin düştüğü; selülozun ısıl bozunmasının krom (III) arsenatın büyük kısmının parçalanıp uçucu hale geçmesinden sonra başladığı ve bu nedenle aktivasyon enerjisi değerinin büyük olduğu; ancak, frekans çarpanı değerinin de büyük olması nedeniyle metallerin katalitik etkisinin hala söz konusu olabileceği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, lignin ile birlikte hemiselüloz ve selülozun bozunması sonucu oluşan ara ürünlerinde yavaş bir hızla bozunmaya devam ettiği, bu aşamada herhangi bir katalitik etkinin olmadığı, ancak, aktivasyon enerjisi ile frekans çarpanı değerlerinin düşük olduğu belirlenmiştir.

Çam, ceviz kabuğu ve keçi boynuzu numunelerinin saf helyum atmosferinde, 10 K/dak. ısıtma hızında termogravimetrik analiz sisteminde gerçekleştirilen ısıl bozunmalar sonucu elde edilen veriler yardımıyla karbonizasyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır [109]. Yapılan hesaplamalarda numunelerin, hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinin bağımsız olarak bozunduğu ve üç paralel tepkimenin kimyasal kinetik kontrollü olduğu kabul edilmiştir. Hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, hız sabiti ve tepkime mertebesi)

değerlerinin hemiselüloz ve ligninin ısı bozunma tepkimeleri için numune cinsine göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Pirinç kabuğunun ısı bozunma kinetiği, termogravimetrik analiz sisteminde farklı koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler yardımıyla incelenmiştir [110]. İzotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda ısı bozunmanın iki farklı sıcaklık bölgesinde farklı davranım gösterdiği ve bu iki bölgeyi ayıran sıcaklığın 623 K olduğu belirlenmiştir. Düşük ($T < 623$ K) ve yüksek ($T > 623$ K) sıcaklık bölgeleri için tepkime mertebelerinin sırasıyla 1.5 ve 2 olduğu bulunmuştur. İzotermal ve izotermal olmayan koşullarda elde edilen deneysel veriler kullanılarak hesaplanan kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, frekans çarpanı ve tepkime mertebesi) birbiri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Ayrıca, düşük sıcaklık bölgesinde gerçekleşen tepkimelerin kimyasal kinetik kontrollü; yüksek sıcaklık bölgesinde gerçekleşenlerin ise difüzyon kontrollü olduğu belirtilmiştir.

Balcı ve çalışma arkadaşları [111], badem ve ceviz kabuğu ile kayın odununun piroliz kinetiğini termogravimetrik analiz sisteminde incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan numunelerin piroliz tepkimelerinin yaklaşık %90' lık kısmının 723 K' de tamamlandığını belirlemişlerdir. Piroliz tepkimelerinin başlangıcında aktivasyon enerjisi değerleri; badem ve ceviz kabuğu numuneleri için 91.96 kJ/mol, kayın odun için ise 122.89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yine, pirolizin başlangıcında numunelerin uçucu madde içeriğine göre birinci dereceden bozunmanın deneysel veriler ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Tepkime hız sabitinin ise tepkimenin ilerlemesiyle numunelerin kimyasal ve fiziksel yapısında meydana gelen değişimler nedeniyle azaldığı saptanmıştır. Test edilen çeşitli modeller içerisinde, deneysel veriler ile en iyi uyum sağlayanın tepkimenin ilerlemesiyle aktivasyon enerjisinin artacağını öngören model olduğu da belirtilmiştir.

Üç farklı atık odunun (orman, eski mobilya ve kullanılmış palet) farklı koşullardaki ısı bozunması termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir [112]. İzotermal koşullarda gerçekleştirilen deneyler 498–598 K ve 973–1,173 K aralıklarında olmak üzere iki farklı sıcaklık bölgesinde gerçekleştirilmiştir. İzotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen ısı bozunma deneyleri beş farklı ısıtma hızında (2, 20, 35, 50 ve 100 K/dak.) yürütülmüştür. Yapılan kinetik hesaplamalarda bulunan

sonuçların izotermal ve izotermal olmayan koşullar için birbiri ile uyumlu olduğu; ancak numunelerin kimyasal bileşiminin ısı bozunma kinetik davranımında önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır. İzotermal koşullarda “E” değerleri 92.28-135.76 kJ/mol aralığında belirlenirken, izotermal olmayan koşullarda ise 127.61-136.18 kJ/mol aralığında belirlenmiştir. Ağırlıklı olarak hemiselüloz termal bozunmasının gerçekleştiği 523 K sıcaklığında en yüksek dönüşüm ormandan elde edilmiş ağaç numunesiyle elde edilirken, lignin ve selüloz termal bozunmasının gerçekleştiği 550-600 K civarında ise kullanılmış paletlerden elde edilen ağaç parçalarıyla en fazla dönüşüme ulaşılmıştır.

Kiraz çekirdeğinin ısı bozunma tepkime kinetiği izotermal ve dinamik termogravimetri yöntemleri ile araştırılmıştır [113]. Elde edilen deneysel sonuçlar, izotermal koşullarda gerçekleşen termal bozunmanın iki kademededen, dinamik koşullarda gerçekleşen termal bozunmanın ise üç kademededen oluştuğunu göstermiştir. Uygulanan kinetik modeller ile deneysel verilerin uyumunun çok iyi olduğu bulunmuştur. İzotermal koşullarda gerçekleştirilen deneyler için, hemiselüloz ile selülozun ısı bozunma tepkimesine ait aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerleri sırasıyla, 40.1 kJ/mol ve $3.43 \times 10^2 \text{ dak.}^{-1}$ ile 48.6 kJ/mol ve $18.5 \times 10^2 \text{ dak.}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Dinamik koşullarda gerçekleştirilen ısı bozunma deneylerine ait veriler kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerleri, hemiselüloz için 107.1 kJ/mol ve $5.9 \times 10^6 \text{ dak.}^{-1}$, selüloz için 93.3 kJ/mol ve $7.7 \times 10^7 \text{ dak.}^{-1}$ ve lignin için 44.7 kJ/mol ve $4.3 \times 10^2 \text{ dak.}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Lapuerta ve çalışma arkadaşları [114] çam atıklarının karbonizasyonunu termogravimetrik analiz sisteminde 10, 30, 40, 50 ve 60 K/dak. ısıtma hızlarında gerçekleştirmişlerdir. Isı bozunma sürecinin; nem kaybı, hemiselüloz ve selülozun ısı bozunması ve ligninin ısı bozunması olmak üzere kimyasal kinetik kontrollü üç farklı tepkime şeklinde gerçekleştiği kabul edilmiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri, yukarıda belirtilen üç farklı tepkime için sırasıyla 66.10, 64.66 ve 33.83 kJ/mol, hız sabiti değerleri ise 8.06×10^9 , 1.62×10^5 , 21.51 dak.^{-1} olarak hesaplanmıştır.

D. Vamvuka ve arkadaşları çalışmalarında 250 μm 'nin altına öğütülmüş iki çeşit biyokütle (ağaç artığı, pamuk artığı) ve iki çeşit linyit örneği kullanmışlar ve mineral maddenin karbonizasyon kinetik parametrelerine etkisini incelemişlerdir. 20-25 mg

olarak hazırlanan orijinal ve mineral maddeleri giderilmiş olan numunelerin karbonizasyon kinetiğini inceleyebilmek için numunelerin termal analizi 10 K/dak. ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve termal bozunma eğrileri elde edilmiştir. Termal bozunmanın modellenmesinde bağımsız, paralel birinci dereceden tepkime model eşitliği kullanılmıştır. Biyokütle numunelerinin termal bozunmasının sırasıyla hemiselüloz, selüloz ve lignin bozunması şeklinde gerçekleştiği görülmüştür. En yüksek aktivasyon enerjisi değerleri selüloz bozunması; en düşük aktivasyon enerjisi değerleri ise lignin bozunması için elde edilmiştir. Mineral maddesi giderilmiş biyokütle numunelerinin termal bozunması için hesaplanan kinetik parametrelerin değerlerinde çok küçük değişiklikler olmuş ve değerler çok az yükselmiştir. Biyokütle numunelerinin mineral madde içeriği reaktivitelerini düşük oranda etkilerken bozunma sıcaklığını düşürmüştür [115]. Mineral maddelerin genelde katalitik etki yaptığı ve giderilmeleri durumunda kinetik parametre değerlerini yükselttiği bilinmektedir [116].

Juan Wong ve arkadaşları [117] üç çeşit deniz bitkisi ve çam ağacı numunelerinin termal bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Kinetik parametrelerin hesaplanması amacıyla Popescu metodu ile Avrami-Erofeev ve Zuharavlev-Lesokhin-Tempelman model denklemlerini kullanmışlardır. Deniz bitkileri için çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi mekanizmasının ve bu mekanizmayı en iyi açıklayan Avrami-Erofeev modelinin uygun olduğu, çam ağacı numuneleri için mekanizmanın üç boyutlu difüzyon şeklinde gerçekleştiği ve Z-L-T model denkleminin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Aktivasyon enerjisi değerlerinin aralığı deniz bitkilerinde ağaç numunesine göre çok daha geniş bulunmuştur. İki çeşit biyokütle grubu arasındaki TG-DTG profillerinin farklılığı iki faktöre dayandırılmıştır. Bunlardan birincisi yapı farklılığı; ikincisi de tuz içeriğidir. Çam ağacı parçaları yüksek oranda hemiselüloz, selüloz ve lignin içerdiğinden, sıkı bir yapıya sahiptir ve termal dayanıklılıkları deniz bitkilerinden daha fazladır. Ancak, deniz bitkilerinin yapılarında başlıca amiloz ve pektin bulunmakta ve sıkı olmayan bir yapıya sahiptirler. Ayrıca, deniz bitkileri yüksek oranda tuz içerdikleri için tuzların katalitik etkisi nedeniyle bozunma sıcaklıkları daha düşük olmaktadır.

3.6 Biyokütle Numunelerinin Karbonizasyon Kinetiği

Karbonizasyon kinetik parametrelerin belirlenmesi amacıyla fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu numunelerinin karbonizasyonu Bölüm 2.4.2' de ayrıntılı olarak tanıtılan Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazında gerçekleştirilmiştir. TGA sisteminde yürütülen karbonizasyon deneylerinde kaydedici kağıt hızı 2.5 mm/dak. olarak seçilmiştir ve her bir deneyde 40 mg numune karbonize edilerek ısıtma hızı, tanecik boyutu ve sürükleyici gaz debisinin karbonizasyon kinetik parametrelerine etkisi incelenmiştir.

Karbonizasyon deneylerinde, tanecik boyutu 0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm olan fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği numuneleri ile tanecik boyutu 0.657 mm (ort. çap) ve öğütülmemiş olan üzüm çekirdeği ile 0.377 mm (ort. çap) ve öğütülmemiş olan kestane kabuğu numuneleri 5 K/dak. ve 20 K/dak. lineer ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 923 K'e kadar ısıtılmış ve ağırlık sabit kalıncaya kadar bu sıcaklıkta tutulmuştur. Numunelerin tane boyutlarındaki bu değişimin nedeni Bölüm 2.4.2.2'de açıklandığı gibi fiziksel özelliklerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Karbonizasyon deneyleri statik ve dinamik olmak üzere iki farklı gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Statik koşullarda yürütülen deneylerde karbonizasyon öncesi sistemden 15 dakika süreyle 40 ml/dak. azot akımı geçirilerek inert ortam sağlandıktan sonra azot akımı kesilmiştir. Dinamik koşullarda gerçekleştirilen deneylerde karbonizasyon süresince sisteme sabit debide (40 ml/dak.) azot gazı beslenmiştir.

3.6.1 Karbonizasyon TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

Biyokütle numunelerinin termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilen karbonizasyonları sonucu elde edilen TGA eğrileri Ek C (Şekil C1-C12)'de verilmiştir.

Karbonizasyon deneyleri sonucu elde edilen TGA eğrileri incelendiğinde, eğrilerin hepsinde eğimleri farklı olan üç ağırlık kayıp bölgesinin olduğu görülmektedir. Bunlardan birincisi, numunelerdeki nemin çıkışından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 323 K' de başlayan nem çıkışının tamamlandığı sıcaklığın biyokütle numunesinin

cinsine, tane boyutuna ve karbonizasyon atmosferine bağı olarak 373-433 K aralığında değıştiğı gözlenmiştir.

Birinci ağırlık kayıp bölgesinden sonra ya hiç veya çok az bir ağırlık kaybının olduğı yataya yakın kısa bir platonun ardından esas olarak hemiselüloz ve selülozun bozunmasını karakterize eden hızlı bir ağırlık kaybı başlamakta ve numune özellikleri ile karbonizasyon atmosferine bağı olarak değışen uzunlukta ve eğimde bir eğri oluşmaktadır. İkinci ağırlık kayıp bölgesinin başlama ve bitiş sıcaklıklarının biyokütle numunesinin cinsine, tane boyutuna ve karbonizasyon atmosferine bağı olarak sırasıyla, 433-483 K ve 533-623 K aralığında değıştiğı belirlenmiştir. Hızlı ağırlık kaybının olduğı ikinci bölgeyi, ağırlık kaybının daha yavaş olduğı düşük eğime sahip üçüncü bölge izlemektedir. Bu bölge esas olarak, numunede kalan ligninin ısıl bozunması sonucu meydana gelen ağırlık kaybını karakterize etmektedir. Üçüncü ağırlık kayıp bölgesinin başlama ve bitiş sıcaklıklarının da 543-633 K ve 723-903 K aralığında değıştiğı belirlenmiştir.

3.6.2 Karbonizasyon TGA Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Biyokütle numunelerinin termogravimetrik analiz cihazında, Tablo 3.1' de belirtilen koşullardaki karbonizasyonunu temsil eden kinetik parametreler Bölüm 3.1-3.4'te açıklanan dört farklı hesaplama yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Ancak, bu yöntemlerden Horowitz-Metzger ile Dharwadkar-Karkhanavala yöntemlerinin uygulanması sonucu hesaplanan kinetik parametreler birbirine çok yakın olduğı için Horowitz-Metzger hesaplama yöntemi ile bulunan sonuçlar verilmemiştir.

Kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılan yöntemlerde $f(\alpha)$ fonksiyonu olarak, katı hal bozunma tepkimeleri için geçerli olan toplam 22 farklı teorik model kullanılmıştır. Kullanılan teorik modeller Tablo 3.2' de verilmiştir [118-127].

Biyokütle numunelerinin karbonizasyon sürecine ait kinetik hesaplamalar, Ek D'de verilen bilgisayar programı yardımıyla yapılmıştır. Bilgisayar programı, A. Meriçboyu tarafından yazılan programa [128] farklı hesaplama yöntemleri ve kinetik modeller ilave edilerek geliştirilmiştir. Programa veri olarak, sabit ısıtma hızı, ikinci ve üçüncü ağırlık kayıp bölgelerinin başlangıç ve bitiş ağırlıkları, bozunma

oranı veya dönüşüm (α) değerleri ile bu değerlere karşılık gelen sıcaklıklar (T) girilmiştir. Bilgisayar programında, Bölüm 3.1, 3.3. ve 3.4' te açıklanan hesaplama yöntemlerinde verilen lineerleştirilmiş eşitliklerdeki $f(\alpha)$ fonksiyonu yerine Tablo 3.2' de görülen 22 farklı fonksiyon kullanılmıştır. Her bir fonksiyon için korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir.

Tablo 3.1: Karbonizasyon Kinetik Parametrelerinin Hesaplandığı Deney Koşulları

Deney Kodu	Numune	Isıtma Hızı (K/dak.)	Azot Debisi (ml/dak.)	Tanecik Boyutu (mm)
F1	Fındık kabuğu	5	0	0.250-0.355
F2	Fındık kabuğu	20	0	0.250-0.355
F3	Fındık kabuğu	5	40	0.250-0.355
F4	Fındık kabuğu	20	40	0.250-0.355
F5	Fındık kabuğu	5	40	1-1.4
K1	Kayısı çekirdeği	5	0	0.250-0.355
K2	Kayısı çekirdeği	20	0	0.250-0.355
K3	Kayısı çekirdeği	5	40	0.250-0.355
K4	Kayısı çekirdeği	20	40	0.250-0.355
K5	Kayısı çekirdeği	5	40	1-1.4
Ü1	Üzüm çekirdeği	5	0	0.657 (ortalama çap)
Ü2	Üzüm çekirdeği	20	0	0.657 (ortalama çap)
Ü3	Üzüm çekirdeği	5	40	0.657 (ortalama çap)
Ü4	Üzüm çekirdeği	20	40	0.657 (ortalama çap)
Ü5	Üzüm çekirdeği	5	40	Öğütülmemiş
KE1	Kestane kabuğu	5	0	0.377 (ortalama çap)
KE2	Kestane kabuğu	20	0	0.377 (ortalama çap)
KE3	Kestane kabuğu	5	40	0.377 (ortalama çap)
KE4	Kestane kabuğu	20	40	0.377 (ortalama çap)
KE5	Kestane kabuğu	5	40	Öğütülmemiş

Tablo 3.2: Katı Hal Bozunma Kinetiği Hesaplamasında Kullanılan Teorik Modeller [118-127]

Model	Tanımı ve Kodu	Diferansiyel Hali $f(\alpha)$	İntegral Hali $g(\alpha) = \int d(\alpha)/f(\alpha)$
1. Birinci Mertebe (n=1)	Kimyasal Kinetik; (Fn 1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
2. Sıfırıncı Mertebe (n=0)	Kimyasal Kinetik; (Fn 0)	1	α
3.1/3. Mertebe (n=1/3)	Kimyasal Kinetik; (Fn 1/3)	$(1-\alpha)^{1/3}$	$3/2.[1-(1-\alpha)^{2/3}]$
4. 1/2. Mertebe (n=1/2)	Kimyasal Kinetik; (Fn 1/2)	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2.[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
5. 2/3. Mertebe (n=2/3)	Kimyasal Kinetik; (Fn 2/3)	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3.[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
6. İkinci Mertebe (n=2)	Kimyasal Kinetik; (Fn 2)	$(1-\alpha)^2$	$[1.(1-\alpha)^{-1}]$
7. Üçüncü Mertebe (n=3)	Kimyasal Kinetik; (Fn 3)	$0.5.(1-\alpha)^3$	$[1.(1-\alpha)^{-1}]^2$
8. 3/2. Mertebe	Kimyasal Kinetik; Fn(3/2)	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2.[(1-\alpha)^{-1/2}-1]$
9. Faz Sınır Kontrollü Tepkime	Etkileşim Geometrisi, Silindirik Simetride; (R2)	$2.(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
10. Faz Sınır Kontrollü Tepkime	Etkileşim Geometrisi, Küresel Simetride; (R3)	$3.(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
11. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=1.5); (A1.5)	$1.5.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
12. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=2); (A2)	$2.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
13. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=3); (A3)	$3.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
14. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=4); (A4)	$4.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
15. Valensi Barrer	İki Boyutlu Difüzyon; (D2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha-(1-\alpha).\ln(1-\alpha)$
16. Jander	Üç Boyutlu Difüzyon, Küresel Simetride; (D3)	$(3/2).(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
17. Ginstling-Brounstein	Üç Boyutlu Difüzyon, Silindirik Simetride; (D4)	$(3/2). [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3). \alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$
18. Zhuravlev-Lesokhin-Tempelman	Üç boyutlu difüzyon; (Z1)	$(2/3).(1-\alpha)^{5/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$
19. Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek; (B1)	$\alpha .(1-\alpha)$	$\ln[\alpha.(1-\alpha)^{-1}]$
20. Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek; (B2)	$0.5.(1-\alpha). [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[-\ln(1-\alpha)]^2$
21. Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek; (B3)	$(1/3).(1-\alpha). [-\ln(1-\alpha)]^{-2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^3$
22. Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek; (B4)	$(1/4).(1-\alpha). [-\ln(1-\alpha)]^{-3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^4$

Tepkime için uygun kinetik model belirlendikten sonra, lineerleştirilmiş eşitliklerdeki katsayılardan yararlanılarak tepkime aktivasyon enerjisi “E” ve frekans çarpanı “Log A” hesaplanmıştır.

Biyokütle numunelerinin karbonizasyon sürecine ait kinetik parametreler, Bölüm 3’ te açıklandığı gibi, karbonizasyon sırasında gerçekleşen tepkimelere ve bu tepkimelerin etkileşimine bağlı olarak değişmektedir. Termogravimerik analiz ile, karbonizasyon ve piroliz sırasında paralel ve ardışık meydana gelen çok sayıdaki ısıl bozunma tepkimeleri nedeniyle olan toplam ağırlık kaybı ölçülmektedir. Bu nedenle termogravimetrik analiz, tek tek gerçekleşen tepkimeler için değil, toplam tepkime kinetiği ile ilgili veri sağlamaktadır. Ayrıca, termogravimetrik analiz sonucu elde edilen eğrinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olduğu; bu nedenle hesaplanan kinetik parametrelerin eğrinin şekline bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [100].

Bu çalışmada elde edilen TGA eğrilerinin Bölüm 3.6.1’ de belirtildiği gibi üç farklı kayıp bölgesine sahip olduğu görülmektedir (Şekil C1-C12). Bu nedenle kinetik parametreler, esas olarak hemiselüloz ve selülozun bozunmasını temsil eden ikinci ağırlık kayıp bölgesi ve esas olarak ligninin bozunmasını temsil eden üçüncü ağırlık kayıp bölgesi için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hemiselüloz ve selülozun bozunmasını temsil eden ikinci ağırlık kayıp bölgesi için elde edilen sonuçlar Tablo 3.3-3.5’ te ve ligninin bozunmasını temsil eden üçüncü ağırlık kayıp bölgesi için elde edilen sonuçlar Tablo 3.6-3.8’ de verilmiştir

Tablo 3.3-3.8’ deki sonuçlar incelendiğinde hesaplanan aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı (A) değerlerinin numune özelliklerine, kullanılan hesaplama yöntemine ve karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Ancak, biyokütle numunelerinin hemiselüloz ve selüloz ile lignin bileşenlerinin farklı koşullardaki karbonizasyonuna ait deneysel verileri temsil eden uygun kinetik modellerin numune özellikleri ile kullanılan hesaplama yöntemine bağlı olarak değişmediği belirlenmiştir. Uygun kinetik modeller hemiselüloz ve selülozun bileşeninin karbonizasyonu için $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ lignin bileşeninin karbonizasyonu için ise $f(\alpha)=0.5.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ model denklemleri ile temsil edilmektedir.

Tablo 3.3: Biyokütle Numunelerinin Hemiselüloz ve Selüloz Bileşenlerinin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi ile Hesaplanmış Kinetik Parametrelerinin Karbonizasyon Koşullarına Göre Değişimi

Deney Kodu	E (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
F1	45.75	3.90	Fn2	0.99747
F2	45.87	3.92	Fn2	0.99719
F3	44.10	3.31	Fn2	0.99069
F4	38.62	3.23	Fn2	0.99013
F5	52.61	3.98	Fn2	0.99739
K1	49.12	3.94	Fn2	0.99349
K2	48.22	4.44	Fn2	0.99764
K3	44.69	3.17	Fn2	0.99407
K4	38.17	3.12	Fn2	0.99868
K5	56.34	4.37	Fn2	0.99515
Ü1	36.79	2.50	Fn2	0.99859
Ü2	50.24	4.68	Fn2	0.99848
Ü3	53.79	4.11	Fn2	0.99541
Ü4	36.84	2.20	Fn2	0.99628
Ü5	60.60	4.68	Fn2	0.99160
KE1	37.98	3.00	Fn2	0.99759
KE2	42.20	4.44	Fn2	0.97360
KE3	40.12	2.86	Fn2	0.98246
KE4	37.98	2.63	Fn2	0.99449
KE5	45.69	3.46	Fn2	0.99428

Tablo 3.4: Biyokütle Numunelerinin Hemiselüloz ve Selüloz Bileşenlerinin Coats-Redfern Yöntemi ile Hesaplanmış Kinetik Parametrelerinin Karbonizasyon Koşullarına Göre Değişimi

Deney Kodu	E (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
F1	47.69	4.23	Fn2	0.99828
F2	45.61	4.14	Fn2	0.99372
F3	43.29	10.35	Fn2	0.97453
F4	30.90	3.94	Fn2	0.97112
F5	67.86	5.17	Fn2	0.99370
K1	63.94	5.12	Fn2	0.99517
K2	45.61	6.05	Fn2	0.99874
K3	50.25	4.30	Fn2	0.98459
K4	38.66	5.67	Fn2	0.99059
K5	65.81	5.13	Fn2	0.99370
Ü1	36.88	3.62	Fn2	0.99397
Ü2	36.08	3.55	Fn2	0.99811
Ü3	36.48	3.52	Fn2	0.97946
Ü4	24.24	2.78	Fn2	0.99438
Ü5	53.69	4.32	Fn2	0.99502
KE1	42.72	3.99	Fn2	0.99557
KE2	37.41	4.35	Fn2	0.97651
KE3	38.14	3.70	Fn2	0.99537
KE4	35.03	3.54	Fn2	0.98255
KE5	37.24	3.66	Fn2	0.98040

Biyokütle numunelerinin hemiselüloz+selüloz bileşenleri ile lignin bileşeninin karbonizasyonu için saptanan uygun kinetik modellerinin birbirinden farklı olması beklenen bir sonuçtur. Karbonizasyon sürecinde ligninden önce ayrıışan hemiselüloz ve selülozun numunelerin yapısında meydana getirdiği değişim tepkime kinetik modelinin değişmesine neden olmuştur. Ayrıca, yukarıda da belirtildiği gibi TGA eğrilerinin şeklinin kinetik parametreleri belirleyici olması nedeniyle, farklı eğime sahip ikinci ağırlık kayıp bölgesi (hemiselüloz+selüloz ayrıışması) ile üçüncü ağırlık kayıp bölgesini (lignin ayrıışması) temsil eden uygun kinetik modeller birbirinden farklı olmuştur.

3.6.3 Karbonizasyon gaz atmosferinin kinetik parametrelere etkisi

Numunelerin hemiselüloz+selüloz bileşenlerinin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “Log A” kinetik değişkenlerinin farklı karbonizasyon atmosferlerindeki değerleri incelendiğinde (Tablo 3.3-3.5); statik gaz atmosferi için dinamik gaz atmosferine kıyasla daha büyük “E” değerleri elde edildiği; “Log A” değerlerinin de “E” değerlerine paralel olarak arttığı görölmektedir. Arrhenius değişkenleri olan “E” ve “Log A” arasındaki doğrusal ilişki literatürde “Kinetik Denkleme Etkisi” (Kinetic Compensation Effect) olarak adlandırılmakta ve şu şekilde tanımlanmaktadır: Herhangi bir tepkime için büyük bir aktivasyon enerjisi “E”, genellikle büyük bir frekans çarpanı “Log A”, değeri ile denklemlenmektedir [129].

Statik gaz atmosferinde gerçekleştirilen karbonizasyon sırasında açığa çıkan gazlar sistemden herhangi bir inert gaz tarafından sürüklenmediği için, kütle transfer direncinin ve basıncın artması nedeniyle ayrıışma zorlaşmış ve aktivasyon enerjisi artmıştır. Karbonizasyon sırasında sistemde inert sürükleyici gaz akımının varlığı, ısıtma hızının yüksek olduğu karbonizasyon sonucu elde edilen kinetik parametrelerin değerlerini azalma yönünde önemli ölçüde etkilerken bu etki ısıtma hızının düşük olduğu koşullarda daha az olmuştur. Bunun nedeni ısıtma hızının artmasıyla biyokütle numunesinin ısı parçalanması hızlanmakta ve uçucu madde çıkış hızı da artmaktadır. Yüksek ısıtma hızında ortamda daha fazla uçucu madde bulunmakta ve ortamdaki sürükleyici gazın sürükleme etkisi daha etkin bir şekilde kinetik parametrelere yansımaktadır [75, 80].

Tablo 3.5: Biyokütle Numunelerinin Hemiselüloz ve Selüloz Bileşenlerinin Van Krevelen Yöntemi ile Hesaplanmış Kinetik Parametrelerinin Karbonizasyon Koşullarına Göre Değişimi

Deney Kodu	E (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
F1	51.19	3.50	Fn2	0.99950
F2	50.02	4.25	Fn2	0.99622
F3	52.44	4.28	Fn2	0.98726
F4	35.80	3.31	Fn2	0.98616
F5	76.55	1.93	Fn2	0.99556
K1	70.94	1.92	Fn2	0.99454
K2	50.02	2.57	Fn2	0.99927
K3	58.72	2.60	Fn2	0.99159
K4	42.13	2.52	Fn2	0.99556
K5	75.34	1.93	Fn2	0.99425
Ü1	44.61	3.51	Fn2	0.99709
Ü2	36.66	2.61	Fn2	0.99941
Ü3	43.22	3.14	Fn2	0.99130
Ü4	31.40	1.75	Fn2	0.99735
Ü5	58.54	7.95	Fn2	0.99423
KE1	47.50	3.99	Fn2	0.99750
KE2	39.08	3.75	Fn2	0.98003
KE3	43.97	3.47	Fn2	0.99788
KE4	43.16	3.42	Fn2	0.99172
KE5	44.97	3.61	Fn2	0.99132

Tablo 3.6: Biyokütle Numunelerinin Lignin Bileşeninin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi ile Hesaplanmış Kinetik Parametrelerinin Karbonizasyon Koşullarına Göre Değişimi

Deney Kodu	E (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
F1	41.69	2.68	B2	0.98563
F2	37.53	2.94	B2	0.98951
F3	41.48	2.36	B2	0.98766
F4	59.75	3.54	B2	0.99856
F5	48.58	3.20	B2	0.99128
K1	35.97	2.25	B2	0.99589
K2	30.87	1.63	B2	0.99803
K3	39.70	2.48	B2	0.97138
K4	36.18	2.65	B2	0.98462
K5	52.88	3.81	B2	0.99649
Ü1	57.70	4.50	B2	0.98296
Ü2	47.60	3.54	B2	0.98703
Ü3	33.95	1.51	B2	0.97601
Ü4	30.02	1.24	B2	0.99519
Ü5	52.75	3.25	B2	0.99178
KE1	43.26	2.68	B2	0.99821
KE2	51.59	2.15	B2	0.99628
KE3	50.10	2.93	B2	0.99668
KE4	49.40	3.65	B2	0.99511
KE5	42.76	2.63	B2	0.99702

Bölüm 2.4.2’de ifade edildiği gibi karbonizasyonun sürükleyici inert gaz varlığında gerçekleştirilmesi, ortamdaki uçucu madde derişimini düşürdüğü için uçucu madde çıkışını engelleyen kütle transfer etkileri de azalmakta ve biyokütlenin ısı bozunması artmakta ve aktivasyon enerjisi düşmektedir [78-80].

Numunelerin lignin bileşeninin karbonizasyonu için hesaplanan “E” değerlerinin ise karbonizasyon atmosferinden çok etkilenmediği belirlenmiştir (Tablo 3.6-3.8). Bunun nedeni, esas olarak ligninin bozunmasından kaynaklanan üçüncü bölgedeki ağırlık kayıp hızının düşük olması; yani, bozunma sonucu açığa çıkan gaz miktarının oldukça düşük olmasıdır. Bu koşullarda, sürükleyici gazın varlığı ligninin karbonizasyon sürecini çok fazla etkilememiştir.

3.6.4 Isıtma hızının kinetik parametrelere etkisi

Numunelerin hemiselüloz+selüloz bileşenlerinin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “log A”nın farklı ısıtma hızlarındaki değerleri incelendiğinde (Tablo 3.3-3.5); düşük ısıtma hızı için (5 K/dak.) daha büyük “E” değerleri elde edildiği; “log A” değerlerinin de “E” değerlerine paralel olarak arttığı görülmektedir. Isıtma hızının artmasıyla biyokütle numunesinin ısı bozunması hızlanmakta ve buna paralel olarak uçucu madde çıkış hızı da artmaktadır (Ek C, Şekil C1-C8). Ayrıca, ısıtma hızının yüksek olması kütle transferini sınırlayıcı etkilerin azalmasını da sağlamaktadır [82]. Numunelerin lignin bileşeninin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “log A”nın farklı ısıtma hızlarındaki değerleri incelendiğinde (Tablo 3.6-3.8); düşük ısıtma hızı için (5 K/dak.) daha büyük “E” değerleri elde edildiği; “log A” değerlerinin de “E” değerlerine paralel olarak arttığı görülmektedir.

Literatürde, ısıtma hızının karbonizasyon ürün verimleri üzerine etkisini inceleyen çok sayıda çalışma olmasına karşın, karbonizasyon kinetik parametrelerine ısıtma hızının etkisinin incelendiği araştırma sayısı çok azdır. Literatürde ısıtma hızının kinetik parametrelere etkisini görmek amacıyla yapılan çalışmalarda farklı iki sonuç ortaya konmuştur. Birinci gruptaki çalışmalar ısıtma hızının arttırılmasıyla aktivasyon enerjisi değerlerinin düştüğünü, ikinci gruptaki çalışmalar ise ısıtma hızının artışıyla aktivasyon enerjisi değerlerinin yükseldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, literatürde genel olarak ısıtma hızının aktivasyon enerjisini çok etkilemediği, ancak artan ısıtma hızıyla frekans çarpanı değerinin düştüğü belirtilmiştir [98].

Tablo 3.7: Biyokütle Numunelerinin Lignin Bileşeninin Coats-Redfern Yöntemi ile Hesaplanmış Kinetik Parametrelerinin Karbonizasyon Koşullarına Göre Değişimi

Deney Kodu	E (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
F1	9.20	1.87	B2	0.97302
F2	7.05	2.31	B2	0.97198
F3	19.70	2.65	B2	0.98870
F4	24.71	2.90	B2	0.98616
F5	19.75	2.66	B2	0.99358
K1	13.06	2.20	B2	0.99725
K2	13.33	2.24	B2	0.99590
K3	11.98	2.23	B2	0.94725
K4	11.39	2.76	B2	0.96844
K5	19.24	2.67	B2	0.99.497
Ü1	16.45	2.38	B2	0.98151
Ü2	11.87	2.71	B2	0.93280
Ü3	15.37	2.38	B2	0.95020
Ü4	13.63	2.27	B2	0.98837
Ü5	21.60	2.68	B2	0.98891
KE1	14.55	3.48	B2	0.99361
KE2	15.39	3.15	B2	0.97432
KE3	17.99	2.48	B2	0.98092
KE4	15.35	2.31	B2	0.96990
KE5	16.90	2.44	B2	0.99768

Tablo 3.8: Biyokütle Numunelerinin Lignin Bileşeninin Van Krevelen Yöntemi ile Hesaplanmış Kinetik Parametrelerinin Karbonizasyon Koşullarına Göre Değişimi

Deney Kodu	E (kJ/mol)	Log A (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
F1	12.18	0.16	B2	0.99279
F2	10.28	0.28	B2	0.99494
F3	23.45	1.28	B2	0.99298
F4	30.93	1.82	B2	0.99670
F5	22.28	1.09	B2	0.99636
K1	15.72	0.34	B2	0.99896
K2	16.58	0.48	B2	0.99910
K3	14.62	0.45	B2	0.98143
K4	14.74	1.00	B2	0.99009
K5	20.85	1.04	B2	0.99844
Ü1	17.46	0.41	B2	0.99087
Ü2	14.98	0.82	B2	0.98502
Ü3	19.08	0.73	B2	0.98042
Ü4	17.38	0.56	B2	0.99750
Ü5	23.99	1.07	B2	0.99528
KE1	18.14	0.40	B2	0.99905
KE2	24.16	0.90	B2	0.99213
KE3	22.16	0.89	B2	0.99498
KE4	17.23	0.39	B2	0.99244
KE5	19.92	0.75	B2	0.99947

Bu durumda kinetik denkleme etkisi düşünöldüğünde “Log A” ve “E” değęrlerinin paralel olarak değışiklik göstereceği düşünölebilir [129]. Kiraz çekirdeğinin piroliz kinetiğinin incelendiği çalışmada ısıtma hızı arttıkça aktivasyon enerjisi değęrlerinin azaldığı gözlenmiştir [113].

Isıtma hızının aktivasyon enerjisi üzerine etkisi, çalışılan sistemin tasarımına, numune konulan kap ile fırın cidar kalınlıklarına, yapıldıkları malzemeye göre değışiklik gösterebilir [130]. Yüksek ısıtma hızlarında bozunma sıcaklığı yükselmekte, cidar kalınlıklarına bağlı olarak fırın ve numune arasındaki sıcaklık gradyeni artmakta ve bu durum aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Ancak 50 K/dak. gibi daha yüksek ısıtma hızlarında bozunma sıcaklığı tekrar düşmektedir [130]. Literatürden örnek çalışmalar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça aktivasyon enerjisinin arttığı çalışmalarla sıklıkla karşılaşılmaktadır, ancak bu artışın çok yüksek değęrlerde olmadığı görölmektedir [131-133]. Hindistan cevizi ve ceviz kabuklarıyla yapılan çalışmada iki farklı ısıtma hızının termogravimetrik analiz sonucu elde edilen kinetik parametre değęrleri üzerine etkisi incelenmiş ve 10 K/dak. ısıtma hızında 130-174 kJ/mol aralığında elde edilen aktivasyon enerjisi değęrlerinin 20 K/dak. ısıtma hızında çalışıldığı zaman 180-216 kJ/mol aralığındaki değęrlere ulaştığı görölmüştür [131]. Üç farklı atık odun kaynaklarıyla yapılan çalışmada 2-100 K/dak. aralığında 5 farklı ısıtma hızıyla deneyler gerçekleştirilmiş, artan ısıtma hızıyla aktivasyon enerjisinin arttığı görölmüş ve en yüksek “E” değęrine 100 K/dak. ısıtma hızıyla ulaşılmıştır. Yüksek ısıtma hızlarında özellikle odun numunesi gibi zayıf ısıl iletkenliğe sahip numuneler içersinde sıcaklık gradyenleri geliştıği için, tepkimeler kimyasal proses kinetiğinden çok ısı iletim mekanizması tarafından kontrol edilmektedir. Kinetik parametreleri elde etmek açısından dinamik deney koşullarında, düşük ısıtma hızlarında çalışmak faydalı olacaktır [112].

3.6.5 Tanecik boyutunun kinetik parametrelere etkisi

Numunelerin hemiselüloz+selüloz bileşenlerinin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “Log A” değęrlerinin, numunelerin farklı tanecik boyutları için değışimi incelendiğinde (Tablo 3.3-3.5); büyük tanecik boyutu için daha büyük “E” değęrleri elde edildiği; “Log A” değęrlerinin de “E” değęrine paralel olarak arttığı görölmektedir. Numunelerin lignin bileşeninin karbonizasyonu için hesaplanan “E” değęrleri incelendiğinde ise (Tablo 3.6-3.8); kestane kabuğu numunesi dışında tüm

biyokütle numuneleri için tanecik boyutlarının artmasıyla “E” değerleri ve ona paralel olarak “Log A” değerleri artış göstermiştir. Daha önceki bölümde ifade edildiği gibi kestane kabuğunun fiziksel özelliği diğer biyokütle numunelerine göre farklılık göstermektedir. 2. bozunma bölgesinde etkin olmamakla birlikte 3. bozunma bölgesinde kestane kabuğunun fiziksel şeklinin tanecik boyutuna göre daha etkin olduğu, öğütülmemiş halinin daha yassı ve ince olması sebebiyle dış yüzey alanının granül tanecik şekline sahip biyokütle numunelerine kıyasla daha büyük olmasının etkin olabileceği söylenilebilir, dış yüzey alanının büyük olması yüksek sıcaklıktaki karbonizasyon esnasındaki bozunmayı daha kolaylaştırmış ve buna bağlı olarak ta “E” değerini düşürmüş olabilir.

Önceki bölümde de ifade edildiği gibi karbonizasyon gibi ısı bozunma süreçlerini etkileyen en önemli parametrelerden biri karbonize edilecek numunenin tanecik boyutudur. Isıl bozunma, taneciğin yüzeyinden merkezine ilerlediği için, büyük çaplı taneciklerin tamamen bozunması zordur ve fazla zaman gerektirir. Tanecik boyutunun küçülmesi ile küçük taneciklerin ısınması daha üniform olur, ısı ve kütle transfer direnci ve etkileri azalır. Tanecik boyutu küçüldükçe, bozunma sıcaklığı düşer, doğal olarak aktivasyon enerjisi azalır [124, 134].

Yapılan çalışmada görüldüğü gibi aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinde küçük taneciklerin aktivasyon enerjileri azalmıştır. Buna karşılık, iri taneciklerdeki ısı transfer direnci nedeniyle tanecik içinde sıcaklık profili oluşmuş ve aktivasyon enerjisi artmıştır.

3.6.6 Numune özelliklerinin kinetik parametrelere etkisi

Bu çalışmada kullanılan biyokütle numunelerinin aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonları sonucu elde edilen kinetik parametrelerin numune özelliklerine bağlı olarak değişimlerinin çok belirgin olmadığı görülmektedir (Tablo 3.3-3.8). Ancak, numunelerin sahip olduğu yoğunluk, sertlik, yüzey alanı ve tanecik şekli (granül veya yassı) gibi fiziksel özellikleri karbonizasyon kinetik parametrelerini etkilemiş ve hesaplanan “E” ve “Log A” değerlerinde bazı farklılıklar meydana gelmiştir.

Sonuç olarak, biyokütle numunelerinin karbonizasyonuna ait kinetik parametreler seçilen karbonizasyon koşullarına, kullanılan hesaplama yöntemine ve numune

özelliklerine bağılı olarak değişmiştir. Biyokütle numunelerinin hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin karbonizasyon tepkimeleri için hesaplanan “E” ve “Log A” değerleri lignin bileşeninin ısıl bozunma tepkimesi için hesaplanan değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, hemiselüloz ve selüloz bileşenlerini temsil eden kinetik modelin $[f(\alpha)=(1-\alpha)^2]$ lignin bileşeninin karbonizasyon tepkimesini temsil eden kinetik modelden $[f(\alpha)=0.5.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{-1}]$ farklı olduğu belirlenmiştir.

4. BİTKİSEL ATIKLARDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

4.1 Aktif Karbonun Tanımı ve Kısa Tarihçesi

Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısına sahip, herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, karbon içeriği yüksek olan adsorplayıcı bir malzemedir. Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö.3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde odun kömürü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere ise M.Ö.1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonrasında Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır [135].

Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi işleminde kullanılmıştır. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde ağartma işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır. Bitkisel hammaddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayımlanmıştır [136].

Birinci dünya savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbon kullanımının artmasında büyük rol oynamıştır. 1915 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert granül formunda aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon, şeker pancarının rafine edilmesi ve şebeke suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. İkinci dünya savaşıyla beraber Filipinler ve Hindistan kaynaklı hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda, aktif karbonun üretimi ve kullanımına yönelik gelişme ve yenilikler, geri

dönüşüm yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir [137].

4.2 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde hammadde olarak; yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde kullanılabilir. Aktif karbon bileşim olarak yüksek miktarda karbonun yanı sıra hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilmektedir. Ayrıca kullanılan hammaddeye ve proses esnasında katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementlerde aktif karbonda bulunabilmektedir [138].

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde seçilirken göz önünde bulundurulması gereken özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [139, 140]:

- Hammaddeden üretilcek aktif karbon veriminin iyi olması,
- Hammaddenin inorganik madde içeriğinin düşük olması,
- Hammaddenin fiyatının ucuz olması ve bol miktarda bulunması,
- Hammaddenin depolama ömrü ve
- Hammaddenin işlenebilirliği.

Aktif karbon, laboratuvar ölçeğinde çeşitli maddelerden (Meyve çekirdekleri, kuruyemiş kabukları, çeşitli bitkisel atıklar, deri atıkları, yosun) üretilmekte olup, ticari aktif karbonlar genellikle linyit, bitümlü kömür, odun ve hindistan cevizi gibi maddelerden üretilmektedir [141].

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmekte, hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek oranda makro gözenek hacmine sahip aktif karbonlar, sıvı faz uygulamalarında kullanılmakta, ancak gaz adsorpsiyonu uygulamalarında kullanımları uygun olmamaktadır. Buna karşılık, yüksek oranda mikro gözenek hacmine sahip aktif karbonlar ise hem sıvı hemde gaz faz uygulamalarında kullanılabilir [139].

4.3 Aktif Karbonun Özellikleri ve Sınıflandırılması

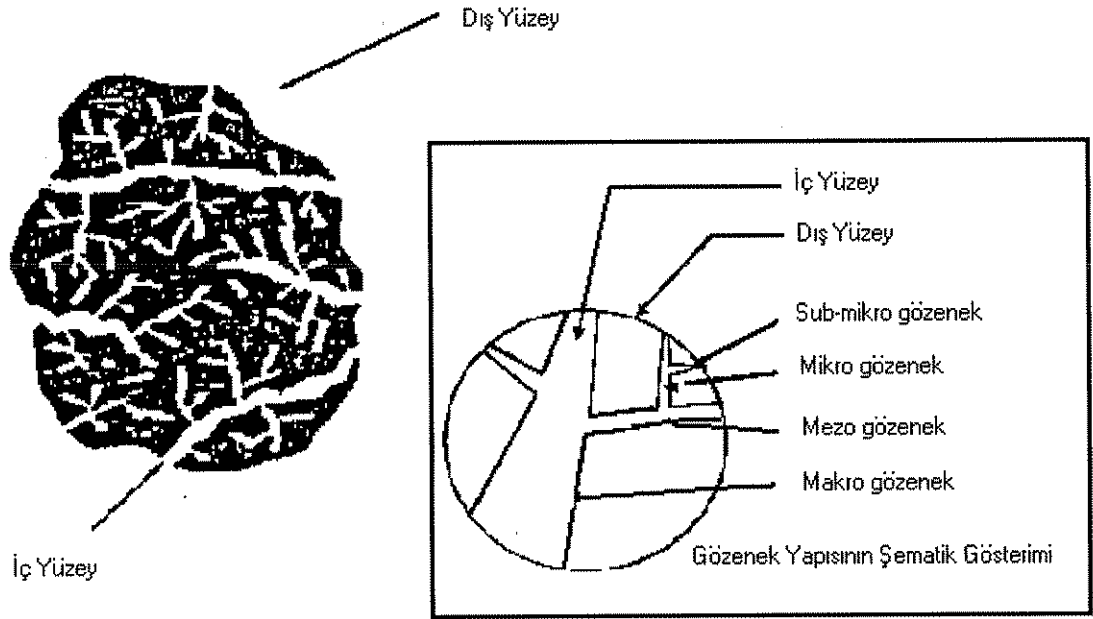
Aktif karbonlar, insan sağlığı için zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Yüzey alanı aktif karbon için önemli bir özelliktir. Örneğin sulu bir çözeltideki kirlilik oluşturan maddeler aktif karbonun yüzeyinde tutulduğundan, yüzey alanının büyüklüğü kirliliğin giderilme derecesine belirler. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezleri sayısının o kadar büyük olduğu kabul edilir. Aktif karbonların yüzey alanı genellikle 400-1,600 m²/g aralığında, gözenek yarıçapı ise 0.3 nm-1,000 nm aralığında değişmektedir [142].

Kirliliğin adsorpsiyon yoluyla giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilirler. Gözeneklerin büyüklükleri, adsorplanacak moleküllerin büyüklüğüne uygun olmalıdır. Çünkü, aktif karbon ile adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözenek büyüklüğüne yakın olan moleküller için daha fazladır [142].

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorban olarak kullanılan maddeler için, gözenek boyut sınıflamasını yarıçapa göre aşağıdaki gibi belirlemiştir [138, 142]:

1. Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)

Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler. Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler de ise moleküllerin tutulması gerçekleşir [142].



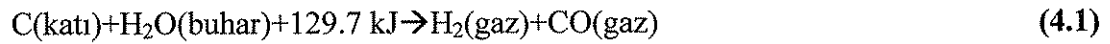
Şekil 4.1: Aktif Karbon Gözenek Yapısı [142]

Aktif karbonun gözenek yapısı adsorpsiyon kapasitesini, kimyasal yapısı polar veya apolar kimyasallar ile etkileşimini, aktif bölgeler ise kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilirliğini belirler. Aktif karbonun adsorpsiyon özelliğini sadece gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı belirlememektedir. Aynı yüzey alanına sahip aktif karbonlar farklı adsorpsiyon karakteristiği gösterebilmektedir. Bir aktif karbonun adsorpsiyon karakteristiğini belirlemek için karbonun hem kimyasal hemde fiziksel özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Adsorpsiyon sürecini, adsorplanan maddenin (adsorbat) polaritesi ve molekül boyutu ile adsorbanın gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, yüzey fonksiyonel grupların yapısı ve miktarı etkilemektedir [143].

4.4 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktivasyon işlemlerinin uygulanmasıyla aktiflenerek kullanılabilirler. Bu amaçla, aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler, gaz, sıvı ve katı haldeki çeşitli kimyasal maddeler ile farklı koşullarda işleme sokularak aktivasyon gerçekleştirilir [142].

Gaz fazdaki kimyasallarla gerçekleştirilen aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler, genellikle su buharı, karbondioksit veya yanma gazları olmakla beraber klor, kükürt buharları, kükürtdioksit, amonyak ve diğer bazı gazlar nadiren de olsa kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda su buharı ve karbondioksit en çok kullanılan maddelerdir. Su buharı ile aktivasyon 1,023-1,223 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir ve bu işlemde karbon su buharı ile aşağıdaki endotermik tepkimeyi vermektedir [144]:



Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise karbon ile karbondioksit aşağıdaki denklem uyarınca daha yüksek sıcaklıklarda (1,123-1,373 K) tepkimeye girmektedir [145]:



Karbonun su buharı ve karbondioksit ile aktivasyonunun tepkime mekanizması, bu gazların önce adsorplanması ve daha sonra hız belirleyici adım olarak karbon yüzeyinin oksidasyonu ile karakterize edilmektedir [136]:

Karbon ile su buharının tepkimesi, ortamdaki hidrojen gazının varlığından olumsuz yönde etkilenmektedir. Çünkü, tepkimede ürün olarak açığa çıkan hidrojen gazının karbon yüzeydeki aktif merkezler tarafından adsorplanması tepkime hızını yavaşlatmaktadır.

Gaz fazdaki kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar sahip oldukları gözenek yapısına göre hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılabilirler.

Katı ve sıvı fazdaki kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi, aktive edici madde (katı veya sıvı) ilavesi yapılmış hammaddenin belirli bir sıcaklıkta karbonizasyonu esasına dayanmaktadır. Aktivasyon yönteminde, aktive edici maddenin hammaddeye ilavesi; hammadde ile aktive edici maddenin doğrudan karıştırılması (fiziksel harmanlama) ve hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltisinin karıştırılması (impregnasyon) olmak üzere iki farklı şekilde yapılabilir.

Çinko klorür, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, fosforik asit, sülfürik asit, alkali metal hidroksitler, magnezyum klorür, kalsiyum klorür gibi kimyasal maddeler yaygın olarak kullanılan aktive edici maddelerdir [136, 146]. Bunlar arasından en yaygın olarak kullanılanı ise çinko klorürdür [135, 144]. Kimyasal aktivasyon genellikle 673-1,273 K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte olup, kullanılan aktive edici maddeler ile daha gözenekli yapının oluşması sağlanmaktadır. Katı ve/veya sıvı maddeler ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemlerinin, gazlarla gerçekleştirilen aktivasyon işlemlerine göre üstünlükleri; daha düşük sıcaklıklara gerek duyulması, ürün veriminin daha yüksek olması ve kullanılan kimyasalın çoğunun geri kazanılması olarak sıralanabilir [140, 143]. Katı ve sıvı kimyasallar ile aktivasyon işlemini etkileyen faktörler ise aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Karbonizasyon sıcaklığı: Genel olarak 673-1,073 K arasında olup kullanılan hammaddeye ve aktifleyiciye göre değişmektedir. Örneğin, düşük sıcaklıklarda bazı aktifleyici maddeler, nüfuz ettikleri hammaddeden uzaklaşmamaktadır (fosforik asit gibi). Çinko klorür 773 K'de, potasyum hidroksit 873-973 K'de ve fosforik asit 1,073 K'de ortamdan uzaklaşmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı, üretilen aktif karbonun yüzey alanını, gözenek yapısını ve hacmini etkilemektedir [147]. Genel olarak sıcaklık arttıkça katı ürün verimi azalırken yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi artmaktadır [148].
- Karbonizasyon süresi: Isıtma hızına göre değişim göstermekte ve ısıtma hızı attıkça katı ürün verimi düşmektedir. Ayrıca, ulaşılan son sıcaklıktaki kalma zamanı önemlidir. Genel olarak, kalma zamanı arttıkça katı ürün verimi azalırken yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi artmaktadır [148]. Linyit numunesinden aktif karbonun üretildiği bir çalışmada 5, 20 ve 30 K/dak. ısıtma hızları uygulanarak aktivasyon yapılmış ve 30 K/dak. ısıtma hızının uygulandığı karbonizasyon işleminden sonra elde edilen ürünün, gerek yüzey alanı gerekse gözenek hacmi değerlerinde daha büyük sonuçlar elde edilmiştir [143].
- Aktive edici maddenin hammaddeye oranı: Aktive edici madde, ağırlık bazında, hammaddenin 4 katına kadar kullanılabilir. Aktivasyon sürecindeki kütle kaybı ve maliyet, kullanılan kimyasal aktive edici madde oranına bağlı olarak artmaktadır [147]. Genel olarak aktive edici maddenin hammaddeye oranı arttıkça aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliği artmaktadır [148, 149], ancak

Hindistan cevizi kabuğu ile yapılan bir çalışmada aktive edici madde oranı arttıkça önce mikro gözeneklerin arttığı, ancak belli bir oranın üzerine çıkıldığında ise mikro gözeneklerin mezo gözenek boyutuna doğru genişlediği görülmüştür [150].

- Hammaddenin tanecik boyutu: Tane boyutu, elde edilecek aktif karbonun gözenek yapısını ve hacmini etkilemektedir. Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında yüzey alanı ve gözenek hacmi daha fazla gelişmektedir [147].
- Aktive edici maddenin hammaddeye ilavesinde uygulanan yöntem: Genellikle fiziksel yöntem ve impregnasyon yöntemi uygulanmaktadır, impregnasyon yöntemi diğerine göre daha yaygın olarak kullanılmakta olup, bu yöntemde aktive edici madde karbon tanecikleri arasında daha iyi dağılmaktadır [147].

Aktif karbon, toz, granül veya pelet şeklinde üretilmektedir. Toz halde olan aktif karbon atık suların temizlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Toz aktif karbonlar geniş yüzey alanlarına ve kısa difüzyon mesafelerine sahip oldukları için adsorpsiyon hızları çok yüksektir. Granül ve pelet şekle sahip ürünler ise daha çok gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak, granül aktif karbonların, atık su arıtma sistemlerinde de oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Toz aktif karbona göre, granül aktif karbonun tanecik boyutu daha büyük olduğu için dış yüzey alanı daha küçüktür [142].

4.5 Bitkisel Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Literatürde bitkisel kaynaklı hammaddelerden aktif karbon üretimi konusunda yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

W. T. Tsai ve çalışma arkadaşları [151] mısır koçanı hammaddesinden aktif karbon üretimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, karbonizasyon sıcaklığı, $ZnCl_2$ /hammadde ağırlık oranı ve karbonizasyon sıcaklığındaki bekleme süresinin üretilen aktif karbonun yüzey alanına olan etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla tanecik boyutu 1-1.4 mm olan mısır koçanı numuneleri farklı $ZnCl_2$ /hammadde oranlarında (%20-%200) ve farklı sıcaklıklarda (673 K-1,073 K) karbonize edilmiş

ve karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen katı ürüne, karbondioksit atmosferinde aktivasyon işlemi uygulanmıştır. $ZnCl_2$ /hammadde ağırlık oranının artmasıyla, elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı ve mikro gözenek alanlarının arttığı görülmüştür. Ayrıca, BET yüzey alanı değerlerinin 773 K' e kadar artış gösterdiği, daha sonra artan sıcaklıkla birlikte azaldığı, bekleme süresinin arttırılmasıyla ise BET yüzey alanı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. W. T. Tsai ve arkadaşlarının [152] yaptığı diğer bir çalışmada, mısır koçanı önce KOH ve K_2CO_3 gibi potasyum tuzları kullanılarak aktive edilmiş daha sonra karbondioksit atmosferinde de aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktive edici madde olarak KOH kullanımı ile elde edilen ürünlerin yüzey alanı değerleri, K_2CO_3 'ın kullanımı ile elde edilen ürünlere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Aktivasyon proseslerinde $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 gibi kimyasal aktive edici maddelerin çok yaygın olarak kullanılmasına karşın, potasyum tuzlarının kullanıldığı aktivasyon proseslerinin, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılan proseslere göre çevresel açıdan daha temiz prosesler olduğu belirtilmiştir.

A.Ahmadpour ve D.D.Do [149] cevizkabuğuna aktive edici madde olarak KOH ve $ZnCl_2$ 'ü üç farklı yöntemle, impregnasyon, fiziksel harmanlama ve asitle yıkama sonrası impregnasyonla ilave ederek aktif karbon üretimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, karbonizasyon sıcaklığı, aktive edici madde/hammadde oranı ve tanecik boyutunun üretilen aktif karbonun yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine olan etkilerini incelemişlerdir. Uygulanan aktivasyon yöntemleri arasında en etkin yöntemin impregnasyon yöntemi ve en etkin parametreninde aktive edici madde/hammadde oranı olduğu belirlenmiştir. Aktive edici madde ilavesinden sonra 773 K-1,073 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri karşılaştırılmış ve aktive edici madde olarak $ZnCl_2$ kullanılması halinde daha yüksek değerlerin elde edildiği belirlenmiştir. Aktifleyici madde olarak $ZnCl_2$ 'ün ilave edildiği numunelerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri artan karbonizasyon sıcaklığıyla azalırken, KOH kullanılması halinde karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla bu değerlerde artış meydana gelmiştir. Kullanılan hammaddenin tanecik boyutu azaldıkça ve aktive edici madde/hammadde oranı arttıkça her iki aktive edici kimyasal içinde aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerlerinde artış gözlenmiştir.

B.S.Girgis ve çalışma arkadaşları [153] hurma çekirdeğine H_3PO_4 ilavesiyle aktif karbon üretimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, karbonizasyon sıcaklığı ve H_3PO_4 /hammadde oranının aktif karbon gözenekliliğine etkisini incelemişlerdir. %30-%70 H_3PO_4 /hammadde ağırlık oranları ve 573 K-973 K sıcaklık aralıklarında uygulanan karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen aktif karbonlarından 573 K'de karbonize edilenlerin düşük BET yüzey alanına sahip olduğu, 773 ve 973 K'de karbonize edilen ürünlerin ise yüksek BET yüzey alanı ve mikro gözenek yapısına sahip olduğu bulunmuştur. Aktive edici madde/hammadde oranı arttırıldığında 573 K'de karbonizasyonla elde edilen aktif karbonların yüzey alanı değerleri artış gösterirken, 773 K ve 973 K'de karbonizasyonla elde edilenlerin yüzey alanı değerlerinin, aktive edici madde/hammadde oranlarının %50-%60 olduğu seviyelere kadar arttığı, ancak daha sonra artan oranla beraber azalma gösterdiği görülmüştür. Hurma çekirdeği hammaddesi ile asit ilavesi yapılmış hammaddenin TG ve DTG grafikleri karşılaştırılmış ve asit ilavesi yapılmış hammaddenin ısıl bozunumunun daha yüksek sıcaklıklara kadar devam ettiği görülmüştür. Bunun nedeni, aktive edici kimyasal ilavesi ile hammaddedeki bazı kimyasal bileşenlerin bağ yapılarının değişmesi, daha sonra diğer merkezlerde birleşerek, yeni ve termal açıdan daha dayanıklı polimer yapılar oluşturması şeklinde açıklanmıştır.

R. Kailappan ve çalışma arkadaşları [154] prosopis'in (dikenli yabani bir bitki) karbonizasyonu sonucu elde ettikleri katı ürünün aktivasyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, aktivasyon sıcaklığı, $ZnCl_2$ /hammadde ağırlık oranı ve seçilen sıcaklığa ulaştıktan sonraki bekleme süresinin üretilen aktif karbonun verimi üzerine olan etkisini incelemişlerdir. 773 K-973 K sıcaklık aralığında, 15-75 dakika bekleme sürelerinde ve %50-%200 $ZnCl_2$ /hammadde oranlarında gerçekleştirilen aktivasyon deneylerinde, aktivasyon sıcaklığı, aktive edici madde/hammadde oranı ile bekleme süresi arttıkça aktif karbon verimi azalmış ve en yüksek verim %72 olarak, 773 K sıcaklık, %50 $ZnCl_2$ /hammadde oranı ve 15 dakika bekleme süresi için bulunmuştur.

A.Özer ve G.Çam [155] fosforik asit kullanarak şeker pancarı küspesinin aktivasyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, farklı karbonizasyon sıcakları (573K-773 K) ile ulaşılan son sıcaklıktaki bekleme sürelerinin (90 dak.-300 dak.) aktif karbonların iyot adsorplama kapasitelerine etkisini araştırmışlardır. Aktif

numunelerinin iyot adsorplama kapasitelerinin karbonizasyon sıcaklığı ve bekleme süresi ile arttığı gözlenmiştir.

M.Yalçın ve A.İ.Arol [156] çalışmalarında, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu, şeftali ve kayısı çekirdeği hammaddelerinin karbonizasyonu sonrasında elde ettikleri katı ürünlere, su buharı ortamında aktivasyon işlemi uygulayarak aktif karbon üretmişlerdir. En geniş yüzey alanına sahip olan aktif karbonun hindistan cevizinden elde edildiği, mekanik dayanımı en yüksek olan aktif karbonun şeftali çekirdeğinden, en düşük olanın ise fındık kabuğundan elde edildiği bulunmuştur. Elde edilen aktif karbonların altın adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmış ve en yüksek adsorplama kapasitesine, en yüksek yüzey alanı değerine sahip hindistan cevizi kabuğu aktif karbonu ile ulaşılmıştır.

D.Savova ve çalışma arkadaşları [157] kayısı çekirdeği, vişne çekirdeği, üzüm çekirdeği, badem kabuğu ve ceviz kabuğundan su buharı atmosferinde karbonizasyon yoluyla aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, elde ettikleri aktif karbonların yüzey alanları ile gözenek boyut dağılımlarını karşılaştırmışlardır. En yüksek yüzey alanı ve mikro gözenekliliğe sahip aktif karbonun kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon olduğu bulunmuştur. Lignin içeriği fazla olan üzüm ve vişne çekirdeklerinden makro gözeneklilikteki yapıları gelişmiş aktif karbonlar elde edilirken, selüloz içeriği fazla olan kayısı çekirdeği ve badem kabuğundan ise mikro gözenekli yapıda aktif karbonlar elde edilmiştir.

M.M. Sabio ve F.R.Reinso [158] zeytin ve şeftali çekirdeğinden aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, farklı aktive edici kimyasalların ($ZnCl_2$, H_3PO_4 ve KOH) aktif karbonun gözenekliliğine etkisini araştırmışlardır. KOH kullanılarak elde edilen aktif karbon numunelerinde yüksek oranda mikro gözenek yapıları oluşurken, H_3PO_4 kullanıldığında ise az oranda mikro gözenek yapı oluşmuş, daha yüksek oranda mezo ve makro gözenekli yapılar oluşmuştur. Aktivasyon için $ZnCl_2$ kullanıldığında, elde edilen aktif karbonlarda yüksek oranda mikro ve az oranda mezo gözenekli yapılar oluştuğu gözlenmiştir. Özellikle H_3PO_4 ile aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların daha elastik bir yapıda olduğu; bu durumun, fosforik asidin yapıdaki selüloz fiberlerini ayırıp, hemiselüloz ve ligninin depolimerizasyonuna neden olarak mekanik dayanımı azaltmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Ç.Ş.Shalaby ve çalışma arkadaşları [148] farklı kükürt içeriğine sahip üç tip kayısı çekirdeğinden su buharı ile aktivasyon yoluyla aktif karbon üretimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, karbonizasyon sıcaklığı (923 K-1,123 K), tanecik boyutu (0.85 mm-4 mm) ve bekleme süresi (1 h-4 h) ile kükürt içeriğinin, elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı, iyot sayısı ve mikro gözenek hacmi üzerine etkisini incelemişlerdir. Tanecik boyutu artışıyla birlikte aktif karbonun yüzey alanı, iyot sayısı ve mikro gözenek hacminin azaldığı, karbonizasyon sıcaklığı ve bekleme süresinin artışıyla yüzey alanı, iyot sayısı ve mikro gözenek hacminin arttığı gözlenmiştir. Numunenin kükürt içeriğinin asidik karakteri nedeniyle numune yüzeyini düzeltici ve gözenekleri azaltıcı yönde etkilediği belirtilmiş ve bu nedenle en düşük kükürt içeriğine sahip olan kayısı çekirdeği numunesinin en yüksek yüzey alanı, iyot sayısı ve mikro gözenek hacmi değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.

M.Fan ve çalışma arkadaşları [159], yulaf kabukları ve mısır artıklarından 773 K'de karbonizasyon sonrası elde ettikleri katı ürünlere, 1,073 K'de su buharı ile aktivasyon işlemi uygulayarak aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, farklı aktivasyon sürelerinin (30 dak.-120 dak.) aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Yulaf kabukları kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında, aktivasyon süresi arttıkça aktif karbonların yüzey alanının arttığı, ancak mikro gözenek hacminin azaldığı gözlenmiştir. Mısır atıkları ile yapılan deneyler sonrasında ise aktivasyon süresi ve aktif karbonların yüzey alanı arasında lineer bir ilişki elde edilememiştir. Yulaf kabuklarının aktif karbon üretimi için iyi bir hammadde olduğu, mısır atıklarının ise uygun bir hammadde olmadığı sonucuna varılmıştır.

H. M. Mozammel ve çalışma arkadaşları [160] Hindistan cevizi kabuğunun karbonizasyonu ile elde ettikleri katı üründen aktif karbon ürettikleri çalışmalarında, aktivasyon sıcaklığı (473 K-973 K) ve süresi (10 dak.-70 dak.) ile $ZnCl_2$ /hammadde oranının (%20-%140) aktif karbonun iyot sayısı üzerine etkisini araştırmışlardır. Aktivasyon sıcaklığı ve süresi ile aktive edici madde/hammadde oranı arttıkça aktif karbonun iyot sayısının arttığı gözlenmiştir.

Z.Hu ve çalışma arkadaşları [150] Hindistan cevizi kabuğu ve palmye çekirdeklerine önce $ZnCl_2$ ilavesi, sonrasında karbondioksit atmosferinde aktivasyon yöntemi uygulayarak aktif karbon elde ettikleri çalışmalarında, farklı $ZnCl_2$ /hammadde

oranlarının (%25-%300) aktif karbon verimi ve gözenekliliği üzerine etkisini araştırmışlardır. Aktive edici madde/hammadde oranı arttıkça aktif karbon veriminin azaldığı, mikro gözenek hacminin ise belli bir $ZnCl_2$ /hammadde oranına kadar arttığı sonrasında azaldığı ve mevcut mikro gözeneklerin genişleyerek mezo gözenek yapıya dönüştüğü gözlenmiştir.

R.Zanzi ve çalışma arkadaşları [161] iki farklı ağaç türü ve dört farklı bitkisel atıktan su buharı ortamında fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon elde ettikleri çalışmalarında, farklı karbonizasyon sıcaklıklarının (823 K-1,023 K) aktif karbon verimi ve yüzey alanı üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon sıcaklığı yükseldikçe aktif karbon üretim verimi düştüğü gözlenmiştir. Aktif karbonun yüzey alanının ise sıcaklık 823 K'den 923 K'e çıkartıldığında arttığı, 1,023 K'de azaldığı gözlenmiştir. En düşük aktif karbon verimin buğday sapı peletleri kullanıldığında elde edildiği; bu durumun, numunenin en yüksek kül içeriğine sahip olması ve kül içeriğinin katalitik etki göstermesi nedeniyle gerçekleştiği belirtilmiştir. Genel olarak bitkisel atıkların ağaç türlerine göre daha reaktif olduğu sonucuna ulaşılmış ve bunun nedeninin atıkların yüksek kül içeriklerinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

K.Gergova ve S.Eser [162] kayısı çekirdeğinden, su buharı ortamında, tek adımlı ve iki adımlı olarak uyguladıkları aktivasyon işlemleriyle aktif karbon üretimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, uygulanan aktivasyon işleminin aktif karbonun gözenek yapısı üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Tek adımlı deney grubunda farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (873 K-1,073 K), su buharı ortamında karbonizasyon gerçekleştirilirken, iki adımlı deney grubunda ise önce farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (750 K-1,123 K) azot ortamında karbonizasyon ve sonrasında 1,023 K-1,223 K sıcaklık aralığında su buharı ortamında aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber her iki grup deney sonucunda da elde edilen aktif karbon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Yüksek oranda gözeneklilik ve yüzey alanı değerleri elde edilmek istendiğinde, tek adımlı aktivasyon işlemi uygulanacaksa, düşük sıcaklık ve uzun aktivasyon süresi, iki adımlı aktivasyon işlemi uygulanacaksa, yüksek sıcaklık ve kısa aktivasyon süresi koşullarının uygulanması gerektiği belirtilmiştir. Tek adımlı aktivasyon işlemi sonucunda daha yüksek oranda mikro ve mezo gözenek yapısı ve daha düşük makro gözenek yapısı elde edilirken; iki adımlıya göre tek adımlı aktivasyon sonucu elde edilen aktif

karbonun genelde yuvarlak ve şişе şeklinde, iki adımlının ise konik şekilde gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir. Tek adımlı aktivasyonda 1,023 K'in üzerinde, iki adımlı aktivasyonda 1,073 K'in üzerindeki sıcaklıklarda mikro ve mezo gözenek yapılarının arttığı görülmüştür. Tek adımlı aktivasyon işleminin iki adımlıya göre daha çok tercih edilebileceği, daha düşük aktivasyon sıcaklığı dolayısıyla daha az enerji kullanımı gerektirdiği ve ayrı bir karbonizasyon aşamasından kurtulunacağı belirtilmiştir. K. Gergova ve S. Eser'in [163] yaptıkları diğеr bir çalışmada, kayısı, kiraz, üzüm çekirdeği ve badem kabuğundan su buharı ortamında fiziksel aktivasyon yoluyla aktif karbon üretmiş, karbonizasyon sıcaklığı (873 K-973 K) ve ulaşılan sıcaklıkta bekleme süresinin (1-3 saat) aktif karbon yüzey alanı üzerine etkisini incelemişlerdir. Karbonizasyon sıcaklığı ve bekleme süresi arttıkça aktif karbonların BET yüzey alanı ve iyot sayısı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonun en yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine sahip olduğu, sonra sırasıyla badem kabuğu, kiraz çekirdeği ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarının geldiği görülmüştür.

W.Heschel ve E.Klose [164] çalışmalarında, farklı tarımsal atıklardan (ceviz kabuğu, şeftali çekirdeği, erik çekirdeği, fındık kabuğu, badem kabuğu, kiraz çekirdeği) farklı sıcaklık aralıklarında (1,023 K-1,223 K) ve farklı ısıtma hızlarında (5 K/dak. ve 100 K/dak.) karbonizasyon yoluyla ürettikleri katı ürünlere, su buharı-azot (%35 su buharı ve %65 N₂ karışımı) ortamında aktivasyon uygulayarak aktif karbon üretimini gerçekleştirmişler ve karbonizasyon sıcaklığı ile ısıtma hızının aktif karbonların yüzey alanları üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça, aktif karbonların BET yüzey alanı değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Yüksek ısıtma hızında, düşük ısıtma hızına kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilmiş ve yüksek ısıtma hızı uygulandığında ağırlıklı olarak makro gözenek yapısına sahip aktif karbonlar üretilmiştir. Çalışmada ayrıca Hindistan cevizi kabuğunun aktif karbon üretimi açısından en uygun hammadde olduğu da belirtilmiştir.

4.6 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonun kullanım alanları çok geniş olup genel olarak buhar ve sıvı faz uygulamaları şeklinde sınıflandırılmaktadır. Aktif karbonun buhar ve sıvı faz uygulamaları ile önemli kullanım alanları Tablo 4.1’de özetlenmiştir.

4.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunması; yada sınır yüzeydeki derişim değışmesi sonucu faz ara yüzeyinde meydana gelen tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir; ancak adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denklemlenmemiş olması nedeniyle meydana gelmektedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyon yoluyla tutulması gerçekleşir [165-167].

Günümüzde adsorpsiyon prosesi, bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde büyük önem taşımakta ve atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde sıklıkla kullanılmaktadır [167].

Adsorpsiyon, katı-sıvı veya katı-gaz fazları arasında gerçekleşmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyonu makro taşınım, mikro taşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç kademede gerçekleşmektedir. Makro taşınım, adsorplanacak maddenin sıvı fazdan sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan difüzyonudur. Mikro taşınım ise adsorplanacak maddenin mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon noktalarına doğru olan difüzyonudur. Adsorpsiyon, katı adsorbanın makro ve mikro gözeneklerinin yüzeyinde gerçekleşmektedir. Sorpsiyon ise adsorplanacak maddenin adsorban üzerinde tutunma mekanizmasını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda, dengeye ulaşılmakta ve adsorbanın kapasitesinin tamamlandığı anlaşılmaktadır.

Gaz içersinde bulunan bileşenlerden birinin veya daha fazlasının bir katının üzeyinde tutulması şeklinde gerçekleşen olaya katı-gaz adsorpsiyonu denilmektedir.

Tablo 4.1: Aktif Karbonun Buhar ve Sıvı Faz Uygulamaları ile Önemli Kullanım Alanları [143, 144]

		Aktif Karbonun Kullanım Alanları
Buhar Faz Uygulamaları	Çözücü Geri Kazanımı	Süreçlerin ekonomisi ve gaz emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı: asetat fiberler (aseton), eczacılık, film kaplama ve boya sanayinde uygulamalar.
	Karbondoksit Üretimi	Fermentasyon işlemlerinde elde edilen karbondioksit saflaştırılması: aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu.
	Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu.
	Tehlikeli Atıkların İmhası	Evsel, kimyasal ve hastane atıklarının yüksek sıcaklıkta yakılarak imhası: baca gazlarından ağır metallerin uzaklaştırılması.
	Sigara Üretimi	Ağızlıktaki toz ve granül filtreler, tadının ve kokusunun kontrolü, sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının uzaklaştırılması.
	Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma: havaalanları, ofisler
	Kompozit Fiberler	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi: gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri.
	Koku Gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi: filtre birimleri.
Sıvı Faz Uygulamaları	İçilebilir Su İşlemleri	Granül aktif karbon filtrelerin organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve kötü kokuların giderilmesinde kullanımı.
	Alkolsüz İçecekler	Proses suyu eldesi, klor ile sterilizasyon, organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve kötü kokuların giderilmesi.
	Altının Geri Kazanımı	Leaching işlemleri: sodyum siyanitte çözünmüş altının geri kazanımı.
	Petrokimya	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması.
	Yeraltı Suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması: kloroform, tetrakloroetilen ve trikloroetan içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması.
	Endüstriyel Atık Sular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi: biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin, toplam organik halojenlerin azaltılması, ağır metallerin giderilmesi.
	Yüzme Havuzları	Kloramin seviyesinin kontrolü
	Yarı İletkenler	Yüksek saflıkta su eldesi: toplam organik karbonun azaltılması
	Alkoller	Proses suyu eldesi: fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması.

Katı yüzeyinde adsorplanan gazın miktarı basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinin yapısına bağlı olarak değişmektedir [168].

Adsorplayan maddenin yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon şekli tanımlanabilmektedir [167, 168]:

a. Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz daha fazla ısı açığa çıkar.

b. Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde (adsorbat) ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. İyonik ve kovalent bağ oluşumunu içerir. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.

c. İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada adsorplayan ile adsorplanan maddelerin iyonik güçleri önemlidir ve zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutunur.

Adsorpsiyon işlemini yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden sadece biri ile açıklamak zordur. Birçok adsorpsiyon olayında farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardarda görülebilmektedir.

4.8 Sıvı Çözelti İçindeki Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltideki çözünmüş madde ve/veya çözücü bir katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu; yüzey gerilimindeki değişiklik nedeniyle veya elektrostatik kuvvetler nedeniyle gerçekleşebilir [168].

Bir çözeltide çözünmüş bir madde, yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W. Gibbs, yüzey gerilimi azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki

derişimlerinin sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimi arttıran maddelerinininkinin ise daha az olduğunu belirtmiştir [168]. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. Örneğin, aktif kömürün adsorban olarak kullanıldığı bir sistemde çözünmüş madde su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanmıştır ve pozitif adsorpsiyon gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyon aşağıdaki genel özellikleri gösterir:

- Kullanılan adsorbanın birim kütlesi tarafından tutulan madde miktarı çözünmüş maddenin derişimine bağlıdır.
- Adsorpsiyon genelde tersinirdir; ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişim meydana gelince tersinmezdir.
- Çözücünün yüzey geriliminin artması, çözelti içindeki maddenin adsorpsiyon şiddetini artırır. Örneğin, suda çözünmüş pikrik asidin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu alkolde çözünmüş pikrik asidin adsorpsiyonundan daha şiddetlidir. Adsorplanmış bir maddenin bu şekilde alınmasına elüsyon denir.
- Adsorplanmış bir maddenin adsorban yüzeyinde yer değiştirmesi kendisine oranla daha kuvvetli adsorplanan bir madde tarafından sağlanabilir. Bu yöntem elüsyon için kullanılabilir. Örneğin B₁ vitaminini doğal kaynaklardan ayırmak için uygulanan yöntemde, asidik çözeltide çözünmüş vitamin kil tarafından adsorplanır ve daha sonra kil kinin sülfat çözeltisi içersinde süspansiyon haline getirilir. Kinin sülfat kil tarafından kuvvetle adsorplandığından kilde tutulan vitaminin elüsyonu gerçekleşir.

Farklı kimyasal yapıda olan iki faz birbirleri ile temas ettiği zaman iki faz arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, arayüzeyin bir tarafının pozitif diğer tarafının ise negatif yüklenmesine neden olur. Eğer fazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Oluşan elektrostatik yükünün etkisiyle adsorpsiyon gerçekleşir.

4.9 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için ucuz ve yenilenebilir adsorbanların kullanımı gerekmektedir. Maliyeti azaltmak ve etkinliği

arttırmak için adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken ve çözeltide kalan madde derişimleri arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim, genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak, çözeltiler için ise kütle birimleri (mg/l, ppm vb.) olarak verilmektedir. Matematiksel olarak denge durumu, çeşitli adsorpsiyon izoterm denklemleri ile açıklanmaktadır [168-179]. Bunlardan en önemlileri; Freundlich, Langmuir, BET, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Toth ve Sips izoterm denklemleridir. Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafikleri çizilir. Verilerin doğrusal bir ilişki gösterdiği izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak, bir veya daha fazla izotermin uygun olabildiği durumlarda söz konusudur. Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında, Freundlich ve Langmuir izotermi kullanıldığı için, bu izotermle ait denklemler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

4.9.1 Freundlich izotermi

Herbert Max Finley Freundlich, adlı Alman bir fiziksel kimyacı tarafından 1906 yılında bulunmuştur [170]. Bilinen en eski adsorpsiyon izotermidir.

Freundlich eşitliği sıvı içindeki iyonların adsorpsiyonunun geçerli olduğu durumda aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

Bu eşitlik lineerleştirildiğinde ise (4.4) eşitliği elde edilir:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte q_e (mg/g) adsorbatın adsorbana oranı, C_e (mg/L) adsorbatın ana çözeltideki derişimi, k_f ve n ise adsorban, adsorbat ve sıcaklığa bağlı değişen sabitlerdir. q_e adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını, k_f ise adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.

4.9.2 Langmuir İzotermi

1916 yılında Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir [171]. Langmuir izotermi en iyi bilinen ve en çok kullanılan adsorpsiyon izotermidir.

Langmuir eşitliği sıvı içindeki maddelerin adsorpsiyonunun geçerli olduğu durumda aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.5)$$

Bu eşitlik lineerleştirildiğinde ise (4.4) numaralı eşitlik elde edilmektedir:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 b} \right) \frac{1}{C_e} + \left(\frac{1}{Q_0} \right) \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte, Q_0 (mg/g) adsorpsiyon kapasitesi ve b (l/mg) Langmuir sabittir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti (4.7) hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L şu şekilde ifade edilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (4.7)$$

Bu eşitlikte, C_0 (mg/l) ise adsorbatın başlangıç derişimidir.

R_L değerlerine bağlı olarak denge izoterm çeşitleri aşağıdaki şekilde değerlendirilmektedir:

$R_L > 1$ Elverişli olmayan,

$R_L = 1$ Lineer,

$0 < R_L < 1$ Elverişli,

$R_L = 0$ Tersinmez.

4.10 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon sürecinde çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir. H^+ ve OH^- iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Genel olarak pH değeri yükseldiğinde metal iyonlarının adsorplanmasında artış görülmektedir. Çünkü yüzeyde bulunan proton (H^+) ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarış azalmakta dolayısıyla adsorpsiyon artmaktadır [179, 180].

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi, kullanılan adsorban ve adsorbat türüne bağlı olarak değişme göstermektedir. Sıcaklık arttığında elverişli aktif yüzey yüklerinde artış olduğu için adsorpsiyon artmaktadır. Ancak her adsorban için belli sıcaklık sınır değerleri söz konusudur. Bu sınır değer aşıldığında sıcaklığın artışı aglomerasyona neden olmaktadır. Ayrıca belli bir sıcaklık değerinden sonra desorpsiyon önem kazanabilmekte ve adsorpsiyonu düşürmektedir. Sınır sıcaklık değerinin üzerine çıkıldığında, gözenek çapları genişlemekte bu durum yüzey aktivasyonunu, dolayısıyla adsorpsiyonu azaltmaktadır [180].

Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşen bir süreç olduğundan, adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [181]. Adsorbanın toplam yüzey alanı, gözenek yapısı ve boyut dağılımının yanında yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, adsorbanın adsorplama davranımını etkileyen diğer önemli parametrelerdir [166, 167].

Adsorpsiyonu etkileyen önemli etkenlerden bir diğeri ise adsorbatın özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olur. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlar. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olur. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe

olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [169].

4.11 Adsorban Türleri ve Özellikleri

Hemen her katı bir adsorban olarak kabul edilebilirse de, endüstriyel olarak kullanılan adsorbanların sayısı kısıtlıdır. Bir adsorbanın endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için;

- Büyük miktarlarda bulunabilmesi,
- Ucuz olması,
- Rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olması,
- Kimyasal tepkimelere girmemesi,
- Adsorpsiyonun istenen sıvılara ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitenin yüksek olması,
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç madde ayrılmak isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik göstermesi gerekir.

Günümüzde birçok saflaştırma ve ayırma işlemi, özel olarak geliştirilmiş adsorbanlar ile yapılmaktadır. Bu adsorbanları; aktif karbon, aktif alümina, silikajel ve zeolitler olmak üzere dört ana grupta toplamak mümkündür.

Adsorban yüzeyinde toplanan madde miktarı, adsorpsiyon olayının meydana geldiği alan ile doğru orantılı olduğundan, endüstriyel adsorbanlar gözenekli yapıdadır ve özgül yüzey alanları büyüktür. Adsorplanan maddenin büyük bir kısmı, gözeneklerin meydana getirdiği iç yüzey arasında adsorplanır. Adsorbanlar, saflaştırma ve ayırma proseslerinde genellikle sabit yataklar şeklinde kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda basınç düşmesinin az olabilmesi için adsorbanların granül, boncuk veya silindirik parçalar halinde olması gerekmektedir [138, 140].

4.12 Atık Sulardaki Ağır Metallerin Aktif Karbon İle Adsorpsiyonu

Ağır metalleri atıksulardan gidermek için birçok yöntem kullanılmaktadır: iyon değişirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, evaporasyon, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon. Bu metotların çoğu çok yüksek maliyetler gerektirmekte ve küçük ölçekli uygulamalar için uygun olmamaktadır [165]. Ancak adsorpsiyon yöntemi yüksek etkinliğe sahip aynı zamanda oldukça ekonomik bir metottur [182]. Adsorpsiyon işleminde kullanılacak olan aktif karbon ise diğer adsorbanlarla kıyaslandığında daha ucuz ve daha kolay bulunabilir bir malzeme olarak belirtilmektedir [183].

M.Rao ve çalışma arkadaşları [182] ağaç kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ile $\text{Cu}^{(II)}$ ve $\text{Cd}^{(II)}$ iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, çözeltinin pH değeri, adsorban miktarı ve adsorpsiyon süresi parametrelerinin adsorpsiyon üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak açıklanan adsorpsiyon çalışmasında, her iki metal içinde adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyonun arttığını ve bir değerden sonra sabit kaldığını, pH değeri arttıkça adsorpsiyonun arttığını ancak $\text{pH}=6$ 'dan sonra azaldığını, adsorpsiyon süresinin artmasıyla ise adsorpsiyonun önce arttığını ancak 40 dakikadan sonra değişmediğini gözlemişlerdir.

M.Koby ve çalışma arkadaşları [184] kayısı çekirdeği aktif karbonunu kullanarak $\text{Ni}^{(II)}$, $\text{Co}^{(II)}$, $\text{Cd}^{(II)}$, $\text{Cu}^{(II)}$, $\text{Pb}^{(II)}$ ve $\text{Cr}^{(III-VI)}$ iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, çözelti pH değerinin adsorpsiyon üzerine olan etkisini araştırmışlardır. pH değeri arttıkça $\text{Cr}^{(VI)}$ iyonu dışındaki tüm metal iyonlarının adsorpsiyonlarının arttığı gözlenmiştir. $\text{Cr}^{(VI)}$ iyonu için en uygun çözelti pH değerinin 1 olduğu, $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu ve diğer metal iyonları için ise en uygun pH değerinin 3-6 arasında değiştiği bulunmuştur.

E. Demirbaş ve çalışma arkadaşları [185] fındık kabuğu aktif karbonuyla $\text{Ni}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, pH değeri, sıcaklık, karıştırma hızı ve tanecik boyutu parametrelerinin $\text{Ni}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Aktif karbonun tanecik boyutu azaldıkça yüzey alanındaki artış nedeniyle adsorpsiyonun arttığı ve karıştırma hızı arttıkça aktif karbon taneciklerinin etrafındaki sınır tabaka kalınlığının

azalmasından dolayı adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. pH değeri arttıkça adsorbsiyonun arttığı, ancak bir değerden sonra metal iyonlarının adsorplanma olmadan direkt çöktükleri gözlenmiştir.

C.A.Toles ve çalışma arkadaşları [186] badem kabuğu aktif karbonu ve dört farklı türde ceviz kabuğu aktif karbonuyla $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonunun yüzey fonksiyonel gruplarla olan ilişkisini araştırmışlardır. Bazik çözeltilerle titre edilebilir grupların sayısı ile (karbonil gruplar, fenolik gruplar, laktanlar, karboksilik gruplar) $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorplamasının çok ilişkili olduğu ve en yüksek $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorplama miktarının yüksek oranda bazik çözeltilerle titre edilebilir yüzey yüküne sahip aktif karbonla elde edildiği görülmüştür.

M.Goyal ve çalışma arkadaşları [187] farklı koşullarda okside ederek elde ettikleri iki farklı tipte ticari aktif karbon ve aktif karbon fiberi kullanarak $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, pH değeri, başlangıç derişimi ve uygulanan aktivasyon işleminin adsorpsiyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. $\text{pH}=4$ değerine kadar $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorbsiyonunun arttığı, $\text{pH}=4$ 'den sonra ise yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir. Metal iyonlarının başlangıç derişimi arttıkça adsorplama miktarının arttığı gözlenmiştir. Aktif karbonların oksidasyona uğratıldıktan sonraki $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonu özellikleri incelendiğinde ise oksidasyon sırasında asidik kimyasal yapı (laktonlar, karboksiller gibi) ve yüzey grupları oluşmasından dolayı $\text{Cu}^{(II)}$ iyonunun adsorpsiyonunda artış gözlenmiştir.

M. Kobya [188] fındık kabuğu aktif karbonu kullanarak $\text{Cr}^{(VI)}$ iyonu adsorpsiyonunu gerçekleştirdiği çalışmasında, pH değeri ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine olan etkisini araştırmıştır. Adsorpsiyonun tekli tabaka şeklinde gerçekleştiği ve Langmuir izoterm denkleminde uyduğu görülmüştür. pH değeri arttıkça adsorpsiyonun azaldığı, sıcaklık arttığında ise adsorpsiyonun genel olarak arttığı gözlenmiştir. Ayrıca düşük pH değerlerinde, $\text{Cr}^{(VI)}$ 'nın $\text{Cr}^{(III)}$ 'e indirgendiği görülmüştür.

J.P.Chen ve çalışma arkadaşları [189] üç farklı tipte ticari aktif karbon (modifiye edilmemiş, sitrik asit ve sodyum hidroksit ile modifiye edilmiş) kullanarak $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorbsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, çözeltilerin pH değeri ve modifikasyon için kullanılan kimyasal maddenin adsorpsiyon üzerine etkisini

incelemişlerdir. Freundlich ve Langmuir izotermi ile açıklanan adsorbsiyon çalışmasında, çözeltinin pH değeri arttığında bakır adsorpsiyonunun arttığı ve metal iyonlarının bağlanma merkezlerini geliştirmek için daha fazla fonksiyonel grubun disosiyasyonu olduğu gözlenmiştir. Çözelti pH değerinin modifiye edilmemiş aktif karbon üzerinde önemli etkisi olurken, asitle modifiye olmuş aktif karbonun üzerinde pek önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir, böylece modifiye olmuş karbonlarla daha yüksek metal adsorplama kapasitesine ulaşmak için daha geniş pH değer aralığında çalışabilme şansının olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

E. Şayan [190] fındık kabuğu aktif karbonuyla $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorbsiyonunu gerçekleştirdiği çalışmada, aktivasyon koşulları ile aktif karbonun tanecik boyutunun adsorpsiyon üzerine olan etkisini incelemiştir. Tanecik boyutu, impregnasyon oranı, ultrason gücü ve aktivasyon süresi azaldıkça adsorplama kapasitesinin arttığı, aktivasyon sıcaklığı ve impregnasyon süresi arttıkça adsorblama kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

E. Ekinci ve çalışma arkadaşları [191] kayısı çekirdeği, furfural ve kömürden elde edilen aktif karbonları kullanarak $\text{Hg}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, pH değeri, adsorpsiyon süresi ve metal iyonu başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. pH değeri ve metal iyonu başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyonunun arttığı, sürenin artışıyla ise adsorpsiyonun bir değere kadar arttığı sonrasında sabit kaldığı gözlenmiştir.

C.A.Toles ve arkadaşları [192] çalışmalarında, badem kabuklarından su buharı ve karbondioksit ortamında aktivasyon sonucu elde ettikleri aktif karbonlarla, $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu ve altı farklı organik bileşiğin adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Aktivasyon yönteminin $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiş ve su buharı aktivasyonu ile elde edilmiş aktif karbonların, karbondioksit ortamında aktive edilmiş aktif karbonlara göre daha yüksek BET yüzey alanına sahip oldukları ve daha yüksek oranda $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorpladıkları gözlenmiştir. $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorplanmasının aktif karbon yüzeyinin asidik oluşuyla ilgili olduğu ve asidik grupların sayısının artışıyla birlikte arttığı bildirilmiştir.

S.A.Dastgheib ve D.A.Rockstraw [193] ceviz kabuğu aktif karbonu, iyon değıştirici reçine ve ticari aktif karbon kullanarak $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorpsiyonunu

gerçekleştirdikleri çalışmalarında, pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. pH değeri arttıkça tüm numuneler için $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorplama kapasitesinin arttığı ve ticari aktif karbona göre ceviz kabuğu aktif karbonuyla daha yüksek $\text{Cu}^{(II)}$ iyonu adsorplama kapasitesine ulaşıldığı ve iyon değiştirici reçineyle karşılaştırılabilir oranda adsorplama yapılabildiği görülmüştür.

L. Monser [166] farklı kimyasallar ile modifiye edilmiş iki tip ticari aktif karbonla $\text{Cu}^{(II)}$, $\text{Cr}^{(VI)}$, $\text{Zn}^{(II)}$ ve CN^- iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdiği çalışmada, kullanılan adsorbanların en yüksek adsorblama kapasitesine $\text{Cu}^{(II)}$ iyonlarıyla ulaştığı belirlenmiştir. Çalışmada metal iyonlarının aktif karbonlar tarafından adsorplanmasının metal iyonları ile asidik fonksiyonel grupların değişimi sayesinde gerçekleştiği ve modifikasyon gibi yöntemlerle aktif karbonların aktif merkezlerinin sayısının artırılabilceği belirtilmiştir.

C. Kütahyalı ve M.Eral [194] farklı koşullarda ürettikleri odun kömürü aktif karbonları ile uranyum adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, çözelti pH değeri, adsorpsiyon sıcaklığı, karıştırma süresi ve uranyum başlangıç derişiminin adsorplama kapasitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. pH değeri arttıkça adsorplama kapasitesinin arttığı ancak pH=5 değerinden sonra düşmeye başladığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığı, süresi ve uranyum başlangıç derişimi arttığında ve aktif karbonların tanecik boyutu azaldığında adsorplama kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir.

D. Savova ve çalışma arkadaşları [195] kayısı çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde ettikleri katran ve katı ürün karışımından oluşturdıkları aktif karbonlarla Mn iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, çözeltinin pH değerinin adsorplama kapasitesi üzerine etkisini araştırmışlar ve artan pH değeriyle beraber adsorpsiyonun arttığını gözlemlemişlerdir.

4.13 Deneyisel Çalışma ve Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu bölümde gerçekleştirilen deneyisel çalışmanın ilk aşamasında, farklı aktivasyon koşullarının aktif karbon üretimi üzerine etkisi belirlenmiş; ikinci aşamasında ise, farklı biyokütle hammaddelerinden üretilen aktif karbonların, sıvı çözeltiden bakır iyonunun adsorpsiyonu amacıyla kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

4.13.1 Aktivasyon koşullarının aktif karbon özelliklerine etkisi

Çalışmada kullanılan bitkisel atıkların karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürünlerin, aktif karbon olarak kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle, fındık kabuğunun azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'de gerçekleştirilen karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünün farklı koşullarda aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Dünya fındık üretiminin yaklaşık %60-70'ini karşılayan ülkemizde [50], atık potansiyeli en yüksek olan biyokütle kaynağı fındık kabuğu olduğu için, bu numune, aktivasyon koşullarının aktif karbonun yüzey alanı üzerine etkisinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Aktivasyon koşulları, literatürde yayınlanan çalışmalar incelenerek [149-164] belirlenmiş ve bu koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon deneylerinde aktive edici madde olarak kullanılan $ZnCl_2$, hammaddeye impregnasyon ve fiziksel harmanlama yoluyla olmak üzere iki farklı şekilde ilave edilmiştir. İmpregnasyon işleminde hammadde ve aktive edici madde distile su içersinde 358 K'de 2 saat süreyle karıştırılmış ve vakum altında filtre edildikten sonra 378 K'de 16 saat süreyle kurutulmuştur. Fiziksel harmanlama işleminde ise aktive edici madde ve hammadde doğrudan harmanlanmıştır. Aktive edici madde ilavesi yapılmış numunelere farklı koşullarda (gaz atmosferi, ısıtma hızı ve sıcaklık) ısıtma işlemi uygulanarak aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sonrasında numunede kalan $ZnCl_2$ 'ün uzaklaştırılması amacıyla aktiflenmiş numuneler 363 K sıcaklıkta, 1 N HCl çözeltisi ile 15-30 dak. süreyle karıştırılmış ve vakum altında filtre edilip, sıcak distile su ile yıkanmıştır. Yıkanmış numuneler 378 K'de 24 saat süreyle kurutulmuştur.

Aktivasyon deneylerinde; $ZnCl_2$ /hammadde ağırlık oranı, hammaddenin tanecik boyutu ve cinsi, aktivasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve gaz atmosferi değişkenlerinin üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarına etkileri incelenmiştir. Bölüm 4.3'te belirtildiği gibi, aktif karbonun adsorban olarak kullanımını belirleyen en önemli özelliği BET yüzey alanı olduğu için, farklı aktivasyon koşullarında elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunmaktadır. Gaz fazı ile katı yüzeyi arasında adsorplanan gaz moleküllerinin denge dağılımlarının, basınç, sıcaklık, adsorplayıcı alanının karakteristiği ile adsorplanan gazın cinsine bağlı

olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) çok katlı adsorpsiyon için aşağıda eşitlikleri verilen basit bir izoterm modeli geliştirmiş ve bu modeli tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesinde kullanmışlardır. Bu model günümüzde yüzey alanı ölçümü amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [196].

$$V_a = \frac{V_m * C * P}{(P_0 - P) * [1 + (C - 1)P / P_0]} \quad (4.8)$$

$$C \propto \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{R * T}\right) \quad (4.9)$$

V_a : P basıncında adsorplanan gaz hacmi,

V_m : Yüzeyin monomoleküler tabaka halinde kaplandığı zamanki gaz hacmi,

C : Sabit,

P_0 : Adsorplanan gazın doygunluk buhar basıncı,

q_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı,

q_L : Adsorplanan gazın sıvılaştırma ısısı,

R : Gaz sabiti,

T : Mutlak sıcaklık

4.8 no'lu eşitlik aşağıdaki gibi lineerleştirilebilir ve $P/[V_a (P_0 - P)]$ 'ye karşı P/P_0 grafiğe çizildiğinde elde edilen doğrunun kayımı ve eğiminden V_m ve C değerleri elde edilebilir.

$$\frac{P}{V_a * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} \left[\frac{P}{P_0} \right] \quad (4.10)$$

Bazı durumlarda V_a 'ya karşı P/P_0 noktalarının serisini elde etmek zordur veya uygun değildir. Bu koşullarda lineer kısmın en uç noktasına yakın olan tek bir nokta belirlenir ve 4.10 no'lu eşitlikteki kayım teriminin eğime göre genellikle küçük olduğu kabul edilerek, doğrunun orijinden geçtiği varsayılır; eğim çok az bir değişim gösterir. Bu durumda $1/(V_m * C) = 0$ veya $C \gg 1$ olacaktır. Eğer $C \gg 1$ ise, $C - 1 \approx C$ 'dir. 4.10 no'lu eşitlik aşağıdaki gibi basitleştirilir:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \left[\frac{1}{V_m} \right] * \left[\frac{P}{P_0} \right] \quad (4.11)$$

4.11 no'lu eşitlikten hesaplanan V_m değeri aşağıdaki formülde yerine konularak 1 g adsorplayıcının yüzey alanı hesaplanır.

$$S = \frac{V_m * \sigma * N_A}{m * V_0} \quad (4.12)$$

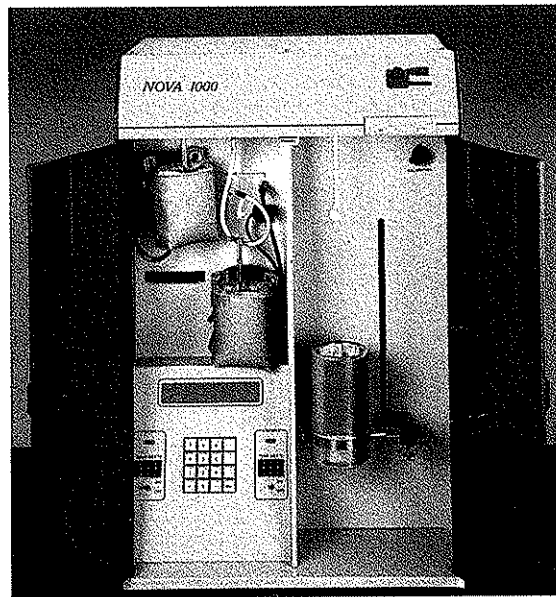
σ : Tek bir adsorplanmış gaz molekülü tarafından kaplanan alan

N_A : Avogadro sayısı

m : Adsorplayıcının kütlesi

V_0 : Gazın molar hacmi

Bu çalışmada, elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları, Quantachrome marka NOVA 1200 model bir yüzey alanı ölçer kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 4.2). Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, vakumda ve 383 K'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemten sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirilmiş ve adsorplanan gaz olarak azot kullanılmış, çoklu nokta BET yöntemi ile yüzey alanı ölçülmüştür.



Şekil 4.2: Yüzey Alanı Ölçümünde Kullanılan Cihaz

Hammaddenin tanecik boyutunun, aktif karbonun yüzey alanına etkisini incelemek amacıyla, iki farklı tanecik boyutundaki fındık kabuğuna (0.250-0.355 mm ve 1-1.4 mm) 1/1 oranında $ZnCl_2$ ilave edilmiş ve daha sonra numune azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'e kadar ısıtılarak aktive edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları Tablo 4.2'de verilmiştir (Deney No:1 ve 2). Tanecik boyutu 0.250-0.355 mm olan fındık kabuğunun karbonizasyon katı ürünü kullanılarak üretilen aktif karbonun yüzey alanı, çok sayıda ölçüm yapılmasına rağmen $0 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Tanecik boyutu 1-1.4 mm olan fındık kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen katı ürün kullanılarak üretilen aktif karbonun yüzey alanının da $0.36 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi çok küçük bir değer olduğu belirlenmiştir. Küçük tanecik boyutundaki katı ürünlerden, impregnasyon yoluyla hazırlanmış olan aktif karbon numunesinde meydana gelen statik elektriklenme yüzey alanı ölçümü sırasında problem yaratmış ve bu nedenle anlamlı bir ölçüm sonucu elde edilememiştir.

$ZnCl_2$ /hammadde oranının aktif karbonun yüzey alanına olan etkisini görmek amacıyla, tanecik boyutu 1-1.4 mm olan fındık kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen katı ürüne iki farklı oranda $ZnCl_2$ (1/1 ve 2/1) ilave edildikten sonra, azot atmosferinde 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'e kadar aktive edilmiş ve elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları ölçülerek Tablo 4.2'de verilmiştir (Deney No:1 ve 3). $ZnCl_2$ /hammadde oranının 1/1'den 2/1'e yükselmesi sonucunda elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $0.36 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dan $0.76 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine yükselmiştir. Kimyasal aktive edici madde oranının artırılmasıyla yüzey alanının çok az arttığı görülmektedir. Ancak durum ekonomik açıdan değerlendirildiğinde, üretim maliyeti artmasına karşın yüzey alanı değerlerinde çok büyük bir fark görülmediğinden dolayı, aktivasyon deneylerinde $ZnCl_2$ /hammadde oranının (1/1) olması uygun olacaktır. Genel olarak literatürde, aktive edici maddenin hammaddeye oranı arttıkça, aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliğinin arttığı çalışmalara sıklıkla rastlanırken [149, 160], aktive edici madde/hammadde oranının artışıyla beraber yüzey alanı değerinin belli bir değere kadar arttığı, sonra artan oranla beraber azalma gösterdiği çalışmalarda rastlanmaktadır [153].

Aktivasyon ısıtma hızı, sıcaklığı ve gaz atmosferinin üretilen aktif karbonların yüzey alanına etkilerini incelemek amacıyla, gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablodaki sonuçlar incelendiğinde, azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'de gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen numunenin BET yüzey alanı $0.36 \text{ m}^2/\text{g}$ iken; bu değerin karbondioksit atmosferinde, 30 K/dak. ısıtma hızı ile 1,073 K'de gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen numune için $463.16 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaştığı görülmektedir (Deney No:1 ve 4). Aktivasyon amacıyla kullanılan karbondioksit gazı, Bölüm 4.4'te belirtildiği gibi, karbon yüzeyi ile tepkimeye girmekte ve gözenek yapısı ile yüzey alanının önemli oranda değişmesine neden olmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı da, üretilen aktif karbonun yüzey alanını, gözenek yapısını ve hacmini etkilemektedir [147]. Sıcaklık artışıyla ısıl bozunma artmakta, bu durum daha gözenekli bir yapının oluşumuna ve dolayısıyla yüzey alanının artmasına neden olmaktadır [160]. Ayrıca artan ısıtma hızıyla birlikte, ısıl bozunma ürünlerinin çıkışı hızlanmakta, böylece aktif karbonların gözenek yapısı ve buna bağlı olarak yüzey alanı değişmektedir [164]. Aktivasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve karbondioksit gazının yukarıda özetlenen etkilerinin birleşimi sonucunda, üretilen aktif karbonun yüzey alanında önemli bir artış meydana gelmiştir.

Aktive edici madde ilavesinin aktif karbonun yüzey alanına etkisini incelemek amacıyla hammadde, ZnCl_2 ilavesi yapılmadan karbondioksit atmosferinde, 30 K/dak. ısıtma hızı ile 1,073 K'e ısıtılmış ve elde edilen ürünün yüzey alanı $363.80 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi, ZnCl_2 ilavesi yüzey alanının artmasını sağlamaktadır (Deney No:4 ve 5). Bunun nedeni, aktive edici maddelerin etkisi ile hammaddenin daha düşük sıcaklıkta parçalanması ve daha gözenekli bir yapının oluşmasıdır [140, 143].

Hammadde olarak tanecik boyutu 0.250-0.355 mm olan fındık kabuğunun kullanıldığı aktivasyon deneylerinde, aktivasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve gaz atmosferinin üretilen aktif karbonların yüzey alanına etkileri incelenmiştir. Tablo 4.3'teki sonuçlara göre, azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'de gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanı değeri, karbondioksit atmosferinde, 30 K/dak. ısıtma hızı ile 1,073 K'de elde edilene göre daha yüksek bulunmuştur (Deney No:6 ve 7). Aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde cinsine bağlı olarak, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivasyonda, uçucu madde çıkışı için gerekli olan enerji yetersiz olabilmekte ve bu nedenle üretilen aktif karbonun gözenek hacmi ve yüzey alanı düşük olabilmektedir. Ancak,

Tablo 4.2: Fındık Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürününün Farklı Koşullarda Aktivasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbonların BET Yüzey Alanı Değerleri

Deney No	Aktivasyon Koşulları*	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
1	P=1-1.4 mm, Z= 1/1, K=impregnasyon, T=823 K, I=20 K/dak., G=N ₂	0.36
2	P=0.250-0.355 mm, Z=1/1, K=impregnasyon, T=823 K, I=20 K/dak., G=N ₂	0
3	P=1-1.4 mm, Z= 2/1, K=impregnasyon, T=823 K, I=20 K/dak., G=N ₂	0.76
4	P=1-1.4 mm, Z=1/1, K=impregnasyon, T=1,073 K, I=30 K/dak., G=CO ₂	463.16
5	P=1-1.4 mm, T=1073 K, I=30 K/dak., G=CO ₂	363.80

*P:Tanecik boyutu; Z:ZnCl₂/hammadde oranı; K:Aktive edici maddenin (ZnCl₂) ilavesinde kullanılan yöntem; T:Aktivasyon sıcaklığı; I:Aktivasyon ısıtma hızı; G:Aktivasyon gaz atmosferi.

belli bir sıcaklık sınır değerinden sonra, sinterleşme ve büzülme meydana geldiği için de gözeneklilik ve yüzey alanı düşebilmektedir [197]. Bu sebeple, aktivasyon deneylerinde, hammadde cinsi gözönüne alınarak en uygun sınır sıcaklık değeri seçilerek çalışılması gerekmektedir. Tablo 4.2 ve 4.3'te verilen değerler karşılaştırıldığında, kullanılan hammadde cinsinin üretilen aktif karbonun yüzey alanına etkisi açıkça görülmektedir. Fındık kabuğu kullanılarak azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'de gerçekleştirilen aktivasyonla elde edilen aktif karbonun yüzey alanı değerinin, fındık kabuğunun karbonizasyon katı ürünü kullanılarak elde edilen aktif karbonun yüzey alanı değerine kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir (Deney No:2 ve 6). Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanı değerlerinin, karbonizasyon sonrası katı ürünlerden elde edilen aktif karbonlara göre daha yüksek olmasının nedeni, karbonizasyon esnasında oluşan gözenek yapısının aktivasyon sırasında tekrar yüksek sıcaklığa maruz kalmaları sonucu değişmesi ve bazı gözeneklerin kapanması şeklinde açıklanabilir.

Tablo 4.3: Fındık Kabuğunun Farklı Koşullarda Aktivasyonu ile Elde Edilen Aktif Karbonların BET Yüzey Alanı Değerleri

Deney No	Aktivasyon Koşulları	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
6	P=0.250-0.355 mm, Z=1/1, K=impregnasyon, T=823 K, I=20 K/dak., G=N ₂	7.29
7	P=0.250-0.355 mm, Z=1/1, K=impregnasyon, T=1,073 K, I=30 K/dak., G=CO ₂	3.56

Aktive edici madde ilavesinde uygulanan yöntemin aktif karbonun yüzey alanı üzerine olan etkisini görmek amacıyla, iki farklı şekilde hazırlanmış olan (impregnasyon yöntemi ve fiziksel harmanlama yöntemi) fındık kabuğu+ZnCl₂ karışımı, azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K’de aktive edilmiş ve elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları ölçülerek Tablo 4.4’te verilmiştir. Aktive edici maddenin, fiziksel harmanlama ile ilavesi sonrasında gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonun yüzey alanının (1,033 m²/g), impregnasyon yöntemi uygulanarak elde edilen aktif karbona göre (7.29 m²/g) çok daha yüksek olduğu bulunmuştur (Deney No:6 ve 9). Hammadde olarak fındık kabuğu karbonizasyon katı ürünü kullanılarak da fiziksel harmanlama sonrasında aktivasyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı değeri ölçülerek Tablo 4.4’te verilmiştir. Hammadde olarak kullanılan karbonizasyon katı ürününe aktive edici maddenin impregnasyon yerine fiziksel harmanlama ile ilavesi, elde edilen aktif karbonun yüzey alanının 0 m²/g’dan 366 m²/g’a artmasını sağlamıştır (Deney No:2 ve 11). Ancak hammadde olarak fındık kabuğu kullanılarak elde edilen aktif karbonlar kadar yüksek yüzey alanı değerlerine ulaşamamıştır (Deney No:9 ve 11). Gerçekleştirilen aktivasyon deneyleri sonucunda, fiziksel harmanlama yönteminin, impregnasyon yöntemine kıyasla daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Ancak, bu sonucun tersine literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; genellikle impregnasyon yöntemin fiziksel harmanlama yöntemine göre daha iyi sonuç verdiği belirtilmektedir [149]. Hammadde olarak fiziksel harmanlama yöntemiyle hazırlanmış fındık kabuğu+ZnCl₂ karışımının kullanıldığı aktivasyon işlemlerinde de, aktivasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve gaz atmosferinin üretilen aktif

karbonların yüzey alanına olan etkileri incelenmiştir. Tablo 4.4'te ki sonuçlara göre, azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'de gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanı değeri, karbondioksit atmosferinde, 30 K/dak. ısıtma hızı ile 1,073 K'de elde edilene göre daha yüksek bulunmuştur (Deney No:9 ve 10). Bunun nedeni, aktif karbon üretimi için hammadde olarak, önceden ısıl bozunmaya uğramış karbonizasyon katı ürünü yerine, fındık kabuğu hammaddesinin kullanılmasıdır. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi, aktif karbon üretiminde uygulanan aktivasyon koşullarının kullanılan hammadde cinsine bağlı olarak, elde edilen ürünün özelliklerine etkisi farklı olmaktadır [197].

Fiziksel harmanlama yönteminin kullanılmasıyla, impregnasyon yönteminde uygulanan ısıtma ve kurutma işlemlerindeki enerji ve zaman kullanımı engellenmiş olmaktadır. Ayrıca hammadde olarak fındık kabuğunun kullanılması da katı ürün eldesi için gerekli karbonizasyon işlemini ortadan kaldırmaktadır. Bu durum aktif karbon eldesindeki maliyetide önemli oranda azaltmaktadır.

Tablo 4.4: Fındık Kabuğu ve Karbonizasyon Katı Ürününden Fiziksel Harmanlama Yöntemiyle Elde Edilen Aktif Karbonların BET Yüzey Alanı Değerleri

Deney No	Aktivasyon Koşulları*	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
8	P=1-1.4 mm, H=fındık kabuğu, Z=1/1, K=fiziksel harmanlama, T=823 K, I=20 K/dak., G=N ₂	670.2
9	P=0.250-0.355 mm, H=fındık kabuğu, Z=1/1, K=fiziksel harmanlama, T=823 K, I=20 K/dak., G=N ₂	1,033
10	P=0.250-0.355 mm, H=fındık kabuğu, Z=1/1, K=fiziksel harmanlama, T=1,073 K, I=30 K/dak., G=CO ₂	936.3
11	P=0.250-0.355 mm, H=katı ürün, Z=1/1, K=fiziksel harmanlama, T=823 K, I=20 K/dak., G=N ₂	366

*H:Hammadde

4.13.2 Bitkisel atıklardan aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu

Bölüm 2.13’de belirtilen; ortalama tanecik boyutuna sahip kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği numuneleri ile, 1-1.4 mm tanecik boyutundaki fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği numunelerine aktive edici madde 1/1 $ZnCl_2$ /hammadde ağırlık oranında, fiziksel harmanlama yöntemiyle ilave edildikten sonra azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızıyla 823 K sıcaklıkta aktivasyonla farklı biyokütle kaynaklı aktif karbonlar üretilmiştir.

Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu numuneleri, bu numunelerin karbonizasyon katı ürünleri ve orijinal numunelerinin farklı koşullarda aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri Tablo 4.5’te özetlenmiştir. Tablo 4.5’ten görüldüğü gibi; aktif karbonların gözeneklilik, BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerleri, orijinal biyokütle numuneleri ile bu numunelerin karbonizasyon katı ürünlerine kıyasla daha büyük; buna karşılık ortalama gözenek yarıçapları daha küçüktür. Kestane kabuğu aktif karbon numunesinin en yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı değerine sahip olduğu; bu numuneyi üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbon, kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ve fındık kabuğundan üretilen aktif karbon numunelerinin izlediği görülmektedir. Aktif karbonların toplam gözenek hacimlerinin 0.3497 ml/g ile 0.5670 ml/g aralığında, yüzey alanı değerlerinin ise 646.80 m²/g ile 1,318.79 m²/g aralığında değiştiği görülmektedir.

Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğundan üretilen aktif karbon numunelerinin mikro gözenek dağılımları, Micromeritics marka 2010 model ASAP cihazı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen grafikler Ek E’de verilmiştir. ASAP ölçüm sonuçlarına göre, en yüksek mikro gözenek hacim değerine 1.065 m³/g olarak kestane kabuğu aktif karbonu ile ulaşılmıştır (Tablo 4.6). Aktif karbonların mikro gözenek alanı yüzdeleri büyükten küçüğe doğru; kestane kabuğu aktif karbonu, kayısı çekirdeği aktif karbonu, fındık kabuğu aktif karbonu ve üzüm çekirdeği aktif karbonu şeklinde sıralanmaktadır (Tablo 4.6).

Üretilen aktif karbonların, adsorban olarak kullanımını belirlemeye yönelik çalışma öncesinde, yüzey özellikleri incelenmiş, FTIR ve Boehm analiz yöntemleri

kullanılarak belirlenen fonksiyonel gruplar Tablo 4.7-Tablo 4.10’da ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Tablo 4.5: Orijinal Biyokütle, Karbonizasyon Katı Ürünü ve Aktif Karbon Numunelerinin Fiziksel Özellikleri

	Özellikler	Kestane Kabuğu	Üzüm Çekirdeği	Kayısı Çekirdeği	Fındık Kabuğu
Hammadde	Toplam gözenek hacmi (ml/g)	0.3281	0.0756	0.0303	0.0434
	Gözeneklilik (ml/ml)	0.2764	0.063	0.0241	0.0463
	Ort. gözenek yarıçapı (nm)	5.02 E+02	3.13 E+02	2.16 E+02	8.45 E+01
	BET yüzey alanı (m ² /g)	7.0103	10.5881	10.5299	5.8421
Katı Ürün	Toplam gözenek hacmi (ml/g)	0.1842	0.1643	0.1847	0.1250
	Gözeneklilik (ml/ml)	0.1702	0.1316	0.1309	0.1130
	Ort. gözenek yarıçapı (nm)	6.99 E+02	1.34 E+02	1.66 E+01	2.85 E+02
	BET yüzey alanı (m ² /g)	0.6717	14.4770	11.2474	14.6836
Aktif Karbon	Toplam gözenek hacmi (ml/g)	0.5670	0.3923	0.4268	0.3497
	Gözeneklilik (ml/ml)	0.4055	0.3628	0.3420	0.3093
	Ort. gözenek yarıçapı (nm)	3.65 E+01	3.05 E+01	3.47 E+01	3.40 E+01
	BET yüzey alanı (m ² /g)	1,318.7933	916.1957	813.6903	646.8011

Orijinal biyokütle, karbonizasyon katı ürünü ve aktif karbon numunelerinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, öncelikle Perkin Elmer marka Spectrum1 model FTIR cihazı kullanılarak numunelerin 650-4,000 cm⁻¹ aralığında içerdiği fonksiyonel gruplarının adsorbans değerleri belirlenmiştir. Tüm numuneler

için elde edilen FTIR analiz spektrumları Ek F’de verilmiş ve bu spektrumlar değerlendirilerek tanımlanan fonksiyonel gruplar Tablo 4.7-4.9’da özetlenmiştir. Tablolardaki FTIR sonuçları incelendiğinde; tüm orjinal biyokütle numuneleri, karbonizasyon katı ürünleri ve aktif karbon numunelerinin kendi içersinde genel olarak benzer kimyasal grupları içerdiği görülmektedir. Orijinal biyokütle numunelerinin aromatik ve alifatik fonksiyonel gruplar içerdiği; ancak, ısıt işlem görmüş karbonizasyon katı ürün numunelerinde aromatik yapıda değişiklikler olduğu belirlenmiştir. 700-900 cm^{-1} ’de oluşan bantlar aromatik C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelmekte ve her bir halkada yer alan komşu aromatik hidrojenin varlığını göstermektedir [198]. Ayrıca, fındık kabuğu aktif karbonunun hiç alifatik yapı içermediği, kestane kabuğu aktif karbonunun diğer aktif karbonlarla kıyaslandığında, az miktarda aromatik yapı içerdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarında, fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonlarında olmayan –OH yapısına rastlanmaktadır. Bunun nedeni, kestane ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarının yüzey alanlarının daha büyük olması ve numune hazırlama işlemleri sırasında daha fazla nem kapmış olmalarıdır.

Tablo 4.6: Aktif Karbonların Mikrogözenek Hacmi ve Alan Değerleri

Özellikler	Fındık Kabuğu Aktif Karbonu	Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu	Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu	Kestane Kabuğu Aktif Karbonu
Mikrogözenek hacmi (m^3/g)	0.161	0.203	0.177	1.065
Ortalama gözenek çapı (nm)	2.351	2.294	2.663	2.152
Mikrogözenek alanı (m^2/g)	333.92	425.56	407.09	2,182.63
Mikrogözenek alanı (%)	39.5	40.0	32.1	58.5
BET yüzey alanı (m^2/g)	845.26	1,064.81	1,268.68	3,728.93

Tablo 4.7: Orjinal Biyokütle Numunelerinin FTIR Analiz Spektrumuna Göre Tanımlanabilen Fonksiyonel Gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
Fındık kabuğu	
2,924	Alifatik CH gerilmesi
2,845	Alifatik CH gerilmesi
1,709	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,613	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,504	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,370	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1,226	Aromatik CO- gerilmesi
1,030	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
Kayısı çekirdeği	
3,342	-OH gerilmesi
2,916	Alifatik CH gerilmesi
1,729	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,590	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,499	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,370	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1,231	Aromatik CO- gerilmesi
1,030	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
897	Aromatik halka
Üzüm çekirdeği	
2,923	Alifatik CH gerilmesi
2,855	Alifatik CH gerilmesi
1,709	Aromatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,613	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,317	Alifatik CH ₂ deformasyonu
1,036	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
Kestane kabuğu	
3,324	-OH gerilmesi
2,926	Alifatik CH gerilmesi
1,608	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,433	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,228	Aromatik CO- gerilmesi
1,018	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi

Yüzey Fonksiyonel Grupların FTIR analiz yöntemi ile belirlenmesinden sonra, yüzey fonksiyonel grupların miktarları da Boehm analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Boehm [199], asidik yüzey oksitler olarak bilinen karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmiştir.

Tablo 4.8: Karbonizasyon Katı Ürünlerinin FTIR Analiz Spektrumuna Göre Tanımlanabilen Fonksiyonel Gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
Fındık kabuğu katı ürünü	
3,387	-OH gerilmesi
1,577	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,373	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1,137	Aromatik CO- gerilmesi
1,021	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
869	1 komşu H deformasyonu
794	2 komşu H deformasyonu
738	4 komşu H deformasyonu
Kayısı çekirdeği katı ürünü	
2,972	Alifatik CH gerilmesi
1,582	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,393	Alifatik CH ₃ deformasyonu
1,233	Aromatik CO- gerilmesi
1,112	Aromatik CO- gerilmesi
1,069	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
859	1 komşu H deformasyonu
791	2 komşu H deformasyonu
730	4 komşu H deformasyonu
Üzüm çekirdeği katı ürünü	
2,977	Alifatik CH gerilmesi
2,896	Alifatik CH gerilmesi
2,587	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,421	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,074	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
872	1 komşu H deformasyonu
Kestane kabuğu katı ürünü	
2,891	Alifatik CH gerilmesi
1,582	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,416	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,160	Aromatik CO- gerilmesi
872	1 komşu H deformasyonu
809	2 komşu H deformasyonu
725	4 komşu H deformasyonu

NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH ve NaOEt, karboksilik grupları nötralize etmektedir. Bazik yüzey oksit grupları ise HCl ile nötralize edilmektedir. Boehm analizi için umuneler, 0.1 N olarak hazırlanan çözeltiler içersinde 298 K'de 48 saat süreyle karıştırılmış ve

Tablo 4.9: Aktif Karbonların FTIR Analiz Spektrumuna Göre Tanımlanabilen Fonksiyonel Gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
Fındık kabuğu aktif karbonu	
1,560	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,149	Aromatik CO- gerilmesi
877	1 komşu H deformasyonu
814	2 komşu H deformasyonu
743	4 komşu H deformasyonu
Kayısı çekirdeği aktif karbonu	
2,982	Alifatik CH gerilmesi
2,891	Alifatik CH gerilmesi
1,570	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,158	Aromatik CO- gerilmesi
1,077	Alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesi
877	1 komşu H deformasyonu
811	2 komşu H deformasyonu
751	4 komşu H deformasyonu
Üzüm çekirdeği aktif karbonu	
3,392	-OH gerilmesi
2,972	Alifatik CH gerilmesi
2,901	Alifatik CH gerilmesi
1,577	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,165	Aromatik CO- gerilmesi
877	1 komşu H deformasyonu
846	2 komşu H deformasyonu
751	4 komşu H deformasyonu
Kestane kabuğu aktif karbonu	
3,372	-OH gerilmesi
2,977	Alifatik CH gerilmesi
1,696	Alifatik karbonil/karboksil C=O gerilmesi
1,567	Aromatik C=C halka gerilmesi
1,153	Aromatik CO- gerilmesi

daha sonra uygun çözelti ile titre edilerek içerdikleri grupların miktarları (meq/g olarak) tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir. Analiz sonuçları titrasyona dayalı olduğundan, renk dönüm noktalarının kullanılan reaktifin son birkaç damlasından önemli ölçüde etkilenmesi nedeniyle, birçok çalışmacı tarafından yeterli hassasiyetle sonuç vermediği düşünülmekle birlikte, fonksiyonel gruplardaki

değişim eğilimlerini ve bazı grupların mevcut olup olmadığını belirtmesi açısından sıklıkla uygulanmaktadır.

Tablo 4.10: Aktif Karbon, Karbonizasyon Katı Ürünü ve Orijinal Biyokütle Numunelerinin Boehm Analizi Sonuçları (meq/g)

Numune*	Bazik Gruplar	Karboksilik Gruplar	Laktonik Gruplar	Fenolik Gruplar	Toplam Asit Grupları
FAC	0.28	1.97	0.10	0.16	2.23
FC	0.80	0.34	0.11	0.15	0.60
FH	0.82	0.47	0.40	0.32	1.19
KAC	0.36	1.56	0.05	0.20	1.81
KC	0.76	0.10	0.29	0.19	0.58
KH	0.78	0.29	0.38	0.45	1.12
UAC	0.24	1.28	0.16	0.27	1.71
UC	1.08	0.23	0.28	0.17	0.68
UH	0.43	0.25	0.49	0.41	1.15
KEAC	0.35	0.45	0.39	0.29	1.13
KEC	0.74	0.22	0.30	0.10	0.62
KEH	0.41	0.39	0.40	0.31	1.10

*FAC:Fındık kabuğu aktif karbonu, FC:Fındık kabuğu katı ürünü,FH:Fındık kabuğu, KAC:Kayısı çekirdeği aktif karbonu, KC:Kayısı çekirdeği katı ürünü, KH:Kayısı çekirdeği, UAC:Üzüm çekirdeği aktif karbonu, UC:Üzüm çekirdeği katı ürünü, UH:Üzüm çekirdeği, KEAC:Kestane kabuğu aktif karbonu, KEC:Kestane kabuğu katı ürünü, KEH:Kestane kabuğu.

Orijinal biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucunda, asidik gruplar olarak adlandırılan karboksilik, laktonik ve fenolik gruplarda bir azalma görülmektedir. Orijinal biyokütle hammaddeleri aktive edildikten sonra ise karboksilik yüzey fonksiyonel gruplarında önemli oranda artış olurken, bazik gruplarda ise bir azalma

gözlenmektedir. En yüksek oranda karboksilik grubunu fındık kabuğu aktif karbonu içerirken, en düşük oranda karboksilik grubunu ise kestane kabuğu aktif karbonunun içerdiği belirlenmiştir. En yüksek oranda laktonik ve fenolik grupları kestane kabuğu aktif karbonu içerirken, en yüksek oranda bazik grubunu ise kayısı çekirdeği aktif karbonu içermektedir. Tablo 4.10'daki değerler, toplam asidik gruplar açısından karşılaştırıldığında, fındık kabuğu aktif karbonu en yüksek oranda toplam asidik grubunu içerirken, kestane kabuğu aktif karbonu en düşük oranda toplam asidik grubunu içermektedir.

Aktif karbonların yüzeyde adsorplama özelliğini belirlemek amacıyla, ASTM standardına [200] uygun olarak iyot sayıları belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir. İyot sayısı değeri 4.13 no'lu eşitlik kullanılarak bulunmuştur. Tablo 4.11'de görüldüğü gibi, en yüksek iyot sayısı değerine 785 mg/g ile kestane kabuğu aktif karbonu sahipken, en düşük iyot sayısı değeri 276 mg/g olarak fındık kabuğu aktif karbonu ile elde edilmiştir. Aktif karbon numuneleri için bulunan iyot sayısı değerleri, BET yüzey alanı değerlerine paralel bir değişim göstermiştir.

$$\frac{X}{M} = \frac{(N_2 * 12,693) - (DF * N_1 * 126.93 * S)}{M}$$

(4.13)

M=Aktif karbonun miktarı, (g),

S=Harcanan sodyum tiyosülfat, (ml),

N₁=Sodyum tiyosülfatın normalitesi, (N),

N₂=İyotun normalitesi, (N),

DF=Seyreltme faktörü.

Tablo 4.11: Aktif Karbonların İyot Sayıları

Numune	İyot Sayısı (mg/g)
Fındık kabuğu aktif karbonu	276
Kayısı çekirdeği aktif karbonu	400
Üzüm çekirdeği aktif karbonu	601
Kestane kabuğu aktif karbonu	785

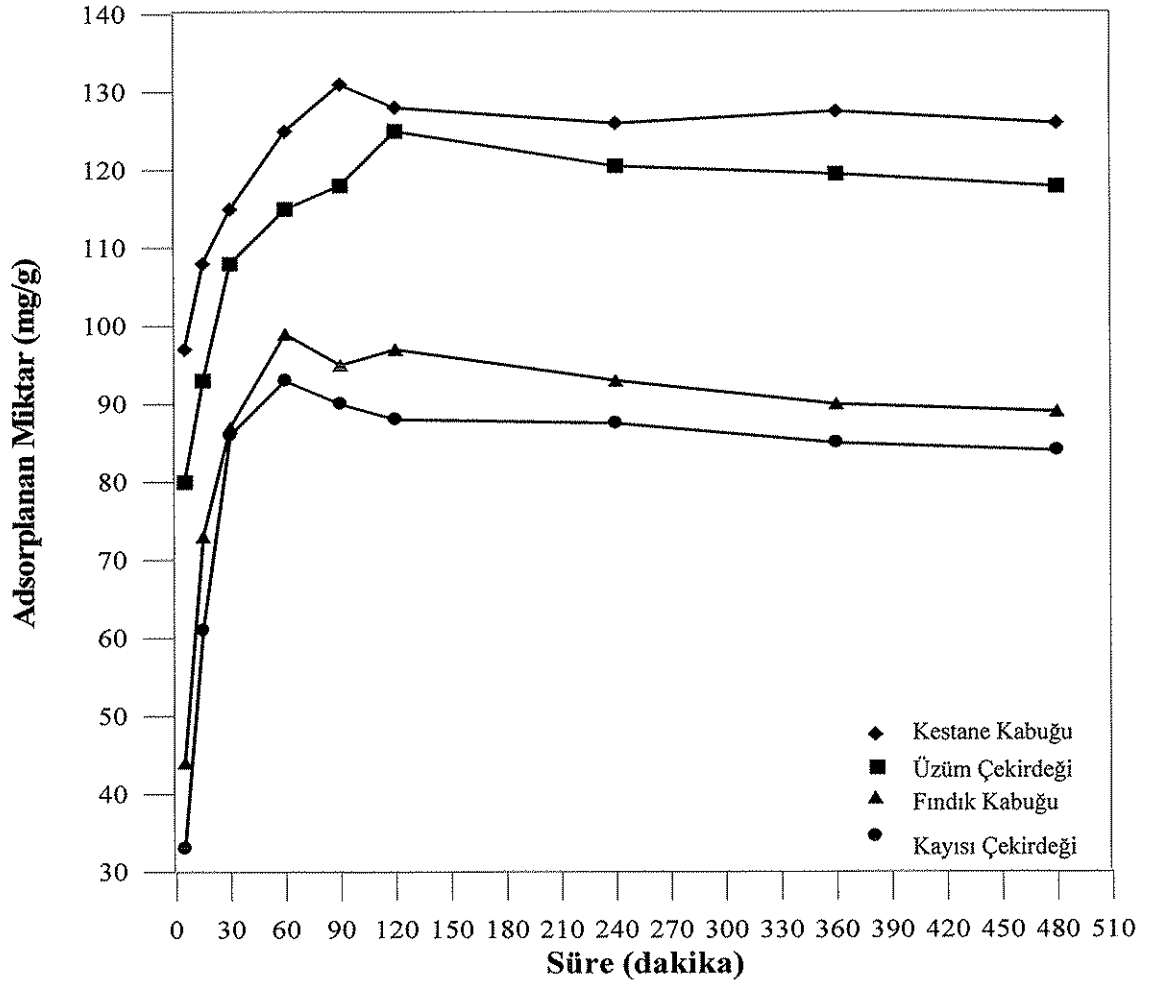
4.13.3 Aktif karbon numuneleri ile sıvı çözeltiden bakır iyonlarının adsorpsiyonu

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında; fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu aktif karbonlarının, sıvı çözeltideki bakır iyonlarını farklı koşullarda adsorplama özellikleri incelenmiştir.

Bakır, arsenik ve civa gibi zararlı ve zehirleyici bir madde olarak kabul edilmektedir [36]. Atom yarıçapı $0.92 \text{ \AA}$ olan bakır, +2 değerliğine sahip bir geçiş elementidir. Orta sertlikte bir metal olan bakır, kolayca dövülebilmekte ve tel haline getirilebilmektedir. Endüstriyel atıksulardaki bakırın kaynağı esas olarak, metal dekopaj (metallerde dairesel yada değişik şekillerde delik açmak için kullanılan testere) ve kaplama banyolarıdır. Bakır tuzu ve bakır katalizör kullanılan süreçlerin atıksularında bakır içerebilmektedir [201]. İnsan vücudu için belli oranlardan sonra bakır alımı tehlikeli olup kusma, mide bulantısı ve mide krampları gibi rahatsızlıklara ve özellikle karaciğer ile böbrek üzerinde hasar meydana getirerek ölüme neden olabilmektedir [202]. İçme suyundaki kabul edilebilir maksimum bakır konsantrasyonu $3,000 \mu\text{g/dm}^3$ 'den daha azdır [182].

4.13.3.1 Optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan stok çözelti, stokiometrik olarak belirlenen miktardaki bakır metali HNO_3 içersinde çözülerek, $1,000 \text{ mg/l}$ derişimde hazırlanmıştır. Optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla, hazırlanan bakır stok çözeltisi kullanılarak, her bir aktif karbon için 5 dak., 15 dak., 30 dak., 1 saat, 1.5 saat, 2 saat, 4 saat, 6 saat ve 8 saat süreyle adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve herbir aktif karbon numunesi için en yüksek adsorpsiyon miktarına karşı gelen değer, optimum adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, en yüksek adsorpsiyon değerine, fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları için 1 saat, kestane kabuğu aktif karbonu için 1.5 saat ve üzüm çekirdeği aktif karbonu için 2 saatte ulaşılmıştır.



Şekil 4.3: Aktif Karbonların Farklı Süreler İçin Bakır Adsorplama Kapasiteleri

4.13.3.2 Adsorpsiyon izotermelerinin türetilmesi

Aktif karbonlar için optimum adsorpsiyon süreleri belirlendikten sonra, çözelti pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, stok çözelti seyreltilerek derişimleri 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 750 ppm ve 1,000 ppm olan bakır çözeltileri, pH değerleri 2 ve 5 olacak şekilde hazırlanmış ve 298 K ile 308 K’de adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deney verileri, Freundlich ve Langmuir izotermeleri türetilerek değerlendirilmiştir. Bu amaçla Bölüm 4.9’da verilen 4.2 ve 4.4 no’lu eşitlikler kullanılmıştır.

4.2 no’lu Freundlich izoterm eşitliği kullanılarak, adsorpsiyon deneyleri sonucunda bulunan adsorplanan madde miktarlarının (q_e) logaritmaları alınarak y eksenine ve

bakır derişim değerlerinin (C_e) logaritmaları alınarak x eksenine yerleştirilerek izoterm grafikleri çizilmiştir.

$\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilecek eğrinin eğimi $1/n$ değerini, ordinatı kestiği nokta olan kayım değeride $\log k_f$ değerini vermekte ve buradan k_f ve n değerleri hesaplanmaktadır. Çizilen doğrular için R^2 değerleri hesaplanmış ve tüm aktif karbonlar için okunan adsorpsiyon değerlerinin (q_e) derişimle (C_e) lineer bir derişim gösterdiği belirlenmiştir.

4.4 no'lu Langmuir izoterm eşitliği kullanılarak, adsorpsiyon deneyleri sonucunda bulunan adsorplanan madde miktarlarının (q_e) tersi alınarak y eksenine ve bakır derişim değerlerinin (C_e) tersi alınarak x eksenine yerleştirilerek izoterm grafikleri çizilmiştir. $1/q_e$ ile $1/C_e$ arasında çizilen grafiğin ordinatı kestiği nokta $1/Q_0$ değerini verir. Grafiğin eğimi $1/Q_0b$ değerini vereceğinden, elde edilen Q_0 değeri kullanılarak b değeri hesaplanmaktadır.

Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu aktif karbonları ile farklı koşullarda gerçekleştirilen, bakır adsorpsiyonu deney sonuçlarına göre çizilen Freundlich ve Langmuir izotermeleri Ek G'de verilmiş ve bu grafiklerden hesaplanan, Freundlich ve Langmuir izoterm katsayıları ile R^2 değerleri Tablo 4.12-4.15'te sunulmuştur.

Tablo 4.12: Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Freundlich ve Langmuir Katsayıları

Fındık Kabuğu		Freundlich Katsayıları			Langmuir Katsayıları		
Aktif Karbonu		k_f	n	R^2	Q_0	$b(10^{-4})$	R^2
T=298 K	pH=2	0.013	0.85	92.28	17.36	2.07	91.27
	pH=5	0.037	0.89	92.55	66.22	9.68	94.97
T=308 K	pH=2	0.023	0.84	95.33	68.96	7.14	90.61
	pH=5	0.039	0.93	96.87	70.92	7.44	96.56

* $k_f=(\text{mg/g})/(\text{mg/l})^{1/n}$; $Q_0=\text{mg/g}$; $b=1/\text{mg}$

Tablo 4.13: Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonun Freundlich ve Langmuir Katsayıları

Kayısı Çekirdeği		Freundlich Katsayıları			Langmuir Katsayıları		
Aktif Karbonu		k_f	n	R^2	Q_0	$b(10^{-4})$	R^2
T=298 K	pH=2	0.017	0.80	96.58	47.62	10.80	89.35
	pH=5	0.032	0.71	93.30	25.77	2.52	84.29
T=308 K	pH=2	0.018	0.81	92.12	23.64	2.45	92.38
	pH=5	0.053	0.94	95.99	48.01	16.35	97.63

Tablo 4.14: Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonun Freundlich ve Langmuir Katsayıları

Üzüm Çekirdeği		Freundlich Katsayıları			Langmuir Katsayıları		
Aktif Karbonu		k_f	n	R^2	Q_0	$b(10^{-4})$	R^2
T=298 K	pH=2	0.19	1.09	94.50	31.84	0.70	80.62
	pH=5	0.42	1.31	95.29	32.15	9.05	86.18
T=308 K	pH=2	0.20	1.04	94.29	47.61	5.21	80.89
	pH=5	0.60	1.19	96.13	48.78	12.05	84.48

Tablo 4.15: Kestane Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Freundlich ve Langmuir Katsayıları

Kestane Kabuğu		Freundlich Katsayıları			Langmuir Katsayıları		
Aktif Karbonu		k_f	n	R^2	Q_0	$b(10^{-4})$	R^2
T=298 K	pH=2	0.06	1.02	97.08	38.76	1.99	98.27
	pH=5	0.55	1.22	96.85	98.04	3.74	97.02
T=308 K	pH=2	0.52	1.33	97.64	59.88	4.38	91.34
	pH=5	0.61	1.19	96.15	100.00	4.30	93.94

4.13.3.3 Adsorpsiyon izoterm sonuçlarının değerlendirilmesi

Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğundan üretilen aktif karbonlar ile sıvı çözeltideki bakır iyonların adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verileri temsil eden izotermelerin R^2 değerleri incelendiğinde (Tablo 4.12-Tablo 4.15); adsorpsiyon sürecinin hem Langmuir hemde Freundlich izotermine uyduğu; ancak, Freundlich izotermiyle daha fazla uygunluk gösterdiği görülmektedir. Literatürde de Langmuir ve Freundlich izotermiyle uygunluk gösteren bakır adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur [182, 189].

Freundlich izoterm denkleminde hesaplanan k_f katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyon kapasitelerinin büyükten küçüğe doğru sırasıyla; kestane kabuğu, üzüm çekirdeği, kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu aktif karbonları şeklinde değiştiği gözlenmiştir. Ulaşılan en yüksek k_f değeri $[(\text{mg/g})/(\text{mg/l})^{1/n}]$ kestane kabuğu aktif karbonu için 0.61, üzüm çekirdeği aktif karbonu için 0.60 olup, kayısı çekirdeği aktif karbonu için 0.053 ve fındık kabuğu aktif karbonu için ise 0.039 olarak hesaplanmıştır. Diğer aktif karbon numuneleriyle karşılaştırıldığında (Tablo 4.12-Tablo 4.15), kestane kabuğu aktif karbonuyla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

Aktif karbonların BET yüzey alanları ve gözenek hacmi değerleri gözönüne alındığında, en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olan kestane kabuğu aktif karbonunun, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri, yüzey alanları ve gözenek hacmi değerleriyle tamamen uygunluk göstermiş ve büyükten küçüğe doğru; kestane kabuğu, üzüm çekirdeği, kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu aktif karbonu şeklinde sıralanmıştır. Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşen bir süreç olduğundan, adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanı ile orantılı olduğu ve adsorbanın tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olmasının adsorpsiyonu artırdığı bilinmektedir [181].

Bakır adsorpsiyonunda kullanılacak adsorbanların genel olarak asidik fonksiyonel gruplara sahip olması tercih edilen bir özelliktir [187]. Boehm titrasyonu sonuçlarına göre, çalışmada kullanılan tüm aktif karbonların asidik gruplar içerdiği ve asidik yüzey gruplarının miktarları arasında çok büyük bir fark görülmemesine karşın,

asidik grupların miktarı büyükten küçüğe doğru; fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu aktif karbonları şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralama ile adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması birbirinin tersi olmuştur. Bu nedenle, yüzey fonksiyonel gruplarının adsorpsiyon kapasitesine olan etkisinin fiziksel özelliklerin etkisinden çok daha az olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.12-Tablo 4.15 sonuçları incelendiğinde, genel olarak pH değeri yükseldiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmekte ve bu etki en fazla kestane kabuğu aktif karbonuyla yapılan deneylerde gözlenmektedir. pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin artmasının nedeni, yüzey merkezlerinde bulunan proton (H^+) ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarışın azalmasıdır [179, 180].

Adsorpsiyon sıcaklığının 298 K'den 308 K'e yükseltilmesi tüm aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Bunun nedeni, sıcaklık artışıyla elverişli aktif yüzey yüklerinde artışın olmasıdır. Ancak her adsorban için belli bir sıcaklık sınır değeri bulunmakta ve bu değer aşıldığında, sıcaklık artışı aglomerasyon oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca belli bir sıcaklık değerinden sonra, desorpsiyon önem kazanabilmekte ve adsorpsiyonu düşürmektedir [203].

Karbonizasyon, aktivasyon ve adsorpsiyon süreçlerinin mikroyapı üzerine olan etkilerini görmek amacıyla; fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu hammaddelerinin, bu hammaddelerin karbonizasyonları sonucu elde edilen katı ürünler ile aktivasyonları sonucu elde edilen aktif karbonların ve bakır adsorpsiyonu sonrasındaki aktif karbonlarının SEM mikroyapı görüntüleri, JEOL model JSM-T330 cihazı kullanılarak incelenmiş ve seçilen mikroyapı görüntüleri Ek H'de sunulmuştur.

Tanecik boyutu 1-1.4 mm olan fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği hammaddelerinin mikroyapı görüntüleri Şekil H1 ve Şekil H5'te, ortalama tanecik boyutuna sahip kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği hammaddelerinin mikroyapı görüntüleri ise Şekil H9 ve Şekil H13'te verilmiştir. Bu hammaddelerin azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'de gerçekleştirilen karbonizasyonları ile elde edilen katı ürünlerinin mikroyapı görüntüleri ise sırasıyla, Şekil H2, Şekil H6, Şekil H10 ve Şekil H14'te verilmiştir. Biyokütle hammaddelerinin karbonizasyonu ile elde edilen

katı ürünlerinin hammaddelere oranla daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu mikroyapı görüntülerinden açıkça görülmektedir. Tanecik boyutu 1-1.4 mm olan fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği hammaddelerine fiziksel harmanlanma yöntemiyle $ZnCl_2$ ilave edildikten sonra azot atmosferinde, 20 K/dak. ısıtma hızıyla 823 K sıcaklıkta aktivasyonlarıyla elde edilen aktif karbonlarının mikroyapı görüntüleri Şekil H3 ve Şekil H7’de ve aynı aktivasyon koşullarında ortalama tanecik boyutuna sahip kestane kabuğu ve üzüm çekirdeği hammaddeleri ile elde edilen aktif karbonların mikroyapı görüntüleri ise Şekil H11 ve Şekil H15’te verilmiştir. Üretilen aktif karbonların mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, aktive edici olarak kullanılan $ZnCl_2$ ’nin etkisi sonucu oluşan gözenek yapısının, karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürünlere kıyasla çok farklı olduğu ve gözenekliliğin daha da arttığı görülmektedir. Aktif karbonların $T=308$ K, $pH=5$, ve $C_0=750$ ppm’de gerçekleştirilen bakır adsorpsiyonu sonrası mikroyapı görüntüleri (Şekil H4, Şekil H8, Şekil H12 ve Şekil H16) incelendiğinde ise, adsorplanan bakır iyonlarının aktif karbon yüzeyinde tutunduğu ve amaçlanan adsorplama işleminin başarıyla gerçekleşmiş olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu gibi atık potansiyeli yüksek bitkisel biyokütle kaynaklarının iki farklı sistemde gerçekleştirilen karbonizasyonu için karbonizasyon koşullarının katı ürün verimine etkisinin incelendiği, karbonizasyon kinetik parametrelerinin hesaplandığı; ayrıca, biyokütle numuneleri ile bunların karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürünlerin yakıt ve adsorban olarak kullanımına yönelik incelemelerin yapıldığı bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Jenkner tipi karbonizasyon retortunda gerçekleştirilen karbonizasyon deneylerinde, tüm biyokütle numuneleri için, karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürün veriminin artan karbonizasyon sıcaklığıyla azaldığı görülmüştür.
2. Tüm biyokütle numuneleri için, azot atmosferinde gerçekleştirilen karbonizasyon sonucunda elde edilen katı ürün verim değerlerinin, statik atmosferde elde edilen değerlere göre daha düşük olduğu ve artan azot gazı debisi ile azaldığı görülmüştür.
3. Biyokütle numunelerinin tanecik boyutlarının artmasıyla birlikte karbonizasyon katı ürün verim değerlerinin de arttığı; ancak ısıtma hızının artmasıyla katı ürün verimlerinin azaldığı belirlenmiştir.
4. Çalışmada kullanılan biyokütle numunelerinin aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonları sonucu elde edilen katı ürün verimleri karşılaştırıldığında; numune özelliklerinin etkisi görülmüştür. En düşük katı ürün verimi değerleri, en düşük lignin ile kül içeriğine sahip olan kayısı çekirdeğinin karbonizasyonu sonucunda elde edilmiştir. En yüksek sabit karbon ve en düşük uçucu madde içeriğine sahip olan kestane kabuğu numunesinin karbonizasyonu sonucunda ise en yüksek katı ürün verimi elde edilmiştir.

5. Kayısı çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (ısıtma hızı, tanecik boyutu ve gaz atmosferi) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayısı 0.930 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_I (ısıtma hızı) parametresinin, katı ürün verimini en çok etkilediği bulunmuştur. Isıtma hızının etkisinden sonra sırasıyla, azot gazı debisi, tanecik boyutu, ısıtma hızının tanecik boyutu ve azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_I.X_P.X_N$) ve ısıtma hızının tanecik boyutu ile etkileşiminin ($X_I.X_P$) katı ürün verimini etkileyen parametreler olduğu belirlenmiştir.
6. Fındık kabuğunun farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (sıcaklık, ısıtma hızı ve tanecik boyutu) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayısı 0.953 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) parametresinin, katı ürün verimini en çok etkilediği bulunmuştur. Sıcaklığın etkisinden sonra sırasıyla, tanecik boyutu, ısıtma hızı, sıcaklığın ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_T.X_I$), tanecik boyutunun ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_I.X_P$) ve sıcaklığın ısıtma hızı ve tanecik boyutu ile etkileşimi ($X_T.X_I.X_P$) katı ürün verimini etkileyen parametreler olarak belirlenmiştir.
7. Üzüm çekirdeğinin farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (sıcaklık, ısıtma hızı ve gaz atmosferi) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayısı 0.916 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_T (sıcaklık) parametresinin, katı ürün verimini en çok etkilediği bulunmuştur. Sıcaklığın etkisinden sonra sırasıyla, azot gazı debisi, sıcaklığın azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_T.X_N$), sıcaklığın azot gazı debisi ve ısıtma hızı ile beraber etkileşimi ($X_T.X_N.X_I$), azot gazı debisinin ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_N.X_I$) ve ısıtma hızı katı ürün verimini etkileyen parametreler olarak belirlenmiştir.
8. Kestane kabuğunun farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimleriyle karbonizasyon koşulları (sıcaklık, ısıtma hızı ve gaz atmosferi) arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda korelasyon katsayısı 0.947 olan ampirik eşitlik elde edilmiş ve eşitlikteki en büyük katsayıya

sahip olan X_T (sıcaklık) parametresinin, katı ürün verimini en çok etkilediği bulunmuştur. Sıcaklığın etkisinden sonra sırasıyla azot gazı debisi, sıcaklığın azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_T.X_N$), sıcaklığın ısıtma hızı ve azot gazı debisi ile etkileşimi ($X_T.X_N.X_I$) ve sıcaklığın ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_T.X_I$) katı ürün verimini etkileyen parametreler olarak belirlenmiştir.

9. Biyokütle numunelerinin katı ürün verimlerinin karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değişimini ifade eden ampirik eşitlikler incelendiğinde; sıcaklık, ısıtma hızı ve azot gazı debisindeki artışın katı ürün verimini negatif yönde etkilediği, buna karşılık tanecik boyutundaki artışın pozitif yönde etkilediği görülmüştür.
10. Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürünlerin ısı değerleri orijinal biyokütle numunelerine göre artış göstermiştir. Kayısı çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürünün en yüksek ısı değere sahip olduğu bulunmuştur.
11. Biyokütle numuneleri ile bu numunelerin karbonizasyon katı ürünlerinin kısa analiz sonuçları karşılaştırıldığında; karbonizasyon işlemi sonrasında uçucu madde miktarında azalma, sabit karbon ve kül miktarında artış gözlenmiştir.
12. Gözenekliliğin fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği katı ürünleri için 0.05-0.62 ml/ml aralığında, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu katı ürünleri için ise 0.12-0.46 ml/ml arasında değiştiği belirlenmiştir. Ortalama gözenek yarıçapı değerlerinin fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği katı ürünleri için 0.166-5.46E+02 nm aralığında, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu katı ürünleri için ise 0.398-6.99 E+02 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.
13. Kayısı çekirdeği katı ürünlerinin fındık kabuğu katı ürünlerine kıyasla daha yüksek yoğunluğa; üzüm çekirdeği katı ürünlerinin ise kestane kabuğu katı ürünlerine göre daha yüksek yoğunluğa sahip oldukları görülmektedir. Kestane kabuğundan elde edilen katı ürünlerin en düşük yoğunluğa, en yüksek gözeneklilik ve gözenek hacmi değerlerine sahip numuneler olduğu belirlenmiştir.
14. Biyokütle numunelerinin genel olarak, 20 K/dak. ısıtma hızı ile 823 K'de gerçekleştirilen karbonizasyonları sonucunda elde edilen katı ürünlerin,

gözenekliliklerinin diğer koşullarda elde edilen katı ürünlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

15. Karbonizasyon sonucunda elde edilen katı ürünlerin sahip oldukları özelliklere bakılarak, yakıt olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.
16. Tüm biyokütle numuneleri için en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşul; sıcaklığın 823 K, ısıtma hızının 20 K/dak. ve azot gazı debisinin 1,000 ml/dak. olduğu koşul olarak belirlenmiştir. Kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu numuneleri için 0.250-0.355 mm tanecik boyutunda daha yüksek verimde sıvı ürün elde edilmiştir. En yüksek toplam sıvı ürün verimi değerleri; kayısı çekirdeği için %35.82, fındık kabuğu için % 41.95, üzüm çekirdeği için % 49.12 ve kestane kabuğu için % 36.11 olarak bulunmuştur.
17. Sıvı ürünlerin ısı değerlerinin orijinal biyokütle numunelerine göre arttığı görülmüştür. En yüksek ısı değere sahip olan ürünün 29.76 MJ/kg değerine sahip üzüm çekirdeği sıvı ürünü olduğu bulunmuştur.
18. Kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu sıvı ürünlerinin karbon dağılımının C_5 - C_{19} arasında değiştiği ve ağırlıklı olarak C_5 - C_6 içerdikleri ancak fındık kabuğu sıvı ürününün kayısı çekirdeği sıvı ürününden farklı olarak C_{17} - C_{19} karbon zincirinde ağırlıklı olarak içerdiği belirlenmiştir.
19. Üzüm çekirdeği sıvı ürününün karbon dağılımı C_7 - C_{30} arasında değişirken, kestane kabuğu sıvı ürününün karbon dağılımı ise C_5 - C_{28} arasında değişmiştir. Üzüm çekirdeği sıvı ürünü ağırlıklı olarak C_{19} - C_{30} , kestane kabuğu sıvı ürünü ağırlıklı olarak C_{11} - C_{16} karbon zincirlerini içermektedir.
20. Kayısı çekirdeği sıvı ürününün % 37.75 oranında asfalteneri, % 62.25 oranında ise n-pentanda çözünen bileşenleri içerdiği ve sıvı ürünün n-pentanda çözünen fraksiyonunun yapısında eluat verimlerine bağlı olarak %15.60 oranında parafinik, %41.50 oranında aromatik ve %42.90 oranında ise polar bileşikler içerdiği saptanmıştır. Kestane kabuğunun %40.53 değeri ile en fazla oranda asfalteneri, üzüm çekirdeğinin ise %71.50 değeri ile en fazla oranda n-pentanda çözünen fraksiyonları içerdiği belirlenmiştir.

21. Sıvı ürünlerin aromatik ve alifatik fonksiyonel gruplar ağırlıklı olmak üzere, benzer gruplar içerdiği ve fonksiyonel grupların dağılımının $702-2,932\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında olduğu belirlenmiştir.
22. Sıvı ürünlerin pH değerleri 1.85-3.23 aralığında değiştiği ve hepsinin asidik karakterde olduğu belirlenmiştir.
23. Biyokütle numunelerinin karbonizasyon sonucu elde edilen sıvı ürünlerin biyoyakıt adayı olabileceği gibi, çeşitli kimyasalların eldesinde endüstriyel hammadde olarak da kullanılabileceği belirlenmiştir.
24. Biyokütle numunelerinin karbonizasyon TGA eğrilerinin hepsinde eğimleri farklı olan üç ağırlık kayıp bölgesinin olduğu görülmüştür. Birinci ağırlık kayıp bölgesinin nem çıkışına, ikinci ağırlık kayıp bölgesinin hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunmasına, üçüncü ağırlık kayıp bölgesinin ise ligninin ısıl bozunmasına karşılık geldiği belirlenmiştir.
25. Biyokütle numunelerinin karbonizasyon tepkimesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı (A) değerlerinin numune özelliklerine, kullanılan hesaplama yöntemine ve karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.
26. Biyokütle numunelerinin hemiselüloz ve selüloz ile lignin bileşenlerinin farklı koşullardaki karbonizasyonuna ait deneysel verileri temsil eden uygun kinetik modellerin numune özellikleri ile kullanılan hesaplama yöntemine bağlı olarak değişmediği; hemiselüloz ve selülozun bileşeninin karbonizasyonu için $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$, lignin bileşeninin karbonizasyonu için ise $f(\alpha)=0.5.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ model denklemleri ile temsil edilmektedir.
27. Numunelerin hemiselüloz+selüloz bileşenlerinin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “Log A” kinetik parametrelerinin farklı karbonizasyon atmosferlerindeki değerleri incelendiğinde; statik gaz atmosferi için azot gazı atmosferine kıyasla daha büyük “E” değerleri elde edildiği; “Log A” değerlerinin de “E” değerlerine paralel olarak arttığı görülmektedir. Numunelerin lignin bileşeninin karbonizasyonu için hesaplanan “E” değerlerinin ise karbonizasyon atmosferinden çok etkilenmediği belirlenmiştir.

28. Numunelerin hemiselüloz+selüloz bileşenlerinin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “logA”nın farklı ısıtma hızlarındaki değerleri incelendiğinde; düşük ısıtma hızı için (5 K/dak.) daha büyük “E” değerleri elde edildiği; “Log A” değerlerinin de “E” değerlerine paralel olarak arttığı görülmüştür. Numunelerin lignin bileşeninin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “Log A”nın farklı ısıtma hızlarındaki değerleri incelendiğinde; hemiselüloz+selüloz bozunma bölgesinde olduğu gibi, düşük ısıtma hızı için daha büyük “E” değerleri elde edildiği; “Log A” değerlerinin de “E” değerlerine paralel olarak arttığı görülmüştür.
29. Numunelerin hemiselüloz+selüloz bileşenlerinin karbonizasyonu için hesaplanan “E” ve “Log A” değerlerinin numunelerin farklı tanecik boyutları için değişimi incelendiğinde; büyük tanecik boyutu için daha büyük “E” değerleri elde edildiği; “Log A” değerlerinin de “E” değerlerine paralel olarak arttığı görülmüştür. Numunelerin lignin bileşeninin karbonizasyonu için hesaplanan “E” değerleri incelendiğinde ise; kestane kabuğu numunesi dışında tüm biyokütle numuneleri için tanecik boyutlarının artmasıyla “E” değerleri ve ona paralel olarak “Log A” değerleri artış göstermiştir.
30. Biyokütle numunelerinin, aynı koşullarda gerçekleştirilen karbonizasyonları sonucu elde edilen kinetik parametrelerin, numune özelliklerine bağlı olarak değişimlerinin çok belirgin olmadığı görülmüştür. Ancak, numunelerin sahip olduğu yoğunluk, sertlik, yüzey alanı ve tanecik şekli (granül veya yassı) gibi fiziksel özellikleri karbonizasyon kinetik parametrelerini etkilemiş ve hesaplanan “E” ve “Log A” değerlerinde bazı farklılıklar meydana gelmiştir.
31. Biyokütle numunelerinin karbonizasyonuna ait kinetik parametreler seçilen karbonizasyon koşullarına, kullanılan hesaplama yöntemine ve numune özelliklerine bağlı olarak değişmiştir.
32. Biyokütle numunelerinin hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin karbonizasyon tepkimeleri için hesaplanan “E” ve “Log A” değerleri lignin bileşeninin ısıl bozunma tepkimesi için hesaplanan değerlerden daha yüksek bulunmuştur.
33. Fındık kabuğunun aktivasyonu sonrasında elde edilen aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı değerleri 0.36 m²/g ile 1032.95 m²/g arasında değişmiştir.

0.250-0.355 mm tanecik boyutuna sahip fındık kabuğuna fiziksel harmanlama yöntemiyle 1/1 oranında $ZnCl_2$ ilavesi sonrasında, azot atmosferinde, 823 K sıcaklık ve 20 K/dak. ısıtma hızında aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon numunesinin en yüksek yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur.

34. Aktivasyon deneylerinde, aktive edici madde olarak $ZnCl_2$ ilavesinin, üretilen aktif karbonların yüzey alanını önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür.
35. Aktif karbonların gözeneklilik, BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerleri, biyokütle numuneleri ile bu numunelerin karbonizasyon katı ürünlerine kıyasla daha büyük; buna karşılık ortalama gözenek yarıçapları daha küçük olarak ölçülmüştür. Kestane kabuğu aktif karbon numunesinin en yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı değerine sahip olduğu; bu numuneyi üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbon, kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ve fındık kabuğundan üretilen aktif karbon numunelerinin izlediği görülmektedir. Aktif karbonların toplam gözenek hacimlerinin 0.3497 ml/g ile 0.5670 ml/g aralığında, yüzey alanı değerlerinin ise 646.80 m²/g ile 1,318.79 m²/g aralığında değiştiği belirlenmiştir.
36. Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğundan üretilen aktif karbon numuneleri içinde en yüksek mikro gözenek hacim değerine 1.065 m³/g olarak kestane kabuğu aktif karbonu ile ulaşılmıştır. Aktif karbonların mikro gözenek alanı yüzdeleri büyükten küçüğe doğru; kestane kabuğu aktif karbonu, kayısı çekirdeği aktif karbonu, fındık kabuğu aktif karbonu ve üzüm çekirdeği aktif karbonu şeklinde sıralanmıştır.
37. Biyokütle numunelerinin, bu numunelerin karbonizasyon katı ürünlerinin ve aktif karbon numunelerinin kendi içersinde genel olarak benzer kimyasal grupları içerdiği, ancak, biyokütle numunelerinin esas olarak aromatik ve alifatik fonksiyonel gruplardan oluştuğu, buna karşılık ısıtma işlem görmüş karbonizasyon katı ürün numunelerinde aromatik grupların çoğunun deformasyona uğradığı belirlenmiştir. Ayrıca, fındık kabuğu aktif karbonunun hiç alifatik yapı içermediği, kestane kabuğu aktif karbonunun diğer aktif karbonlarla kıyaslandığında, az miktarda aromatik yapı içerdiği belirlenmiştir.

38. Biyokütle numunelerinin karbonizasyonu sonucunda, asidik gruplar olarak adlandırılan karboksilik, laktonik ve fenolik gruplarda bir azalma meydana gelmiştir. Biyokütle hammaddeleri aktive edildikten sonra ise karboksilik yüzey fonksiyonel gruplarında önemli oranda artış olurken, bazik gruplarda ise bir azalma gözlenmiştir. En yüksek oranda karboksilik grubunu fındık kabuğu aktif karbonu içerirken, en düşük oranda karboksilik grubunu ise kestane kabuğu aktif karbonunun içerdiği belirlenmiştir. En yüksek oranda laktonik ve fenolik grupları kestane kabuğu aktif karbonu içerirken, en yüksek oranda bazik grubunu ise kayısı çekirdeği aktif karbonu içermektedir.
39. En yüksek iyot sayısı değerine 785 mg/g ile kestane kabuğu aktif karbonu sahipken, en düşük iyot sayısı değeri 276 mg/g olarak fındık kabuğu aktif karbonu ile elde edilmiştir. Aktif karbon numuneleri için bulunan iyot sayısı değerleri, BET yüzey alanı değerlerine paralel olarak artarak beklenen sonucu vermiştir.
40. Optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine, fındık kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları için 1 saat, kestane kabuğu aktif karbonu için 1.5 saat ve üzüm çekirdeği aktif karbonu için 2 saatte ulaşılmıştır.
41. Aktif karbonlar için optimum adsorpsiyon süreleri belirlendikten sonra, çözelti pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, stok çözelti seyreltilerek derişimleri 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 750 ppm ve 1,000 ppm olan bakır çözeltileri, pH değerleri 2 ve 5 olacak şekilde hazırlanmış ve 298 K ile 308 K'de adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir.
42. Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğundan üretilen aktif karbonlar ile sıvı çözeltideki bakır iyonların adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verileri temsil eden izotermilerin R^2 değerleri incelendiğinde; adsorpsiyon sürecinin hem Langmuir hemde Freundlich izotermine uyduğu; ancak, Freundlich izotermiyle daha fazla uygunluk gösterdiği görülmüştür.
43. Freundlich izoterm denkleminde hesaplanan k_f katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyon kapasitelerinin büyükten küçüğe doğru sırasıyla; kestane kabuğu,

üzüm çekirdeği, kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu aktif karbonları şeklinde değiştiği gözlenmiştir. Ulaşılan en yüksek k_f değeri kestane kabuğu aktif karbonu için 0.61, üzüm çekirdeği aktif karbonu için 0.60 olup, kayısı çekirdeği aktif karbonu için 0.053 ve fındık kabuğu aktif karbonu için ise 0.039 olarak hesaplanmıştır.

44. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri, yüzey alanları ve gözenek hacmi değerleriyle tamamen uygunluk göstermiş ve büyükten küçüğe doğru; kestane kabuğu, üzüm çekirdeği, kayısı çekirdeği ve fındık kabuğu aktif karbonu şeklinde sıralanmıştır.
45. Boehm titrasyonu sonuçlarına göre, çalışmada kullanılan tüm aktif karbonların asidik gruplar içerdiği ve asidik yüzey gruplarının miktarları arasında çok büyük bir fark görülmemesine karşın, asidik grupların miktarı büyükten küçüğe doğru; fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu aktif karbonları şeklinde sıralanmıştır. Bu sıralama ile adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması birbirinin tersi olmuştur. Bu nedenle, yüzey fonksiyonel gruplarının adsorpsiyon kapasitesine olan etkisinin fiziksel özelliklerin etkisinden çok daha az olduğu sonucuna varılmıştır.
46. pH değeri yükseldiğinde, yüzey merkezlerinde bulunan proton (H^+) ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarışın azalması sonucu adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüş ve bu etki en fazla kestane kabuğu aktif karbonuyla yapılan deneylerde gözlenmiştir.
47. Adsorpsiyon sıcaklığının 298 K'den 308 K'e yükseltilmesi elverişli aktif yüzey yüklerinde artış meydana getirmiş ve tüm aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.
48. SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, biyokütle hammaddelerinin karbonizasyonu ile elde edilen katı ürünlerinin, hammaddelere oranla daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.
49. Aktivasyon sonrasında elde edilen aktif karbonların mikroyapıları incelendiğinde, aktive edici maddenin etkisiyle, hammaddelerin gözeneklerinin

açıldığı ve hammadde ile karbonizasyon sonrası katı ürünlere kıyasla daha gözenekli yapıların oluştuğu görülmüştür.

50. Aktif karbonların adsorpsiyon sonrası mikroyapıları incelendiğinde ise, adsorplanmak istenen bakırın aktif karbon yüzeyinde tutunduğu ve dolayısıyla amaçlanan adsorplama işleminin gerçekleşmiş olduğu görülmüştür.

5.2 Öneriler

1. Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği retort sisteminin, sıvı ürün eldesi açısından çok elverişli olmayışı ve elde edilen sıvı ürünün çok az miktarda olup, sistemden toplanması sırasında fazlaca kayba uğraması nedeniyle, sıvı ürünün karakterizasyonu sınırlı ölçüde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen analizlere ilave olarak ürünlerin yapılarındaki önemli kimyasalların veya fraksiyonların ayrılarak tanımlanması ve değerlendirilebilme seçeneklerinin buna göre belirlenmesi gereklidir.
2. Numune miktarı, sürükleyici gaz cinsi ve reaktörün geometrik şeklinin, karbonizasyon sürecine ve kinetik parametrelerine etkileri incelenebilir.
3. Aktif karbon üretimi için gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işleminde $ZnCl_2$ dışında diğer aktive edici kimyasallar kullanılabilir ve farklı aktivasyon koşulları denenerek elde edilen aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılabilir.
4. Elde edilen aktif karbonların farklı ağır metalleri ve organik maddeleri adsorplama özellikleri, farklı koşulların adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırılabilir.
5. Aktivasyon ve adsorpsiyon süreçlerine parametrelerin etkileri faktoriyel tasarım uygulanarak, istatistiksel olarak incelenebilir.
6. Çalışmada dört farklı biyokütle numunesi kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ülkemiz biyokütle kaynakları açısından çok çeşitlilik gösterdiğinden dolayı, özellikle mevcut diğer biyokütle kaynaklarının karbonizasyonu ve karbonizasyon kinetiği incelenebilir, fosil yakıtlara alternatif biyoyakıt adayları veya değişik amaçlarla kullanılabilecek biyokütle kaynaklı aktif karbonlar üretilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Enerji Raporu, 2006. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Ankara.
- [2] Şen, Z., 2002. Temiz Enerji ve Kaynakları, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- [3] Klass, D.L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, London.
- [4] Türe, S., 2001. Biyokütle Enerjisi, Tübitak Matbaası, Ankara.
- [5] Shafizadeh, F., 1982. Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **3**, 283-305.
- [6] Demirbaş, A., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, **42**, 1357-1378.
- [7] White, L.P. and Plaskett, L.G., 1981. Biomass as Fuel, Academic Press, London.
- [8] Çağlar, A., 2004. Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi, *Kastamonu Eğitim Dergisi*, **12** (2), 385-392.
- [9] Russel, E.W., 1977. The Role of Organic Matter in Soil Fertility, Agricultural Efficiency, The Royal Society, London.
- [10] Ader, G. and Buck, F.R., 1979. Organic Wastes as an Energy Source, Study for Energy Technology Support Unit, Harwell, UK.
- [11] Robertson, A.M., 1977. Farm Wastes Handbook Scottish Farm Buildings, Investigation Unit.
- [12] Ültanır, M.Ö., 1996. Türkiye'nin biyokütle enerji stratejisi ne olmalıdır?, *Bilim ve Teknik*, s.342.

- [13] **Steward, D.J.**, 1978. Energy Biogas Production from Crops at Interway Energy Farm, New Zealand Ministry of Agriculture and Fishers.
- [14] **Szego, G.C. and Kemp, C.C.**, 1973. Energy forests and fuel plantations, *Chemtech*, 3(5), 275-284.
- [15] **Saraçoğlu, N.**, Yenilenebilir çevre dostu enerji kaynağı: enerji ormancılığı, <http://dergi.emo.org.tr/altindex.php>, 10/08/2005.
- [16] **Greco, J.R.**, 1977. Energy Recovery from Municipal Wastes, Fuels and Energy from Renewable Resources, Academic Press, New York.
- [17] **Deglise, X. and Magne, P.**, 1987. Pyrolysis and industrial charcoal, in *Biomass*, pp. 221-228, Eds: D.O. Hall and R.P. Overend, John Wiley & Sons, London.
- [18] **Mattucci, E., Grassi, G. and Palz, W.**, 1989. Pyrolysis as a basic technology for large agro-energy projects, Commission of the European Communities, CD-NA-11382-EN-C, Brussels.
- [19] **Goldstein, I.S.**, 1983. Organic Chemicals from Biomass, CRC Press. Inc., Second Printing, Florida.
- [20] **Lewis, F.M. and Ablow, C.M.**, 1976. Pyrolysis of Biomass in Capturing the Sun through Bioconversion, pp 34, Washington Center for Metropolitan Studies, Washington D.C., USA.
- [21] **Knight, J.A.**, 1976. Pyrolysis of fine sawdust, 172nd *American Chemical Society National Meeting*, San Fransisco, USA.
- [22] **Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A.**, 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, pp. 11, Eds. Bridgwater, A.V. and Grassi, G., Elsevier Applied Science, New York.
- [23] **Epstein, E., Kostrin, H. and Alpert, J.**, 1978. In *Energy from Biomass and Wastes*, pp.769, Eds. Klass, D.L. and Waterman, W.W., Institute of Gas Technology, Chicago (Kaynak 3).

- [24] **Bridgwater, A.V. and Peacocke, G.V.C.**, 2000. Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73.
- [25] **Diebold, J.P., Chum, H.L., Evans, R.J., Milne, T.A., Reed, T.B., and Scabill, J.W.**, 1987. *In Energy from Biomass and Wastes*, pp.801, Ed. Klass, D.L. Institute of Gas Technology, Chicago (Kaynak 3).
- [26] **Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilar, C.**, 1995. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, **74**, 1812-1822.
- [27] **McKendry, P.**, 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, **83**, 47-54.
- [28] **Ekinci, E. ve Okutan, H.**, 1991. Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu, in *Kömür*, pp. 632-652, Eds. O.Kural, İstanbul.
- [29] **Nikitin, N.I.**, 1962. The Chemistry of Cellulose and Wood, (translated in 1966 from Russian by J.Schmorak, Israel Program for Scientific Translations Jerusalem, Israel), Academy of Sciences of the USSR, Institute of High Molecular Compounds, Moscow, Leningrad (Kaynak 3).
- [30] **Milne, T.**, 1979. Pyrolysis-the thermal behaviour of biomass below 600 C, *A survey of biomass gasification*, SERI/TR-33-239, 11-95.
- [31] **Katyal, S.**, 2003. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics, *Renewable Energy*, **28**, 713-725.
- [32] **Chen, G., Andries, J., Luo, Z. and Spliethoff, H.**, 2003. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects, *Energy Conversion and Management*, **44**, 1875-1884.
- [33] **Şensöz, S.**, 2003. Slow pyrolysis of wood barks from pinus brutia ten. and product compositions, *Bioresource Technology*, **89**, 307-311.
- [34] **Şensöz, S., Demiral, İ. and Gerçel, H.F.**, 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis, *Bioresource Technology*, **97**, 429-436.

- [35] Demirbaş, A., 2001. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products, *Energy Conversion and Management*, **42**, 1229-1238.
- [36] Lappas, A.A., 2002. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel*, **81**, 2087-2095.
- [37] Açıkgöz, C., Onay, O. and Koçkar, O.M., 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 417-429.
- [38] Pütün, A.E., Apaydın, E. and Pütün, E., 2003. Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean cake: product yields and composition, *Energy*, **27**, 703-713.
- [39] Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S., Gerçel, H.F., Andresen, J., Snape, C.E. and Pütün, E., 1996. Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: product yields and compositions, *Fuel Processing Technology*, **46**, 49-62.
- [40] Beşler, S., Koçkar, Ö.M., Pütün, A.E., Ekinçi, E. and Pütün, E., 1994. Pyrolysis of euphorbia rigida from central anotolia, *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, **2**, 1103-1109.
- [41] Varol, E.A., Pütün, E. and Pütün, A.E., 2007. Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel*, **86**, 1892-1899.
- [42] Onay, Ö.Ç., Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M. ve Pütün, E., 1996. fındık kabuğundan sentetik sıvı yakıt üretimi, *İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 1274-1280, İstanbul.
- [43] Özbay, N., Pütün, A.E. and Pütün, E., 2001. Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **60**, 89-101.
- [44] Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B. and Pütün, E., 2001. Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed cake, *Renewable Energy*, **24**, 615-625.

- [45] Fraga, A.R., Gaines, A.F. and Kandiyoti, R., 1991. Characterization of biomass pyrolysis tars produced in the relative absence of extraparticle secondary reactions, *Fuel*, **70**, 803-809.
- [46] Ramesh, V., Pindoria, A., Jin-Yee Lim, A., Janet, E., Hawkes, B., Lazaro, A., Alan, A., Herod, A. and Kandiyoti, R., 1997. Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood waste: effect of H₂ pressure and sample configuration, *Fuel*, **76**, 1013-1023.
- [47] Kandpal, J.B. and Maheshwa, R.C., 1993. A decentralized approach for biocoal production in a mud kiln, *Bioresource Technology*, **43**, 99-102.
- [48] Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Scott, D. and Bridgwater, A.V., 1998. Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **46**, 15-29.
- [49] Ateş, F., Pütün, A.E. and Pütün, E., 2006. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, *Fuel*, **85**, 1851-1859.
- [50] Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistical Databases, www.fao.org, 10/05/2007.
- [51] ASTM-D 4442, 1992. Direct moisture content measurement of wood and wood-base materials, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [52] ASTM-E 872, 1982. Volatile matter in the analysis of particulate wood fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [53] ASTM-E 1755, 1995. Ash in biomass, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [54] ASTM-E 711, 1987. Gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [55] ASTM-D 1105, 1984. Preparation of extractive-free wood, *Annual Book of ASTM Standards*.

- [56] Soest, V.P.J., 1963. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds, a rapid method for the determination of fiber and lignin, *Journal of A.O.A.C.*, Cornell University Press, Ithaca.
- [57] Huş, S., 1958. Selüloz ve Selüloz Odununun Kimyasal Analiz Metotları, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [58] TAPPI T203 om-88, 1988. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*.
- [59] Meteoglu, M., 2006. Çeşitli biyokütle numunelerinin yanma özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] Çataltaş, İ., 1986. Temel İşlemler Laboratuvarı Deney Föyleri, İTÜ Kimya-Metalurji Fak. Yayınları, İstanbul.
- [61] Orfao, J. J. M. and Figueiredo, F., 2001. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments, *Thermochimica Acta*, **380**, 67-78.
- [62] Zandersons, J., Gravitis, J., Kokorevics, A., Zhurinsh, A., Bikovens, O., Tardenaka, A. and Spince, B., 1999. Studies of Brazilia sugarcane bagasse carbonization process and products properties, *Biomass and Bioenergy*, **17**, 209-219.
- [63] Aiman, S. and Stubington, J.F., 1993. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates, *Biomass and Bioenergy*, **5(2)**, 113-120.
- [64] Nassar, M.M., 1985. Kinetic studies on thermal degradation of nonwood plants, *Wood Fiber Science*, **17(3)**, 266-273.
- [65] Nassar, M.M., Ashour, E.A. and Wahid, S.S., 1996. Thermal characteristics of bagasse, *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 885-890.
- [66] Roque-Diaz, P., Shemet, V.Z., Lavrenko, V.A. and Khristich, V.A., 1985. Studies on thermal decomposition and combustion of bagasse under non-isothermal conditions, *Thermochimica Acta*, **93**, 349-352.

- [67] Varhegyi, G., Antal, M.J., Szekly, T. and Szabo, P., 1989. Kinetics of thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse, *Energy and Fuels*, **3**, 329-335.
- [68] Bilba, K. and Ouensanga, A., 1996. Fourier transform infrared spectroscopy of thermal degradation of sugarcane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **38**, 61-73.
- [69] Onay, O. and Koçkar, O.M., 2003. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, *Renewable Energy*, **28**, 2417-2433.
- [70] Gerçel, H.F., 2002. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake, *Biomass and Bioenergy*, **23**, 307-314.
- [71] Ayll'on, M., Aznar, M., Sanchez, J.L., Geab, G. and Arauzo, J., 2006. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal, *Chemical Engineering Journal*, **121**, 85-96.
- [72] Yılmaz, O., Kantarli, C., Yuksel, M., Saglam, M. and Yanik, J., 2007. Conversion of leather wastes to useful products, *Resources, Conservation and Recycling*, **49**, 436-448.
- [73] Beis, S.H., Onay, Ö. and Koçkar, Ö.M., 2002. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, *Renewable Energy*, **26**, 21-32.
- [74] Yorgun, S., Şensöz, S. and Koçkar, O.M., 2001. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse, *Biomass and Bioenergy*, **20**, 141-148.
- [75] Koçkar, O.M., Onay, O., Pütün, A.E. and Pütün, E., 2000. Fixed bed pyrolysis of hazelnut shell: A study on the mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, *Energy Sources*, **22**, 913-924.
- [76] Seebauer, V., Petek, J. and Standinger, G., 1997. Effect of particle size, heating rate and pressure on measurement of the pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis, *Fuel*, **76 (13)**, 1277-1282.

- [77] Sunol, Z.S.G. and Sunol, A.K., 1994. Pyrolysis of Coal, Coal Resources, Properties and Utilization, in *Coal*, pp.337-351, Eds. O. Kural, İstanbul.
- [78] Bolton, C., Snape, C.E., O'Brien, R.J. and Kandiyoti, R., 1987. Influence of carrier gas flow and heating rates in fixed bed hydropyrolysis of coal, *Fuel*, **66**, 1413-1417.
- [79] Ekinci, E., Pütün, A.E., Çıtıroğlu, M., Love, G.D., Lafferty, C.J. and Snape, C.E., 1991. International conference on coal science, Newcastle-Upon-Tyne, pp. 520-523.
- [80] Zaror, C.A. and Pyle, D.L., 1982. The pyrolysis of biomass: a general review. *Proceedings Indian Acad. Sci. (Eng.Sci.)*, **5**, 269-85.
- [81] Zhongyang, L., Shurong, W. and Kefa, C., 2004. A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor, *Renewable Energy*, **30**, 377-392.
- [82] Demirbaş, A., 2004. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**, 215-219.
- [83] Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, H.F. and Pütün, E., 2001. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions, *Fuel*, **80**, 1371-1378.
- [84] Scott, D.S., Piskorz, J., and Radieln, D., 1985. Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass, *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24**, 581-588.
- [85] Montgomery, D.C., 1992. Design and analysis of experiments, Third Edition, pp. 278-288.
- [86] Brossard, L.E., Cortez, L.A.B., Penedo, M., Bezzon, G. and Olivares, E., 2000. Total condensable effluents yield in slow pyrolysis of bagasse briquettes, *Energy Conversion & Management*, **41**, 223-233.
- [87] Kalıpsız, A., 1994. İstatistik yöntemler, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [88] Wasburn, E.W., 1921. *Physical Review*, **17**, 273.

- [89] **Osmaa, A. and Peacocke, C.**, 2001. A Guide to Physical Property Characterization of Biomass-Derived Fast Pyrolysis Liquids, VTT Publications, Finland.
- [90] **Pütün, E., Akar, A., Ekinçi, E. and Bartle, V.D.**, 1988. Chemistry and geochemistry of turkish oil shale kerogens, *Fuel*, **67**, 1106-1110. (Orijinal kaynak: **Bartle, K.D., Martin, T.G. and Williams, D.F.**, 1975. *Fuel*, **54**, 226).
- [91] **Roberts, A. F.**, 1970. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, *Combust Flame*, **14**, 261-272.
- [92] **Ramiah, M. V.**, 1970. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, *Applied Polymer Science*, **14**, 1323-1337.
- [93] **Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C.**, 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, **86** (12), 1781-1788.
- [94] **Antal, M. J. and Varhegyi, G.**, 1995. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 703-717.
- [95] **Milosavljevic, I. and Suuberg, E. M.**, 1995. Cellulose thermal decomposition kinetics: Global mass loss kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1081.
- [96] **Orfao, J. J. M., Antunes, F. J. A. and Figueiredo, J. L.**, 1999. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model, *Fuel*, **78**, 349-358.
- [97] **Kissenger, H.E.**, 1957. Reaction kinetics in DTA, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.
- [98] **Wentlandt, W.W.**, 1986. Thermal Analysis, John Wiley and Sons, Inc., Third Edition, pp. 57-83, New York.
- [99] **Flynn, J. H. and Wall, L. A.**, 1966. General treatment of the thermogravimetry of polymers, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70 A**, 487-489.
- [100] **Keattch, C. J. and Dollimore, D.**, 1975. An Introduction to Thermogravimetry, Second Edition, pp. 41-47, Heyden, London.

- [101] **Ozawa, T.**, 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc., Jpn*, **38**, 1881-1886.
- [102] **Doyle, C.D.**, Series approximations to the equation of thermogravimetric data, 1965. *J.Nature*, **207**, 290-291.
- [103] **Coats, A.W. and Redfern, J.P.**, 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data, *J.Nature*, **201**, 68.
- [104] **Horowitz, H.H. and Metzger, G.**, 1923. A New analysis of thermogravimetric Traces, *Analytical Chemistry*, **35**, 1464-1468.
- [105] **Ozawa, T.**, 1970. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J.Thermal Analysis*, **2**, 301-324.
- [106] **Dharwadkar, S. R. and Karkhanavala M.D.**, 1969. Calculation of activation energy of decomposition reactions from thermogravimetric analysis, IN *Thermal Analysis*, Eds. Schwenkwer, Jr. Garn, P. D., Vol. II. Academic Press, pp. 1049-1059, New York.
- [107] **Van Krevelen, D.W., Van Heerden, C. and Huntjens, F.J.**, 1951. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds, *Fuel*, **30**, 253-258.
- [108] **Helsen, L. and Bulck, E.V.**, 2000. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **53**, 51-79.
- [109] **Hagedorn, M.M., Bockhorn, H., Krebs, L. and Müller, U.**, 2003. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68**, 231-249.
- [110] **Sharma, A. and Rao, T.R.**, 1999. Kinetics of pyrolysis of rice husk, *Bioresource Technology*, **67**, 53-59.
- [111] **Balci, S., Doğu, T. and Yücel, H.**, 1993. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2573-2579.

- [112] **Reina, J., Velo, E. and Puigjaner, L.**, 1998. Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood, *Thermochimica Acta*, **320**, 161-167.
- [113] **Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Sabio, E. and Chacon, M.**, 2003. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, 165-190.
- [114] **Lapuerta, M., Hernandez, J.J. and Rodriguez, J.**, 2004. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy*, **27**, 385-391.
- [115] **Vamvuka D. , Troulinos S. and Kastanaki E.**, 2006. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials, *Fuel*, **85**, 1763–1771.
- [116] **Jenkins, R.G., Nandi, S.P., Walker, P.L.**, 1973. Reactivity of heat-treated coals in air at 500 C, *Fuel*, **52**, 288-293.
- [117] **Wang, J., Wang, G., Zhang, M., Chen, M., Li, D., Min, F., Chen, M., Zhang, S., Ren, Z. and Yan, Y.**, 2006. A comparative study of thermolysis characteristics and kinetics of seaweeds and firwood, *Process Biochemistry*, **41**, 1883-1886.
- [118] **Bagchi, T.P. and Sen, P.K.**, 1981. Combined differential and integral method for analysis of non-isothermal kinetic data, *Thermochimica Acta*, **51**, 175-189.
- [119] **Criado, J.M., Ortega, A. and Gotor, F.**, 1990. Correlation between the shape of controlled-rate thermal analysis curves and the kinetics of solid state reactions, *Thermochimica Acta*, **157**, 171-179.
- [120] **Romero, A., Calvo, E.G., Leton, P. and Arranz, M.A.**, 1991. A differential method for kinetics of non-isothermal solid decomposition, *Thermochimica Acta*, **182**, 235-241.
- [121] **Popescu, C., Alexandrescu, R., Morjan, I. and Popescu, M.**, 1991. Solid decomposition reactions induced by laser: the use of a non-isothermal kinetics model, *Thermochimica Acta*, **184**, 73-80.

- [122] **Carp, O. and Segal, E.**, 1991. Basic program to discriminate among mechanisms of solid-gas decomposition, *Thermochimica Acta*, **185**, 111-118.
- [123] **Sestak, J., Vladamir, S. and Wendlandt, W.W.**, 1973. The study of heterogens processes by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **7**, 333.
- [124] **Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D.**, 1993. The effect of the reaction heat on kinetic analysis by TG under a rising temperature program, *Thermochimica Acta*, **215**, 83-95.
- [125] **Orfao, J. J. M. and Martins, F.G.**, 2002. Kinetic analysis of thermogravimetric data obtained under linear temperature programming-a method based on calculations of the temperature integral by interpolation, *Thermochimica Acta*, **390**, 195-211.
- [126] **Albano, C.L., Siamanna, R., Aquino, T. and Martinez**, 2000. Methodology of evaluate thermogravimetric data using computational techniques in the polymer field, *in: Proceedings of the European Congress on Computational Methods in Applied Science and Engineering*, Barcelona.
- [127] **Mamleev, V., Borbigot, S., LeBras, M., Duquesne, S. and Sestak, J.**, 2000. Modeling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry, *Phys.Chem.*, **2**, 4708-4716.
- [128] **Meriçboyu, A.**, 1992. Sorbent kalsinasyon ve sülfatasyon kinetiğinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [129] **Garn, P.D.**, 1975. An Examination of the kinetic compensation effect, *Journal of Thermal Analysis*, **7**, 475-478.
- [130] **Wendlant, W.W.**, 1974. Thermal Methods of Analysis, John Wiley and Sons, Inc., pp. 8-42, Canada.
- [131] **Tsamba, A.J., Yang, W. and Blasiak, W.**, 2006. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells, *Fuel Processing Technology*, **87(6)**, 523-530.

- [132] **Young Park, H. and Hyung Kim, T.**, 2006. Non-isothermal pyrolysis of vacuum residue in a thermogravimetric analyzer, *Energy Conversion and Management*, **47(15-16)**, 2118-2127.
- [133] **Altun, N.E., Hicyilmaz, C. and K  k, M.V.**, 2003. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67(2)**, 369-379.
- [134] **Coats, A.W., and Redfern, J.P.**, 1963. Thermogravimetric analysis: a review, *Analyst*, **88**, 906.
- [135] **Marsh, H.**, 2002. Porosity in carbons, in *Foundation Course Lectures*, pp.1-20, United Kingdom.
- [136] **Gerhartz, W.**, 1986. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, **A5**, 124-140, VCH, Almanya.
- [137] **Kroschwitz, J.I.**, 1992. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, John Wiley&Sons, 4th. Ed., **4**, 1015-1035.
- [138] **K    kg  l, E.Y.**, 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DE   Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6(3)**, 41-56.
- [139] **G  r, N.**, 1994. Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, *Bitirme   devi*,   T   Kimya-Metalurji Fakültesi,   stanbul.
- [140] **Aygün, A.**, 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*,   T   Fen Bilimleri Enstitüsü,   stanbul.
- [141] **Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F. and Sun, H.F.**, 2001. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob, *Resources, Conservation and Recycling*, **32**, 43-53.
- [142] "Aktif Karbon", <http://www.kimyaevi.org/aktif.asp>, 15/1/2007.
- [143] **Orbak,   .**, 2002. Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon   retimi, *Yüksek Lisans Tezi*,   T   Fen Bilimleri Enstitüsü,   stanbul.

- [144] **Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F.**, 1988. Activated carbon, Marcel Dekker, Inc. New York (Kaynak 143).
- [145] **Smisek, M. and Cerny, S.**, 1970. Activated carbon manufacture, properties and application, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London- New York (Kaynak 143).
- [146] **Kirk Othmer.**, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, M.Dekker Inc., Vol 6, New York.
- [147] **Marsh, H.**, 1987. The preperation of active carbons from coal by chemical and physical activation (Kaynak 143).
- [148] **Shalaby, Ç. Ş., Astarlioğlu, M.G.U., Artok, L. and Sarıcı, Ç.**, 2006. Preperation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, **88**, 126-134.
- [149] **Ahmadpour, A. and Do, D.D.**, 1997. The preperation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*, **35**, 1723-1732.
- [150] **Hu, Z., Srinivasan, M.P. and Yaming, Ni**, 2001. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon*, **39**, 877-886.
- [151] **Tsai, W.T., Chang, C.Y. and Lee, S.L.**, 1997. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation, *Bioresource Technology*, **64**, 211-217.
- [152] **Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F, Chien, S.F. and Sun, H.F.**, 2001. Preperation of activated carbons from corn cob catalyzed by potossium salts and subsequent gasification with CO₂, *Bioresource Technology*, **78**, 203-208.
- [153] **Girgis, B.S. and El-Hendawy, A.A.**, 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, **52**, 105-117.

- [154] Kailappan, R., Gothandapani, L. and Viswanathan, R., 2000. Production of activated carbon from prosopis, *Bioresource Technology*, **75**, 241-243.
- [155] Özer, A. and Çam, G, 2002. Fosforik asitle muamele edilen şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve renk adsorplama kapasitesinin belirlenmesi, *F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14** (1), 191-197.
- [156] Yalçın, M. and Arol, A. İ., 2002. Gold cyanide adsorption characteristics of activated carbon of non-coconut shell origin, *Hydrometallurgy*, **63**, 201-206.
- [157] Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardım, F., Petrov, N, Budinova, T., Razvigorova, M. and Minkova, V., 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy*, **21**, 133-142.
- [158] Sabio, M.M. and Reinoso, F.R., 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces*, **241**, 15-25.
- [159] Fan, M., Marshall, W., Daugaard, D. and Brown, R.C., 2004. Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover, *Bioresource Technology*, **93**, 103-107.
- [160] Mozammel, H.M., Masahiro, O. and Bahattacharya, S.C., 2002. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation, *Biomass and Bioenergy*, **22**, 397-400.
- [161] Zanzi, R., Bai, X., Capdevila, P. and Björnbom, B., 2001. Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products, *6th World Congress of Chemical Engineering*, Melbourne, Australia, 23-27 September.
- [162] Gergova, K. and Eser, S., 1996. Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot Stones, *Carbon*, **34**, 879-888.
- [163] Gergova, K. , Petrov, N. and Eser, S., 1994. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon*, **32**, 693-702.

- [164] Heschel, W. and Klose, E., 1995. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon, *Fuel*, **74**, 1786-1791.
- [165] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D., 1998. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Wat. Res.*, **33**, 2469-2479.
- [166] Monser, L. and Adhoum, N., 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cynaide from wastewater, *Seperation and Purification Technology*, **26**,137-146.
- [167] “Aktif Karbon”, <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/adsorpsiyon.htm>), 5/5/2006.
- [168] Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1984. Fizikokimya-Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [169] Sawyer, C.N. ve McCarty, P.L.,1978. Chemistry for environmental engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, p.519 (Kaynak 180).
- [170] Freundlich, H. M. F., 1906. Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, **57**, 385–470.
- [171] Langmuir, I., 1916. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361–1368.
- [172] Ho, Y. S., Porter, J. F. and McKay, G., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air and Soil Pollution*, **141**, 1-33.
- [173] Temkin, M. I., 1941. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, *J.Phys.Chem.*, **15**, 296–332.
- [174] Redlich, O. and Peterson, D. L., 1959. A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024.
- [175] Dubinin, M. M., 1965. Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents, *J. Phys. Chem*, **39**, 1305–1317.

- [176] **Radushkevich, L. V.**, 1949. Potential theory of sorption and structure of carbons, *J. Phys. Chem*, **23**, 1410–1420.
- [177] **Toth, J.**, 1971. State equations of the solid-gas interface layer, *Acta Chim. Acad. Hung.*, **69**, 311-317.
- [178] **Sips, R.**, 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *J. Chem. Phys.* **16**, 490–495.
- [179] **Ho, Y. S. and McKay, G.**, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, **34**, 451-465.
- [180] **Çakmak, M.E.**, “Adsorpsiyon teorisi”, 10/5/2006,
<http://www.people.cornell.edu/pages/mec68/files/adsor.pdf>,
- [181] IUPAC Definitions, 1985. *Pure and App.Chm*, **57**, 603.
- [182] **Rao, M. M., Ramesh, A., Rao, G.P.C. and Sessaiah, K.**, 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentendra hulls, *Journal of Hazardous Materials*, **129**, 123-129.
- [183] **Noll, K.E., Gounaris, V. and Hou, W.S.**, 1992. Adsorption technology, Lewis Publishers, Inc.(Kaynak 151)
- [184] **Kobyas, M., Demirbas, E., Şentürk, E. and İnce, M.**, 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology*, **96**, 1518-1521.
- [185] **Demirbas, E., Kobyas, M., Öncel, S. and Şencan, S.**, 2002. Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **84**, 291-293.
- [186] **Toles, C. A., Marshall, W. E. and Johns, M. M.**, 1999. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon*, **37**, 1207-1214.
- [187] **Goyal, M., Rattan, V.K., Aggarwal, D. and Bansal, R.C.**, 2001. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons, *Colloids and Surfaces*, **190**, 229-238.

- [188] **Kobyas, M.**, 2004. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **91**, 317-321.
- [189] **Chen, J.P., Wu, S. and Chong, K.H.**, 2003. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon*, **41**, 1979-1986.
- [190] **Şayan, E.**, 2006. Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu 2+ from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, **115**, 213-218.
- [191] **Ekinci, E., Budinova, T., Yardım, F., Petrov, N., Razvigorova, M. and Minkova, V.**, 2002. Removal of mercury ion from aqueous solution by activated carbons obtained from biomass and coals, *Fuel Processing Technology*, **77-78**, 437-443.
- [192] **Toles, C.A., Marshall, E.E., Johns, M.M., Wartelle, L.H., McAloon, A.**, 2000. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, *Bioresource Technology*, **71**, 87-92.
- [193] **Dastgheib, S.A. and Rockstraw, D.A.**, 2001. Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution, *Carbon*, **39**, 1849-1855.
- [194] **Kütahyalı, C. and Eral, M.**, 2004. Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation, *Separation and Purification Technology*, **40**, 109-114.
- [195] **Savova, D., Petrov, N., Yardım, M.F., Ekinci, E., Budinava, T., Razvigorova, M. and Minkova, V.**, 2003. The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution, *Carbon*, **41**, 1897-1903.

- [196] **Webb, P. A. and Orr, C.**, 1997. Analytical methods in fine particle technology, micromeritics instrument corporation, USA, pp. 60-62.
- [197] **Guo, J. and Lua, A.C.**, 1998. Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **46**, 113-125.
- [198] **Guo, Y. and Bustin, R.M.**, 1998. FTIR Spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of intertinite in coals, *International Journal of Coal Geology*, **37**, 1-2, 29-53.
- [199] **Boehm, H.P.**, 1966. Chemical identification of surface groups, *Advances in catalysis*, **1**, 179-274.
- [200] **ASTM-D 4607-86**, 1990. Iodine number, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [201] http://www.biokim-aritma.com/Endustriyel_aritma.pdf
- [202] <http://www.npi.gov.au/database/substance-info/profiles/27.html>
- [203] **Larous, S., Meniai, A. H. and Lehocine, M. B.**, 2005. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination*, **185**, 483-490.

EK A
ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ VE KESTANE KABUĞUNUN ELEK ANALİZİ
SONUÇLARI

Tablo A.1: Üzüm Çekirdeği Elek Analizi Sonuçları ve Ortalama Tanecik Çapı**Elek numunesi ağırlığı (G_e):100 g****Eleme süresi (t_e):15 dak.**

$*d_i$	d_{ai}	Δd_i	ΔG_i	ΔG_{i0}	$\% \Delta R_i$	$\% R_i$	$\Delta R_i/\Delta d_i$	$\Delta R_i \cdot d_{ai}/100$
2	-	-	0.016	0.016	0.016	-	-	-
1.400	1.700	0.600	0.162	0.163	0.163	0.179	0.272	0.003
1.000	1.200	0.400	18.954	19.025	19.095	19.275	47.739	0.229
0.850	0.925	0.150	8.627	8.659	8.691	27.966	57.942	0.080
0.710	0.855	0.290	8.502	8.534	8.565	36.532	29.536	0.073
0.600	0.655	0.110	7.275	7.302	7.329	43.861	66.630	0.048
0.500	0.550	0.100	8.000	8.030	8.060	51.921	80.597	0.044
0.355	0.428	0.145	31.118	31.234	31.350	83.271	216.208	0.134
0.300	0.328	0.055	3.462	3.475	3.488	86.759	63.415	0.011
0.250	0.275	0.050	7.270	7.297	7.324	94.083	146.485	0.020
0.180	0.240	0.120	4.261	4.277	4.293	98.376	35.773	0.010
0.150	0.165	0.030	1.376	1.381	1.386	99.762	46.209	0.002
0.125	0.138	0.025	0.490	0.492	0.494	100.256	19.746	0.001
0.090	0.108	0.035	0.086	0.086	0.087	100.342	2.475	0.000
0.075	0.083	0.015	0.010	0.010	0.010	100.352	0.672	0.000
0.063	0.069	0.012	0.007	0.007	0.007	100.359	0.588	0.000
Tava	-	-	0.013	0.0135	0.01319	100.372	$d_{ort} =$	0.657 mm

 $*d_i$ =Tane sınıfı altsınırı (mm) $d_{ai}=(d_{i2}+d_{i1})/2$ $\Delta d_i=d_{i2}-d_{i1}$ (Sınıf aralığı) ΔG_i =Sınıf ağırlığı ΔG_{i0} =Düzeltilmiş sınıf aralığı $\% \Delta R_i= \Delta G_{i0}/G_e$ $\% R_i$ =Elek üstü yüzdesi $\Delta R_i/\Delta d_i$ =Dağılım yoğunluğu $\Delta R_i \cdot d_{ai}/100$ =Ağırlıklı ortalamaya göre ortalama tane büyüklüğü d_{ort} =Ortalama tanecik çapı

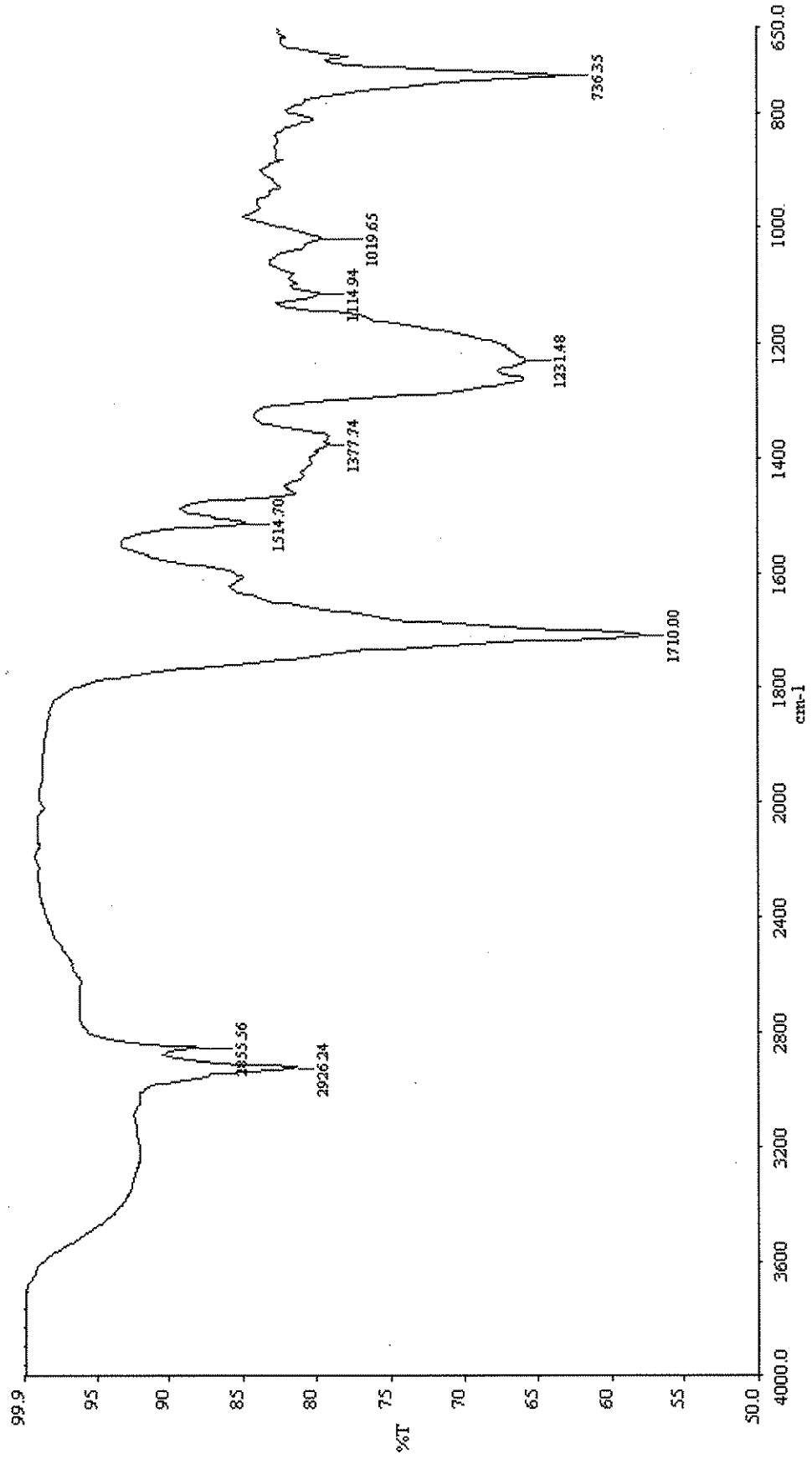
Tablo A.2: Kestane Kabuğu Elek Analizi Sonuçları ve Ortalama Tanecik Çapı**Elek numunesi ağırlığı (G_e):99 g****Eleme süresi (t_e):15 dak.**

*d _i	d _{ai}	Δd _i	ΔG _i	ΔG _{i0}	% ΔR _i	%R _i	Δ R _i /Δd _i	Δ R _i .d _{ai} /100
2	-	-	1.5	1.585	1.601	-	-	-
1.400	1.700	0.600	0.575	0.608	0.614	2.215	1.023	0.010
1.000	1.200	0.400	0.585	0.618	0.624	2.839	1.561	0.007
0.850	0.925	0.150	1.005	1.062	1.073	3.912	7.151	0.010
0.710	0.855	0.290	3.621	3.826	3.865	7.776	13.326	0.033
0.600	0.655	0.110	8.242	8.708	8.796	16.573	79.968	0.058
0.500	0.550	0.100	3.864	4.083	4.124	20.697	41.239	0.023
0.355	0.428	0.145	37.438	39.557	39.956	60.653	275.562	0.171
0.300	0.328	0.055	2.347	2.480	2.505	63.158	45.543	0.008
0.250	0.275	0.050	4.943	5.223	5.276	68.433	105.510	0.015
0.180	0.240	0.120	7.085	7.486	7.562	75.995	63.013	0.018
0.150	0.165	0.030	3.083	3.257	3.290	79.285	109.680	0.005
0.125	0.138	0.025	3.882	4.102	4.143	83.428	165.726	0.006
0.090	0.108	0.035	6.963	7.357	7.431	90.860	212.326	0.008
0.075	0.083	0.015	3.529	3.729	3.766	94.626	251.093	0.003
0.063	0.069	0.012	2.534	2.677	2.704	97.331	225.372	0.002
Tava	-	-	2.501	2.643	2.669	100	d _{ort} =	0.377 mm

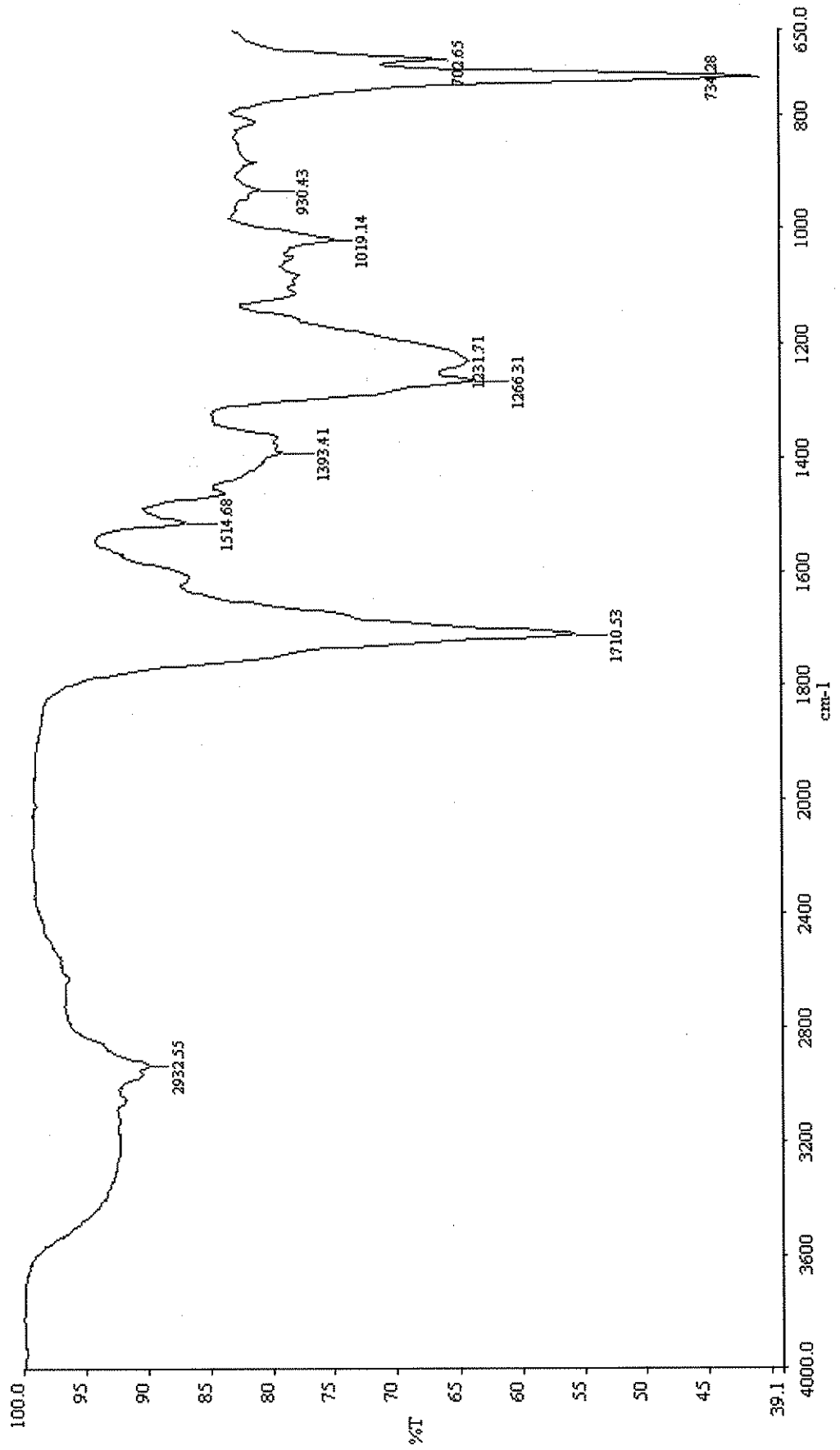
*d_i=Tane sınıfı altsınırı (mm)d_{ai}=(d_{i2}+d_{i1})/2Δd_i=d_{i2}-d_{i1} (Sınıf aralığı)ΔG_i =Sınıf ağırlığıΔG_{i0}=Düzeltilmiş sınıf aralığı%ΔR_i= ΔG_{i0}/G_e%R_i=Elek üstü yüzdesiΔ R_i/Δd_i=Dağılım yoğunluğuΔ R_i.d_{ai}/100=Ağırlıklı ortalamaya göre ortalama tane büyüklüğüd_{ort}=Ortalama tanecik çapı

EK B

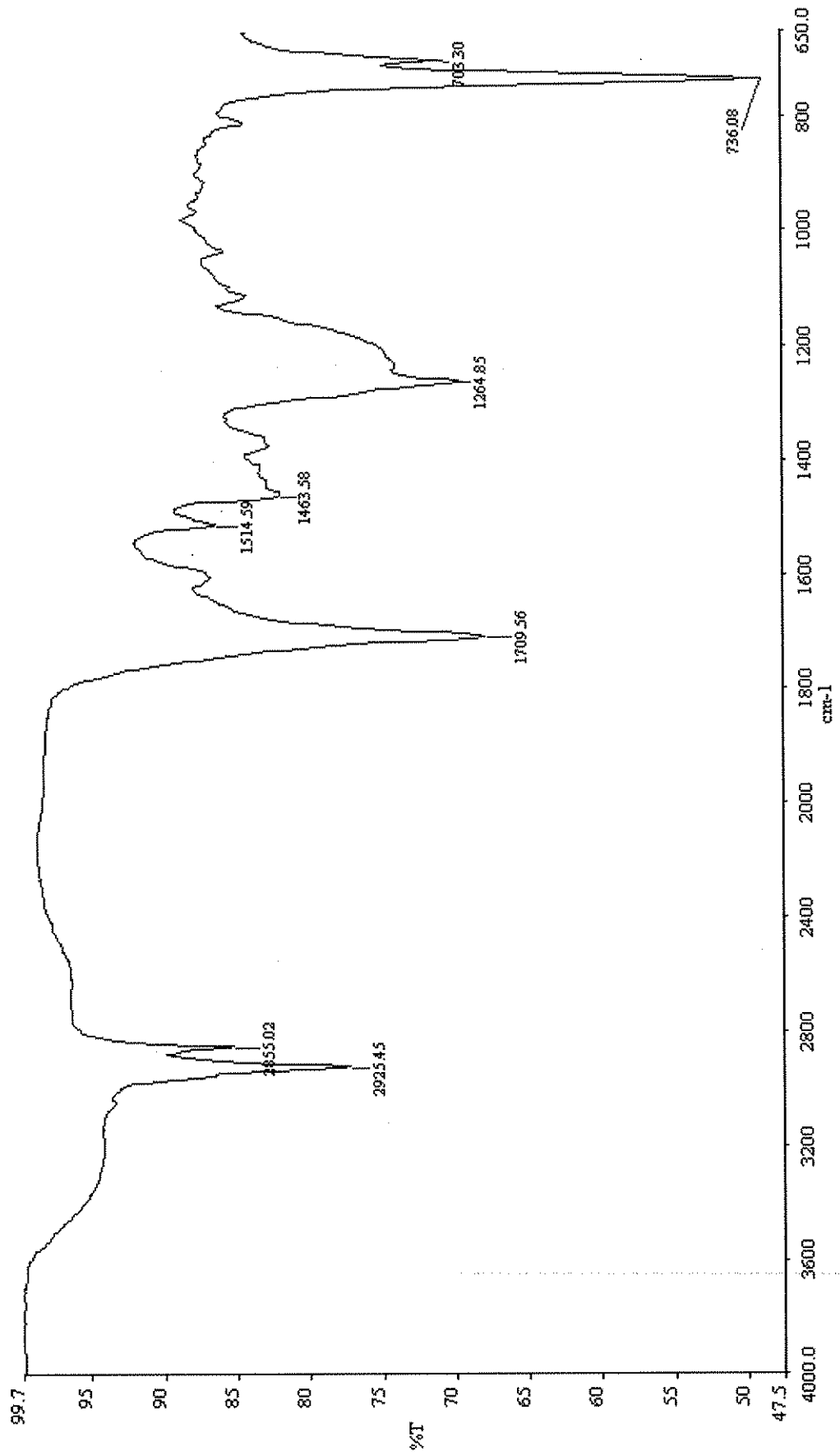
SIVI ÜRÜNLERİN FTİR ANALİZ GRAFİKLERİ



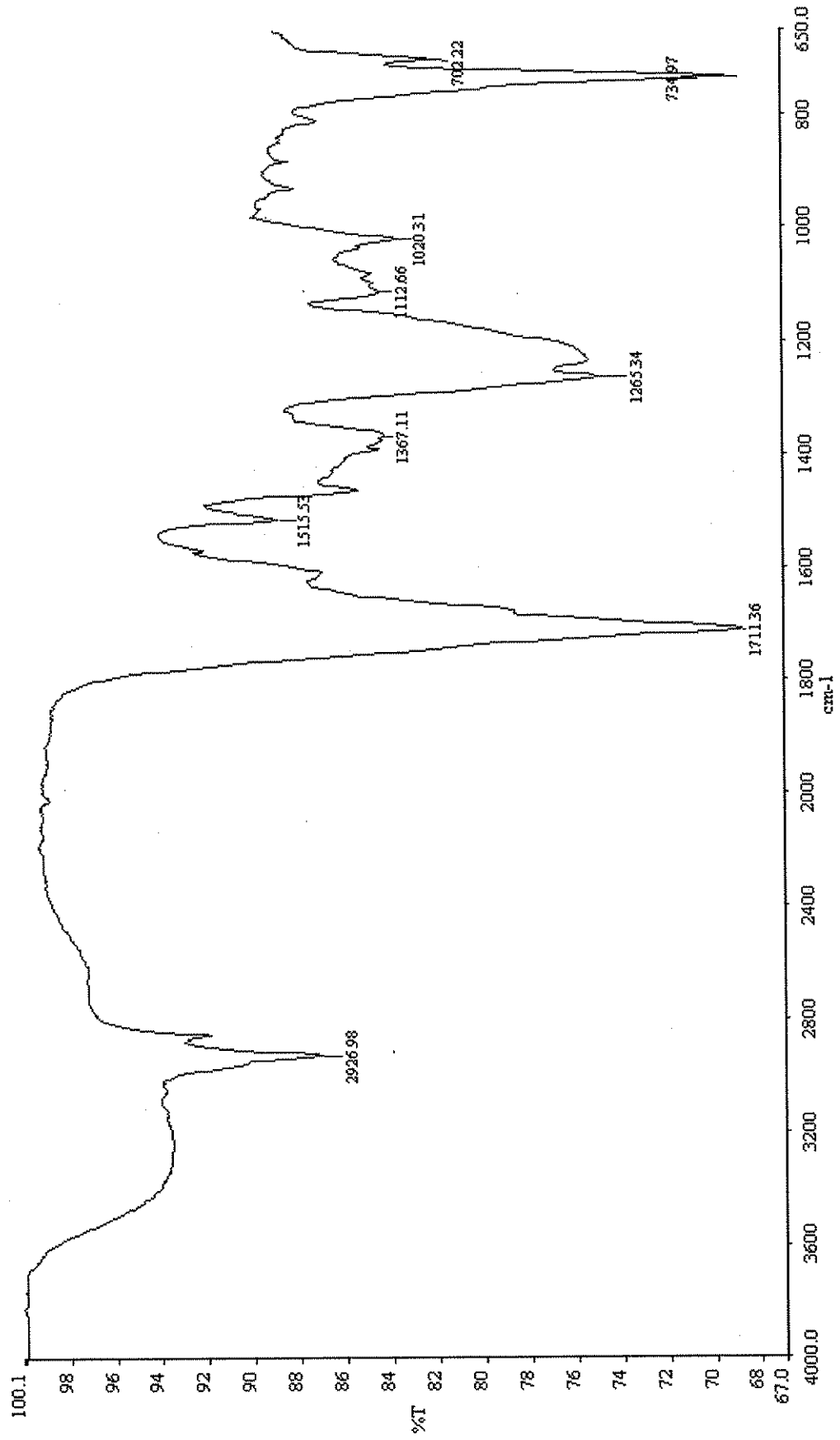
Şekil B.1: Fındık Kabuğu Sıvı Ürününün FTIR Grafiği



Şekil B.2: Kayısı Çekirdeği Sıvı Ürününün FTIR Grafiği



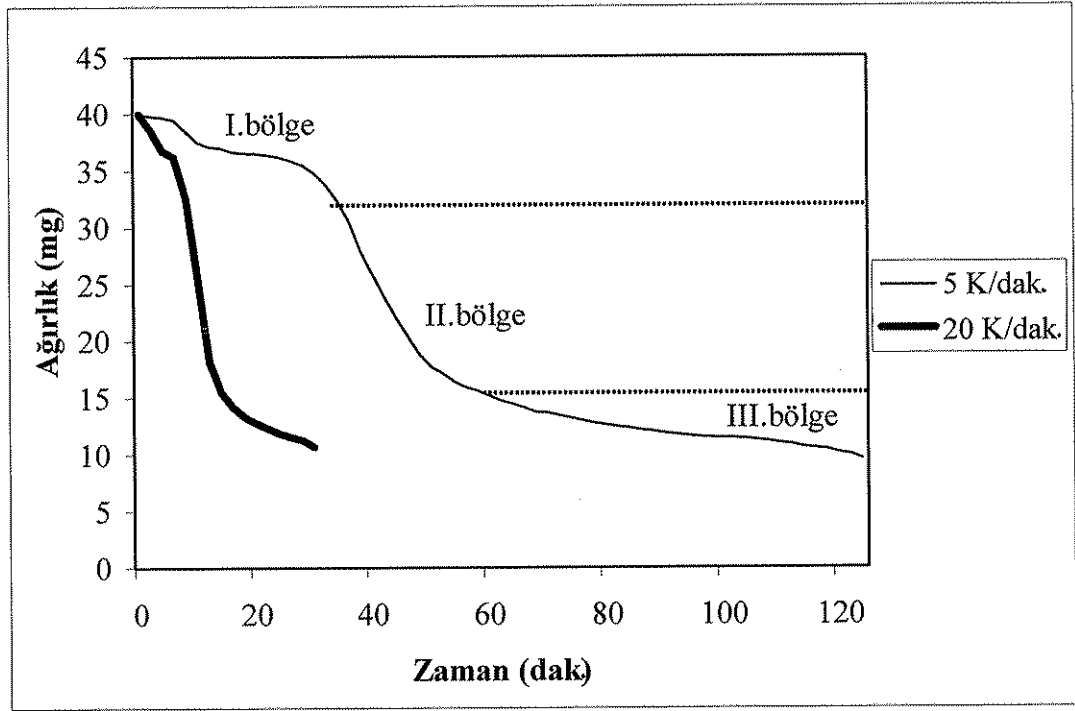
Şekil B.3: Üzüm Çekirdeği Sıvı Ürününün FTIR Grafiği



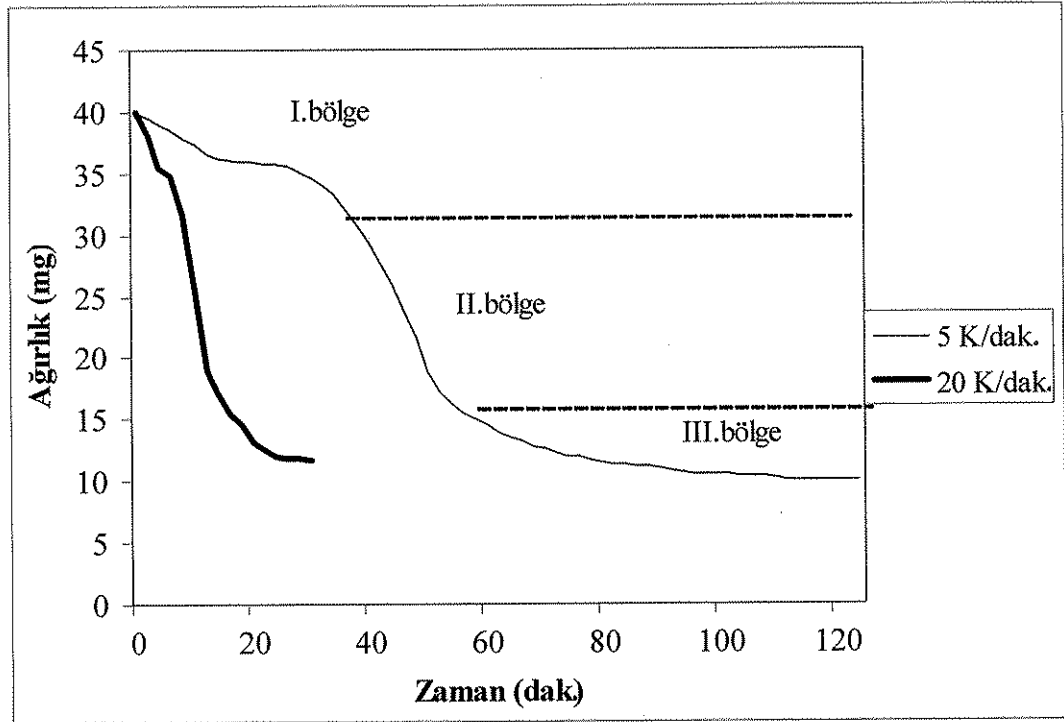
Şekil B.4: Kestane Kabuğu Sıvı Ürünü'nün FTIR Grafiği

EK C

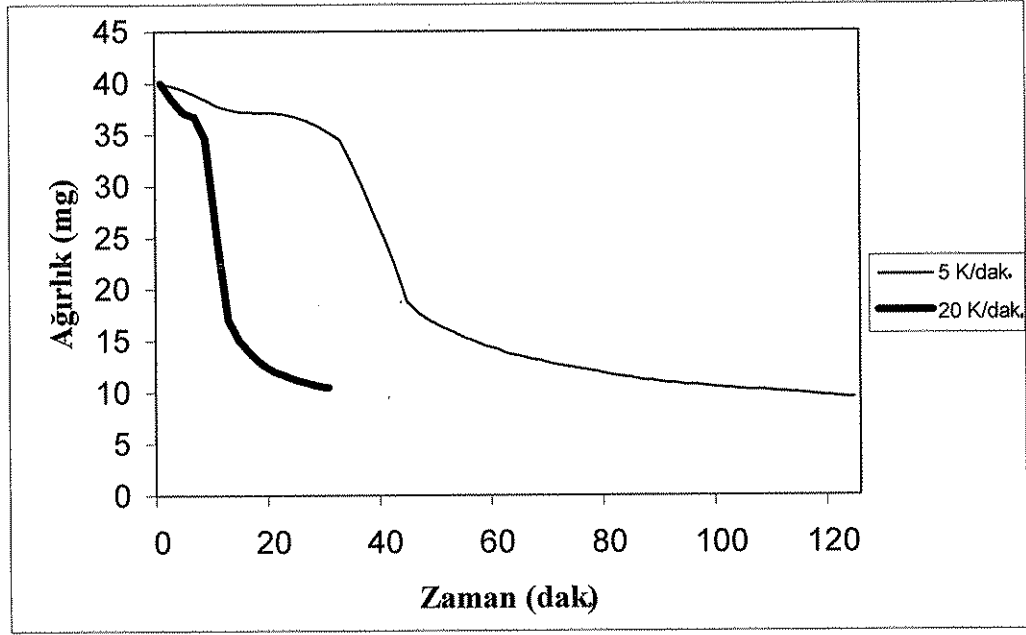
BİYOKÜTLE NUMUNELERİNİN TGA EĞRİLERİ



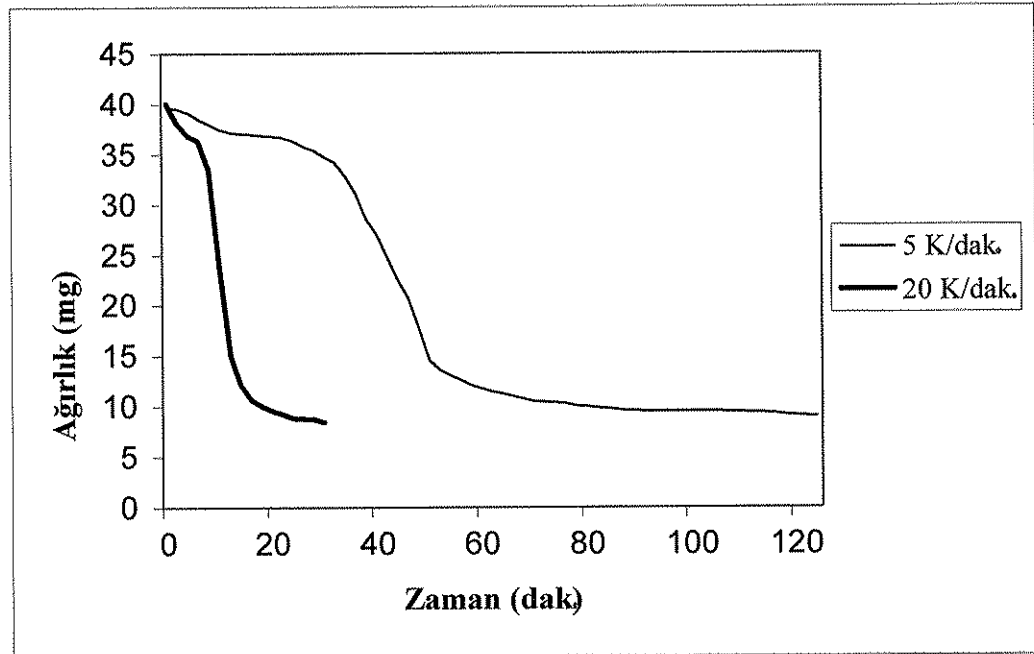
Şekil C.1: Tanecik Boyutu 0.250-0.355 mm olan Fındık Kabuğu Numunesinin Statik Atmosferdeki TGA Eğrileri



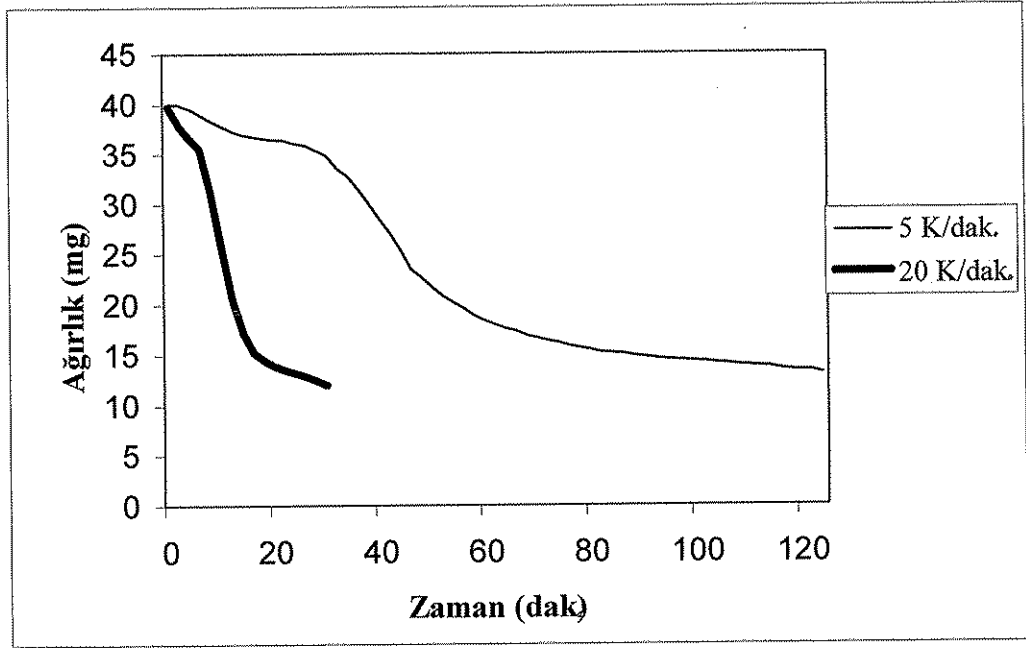
Şekil C.2: Tanecik Boyutu 0.250-0.355 mm olan Fındık Kabuğu Numunesinin Azot Atmosferindeki TGA Eğrileri



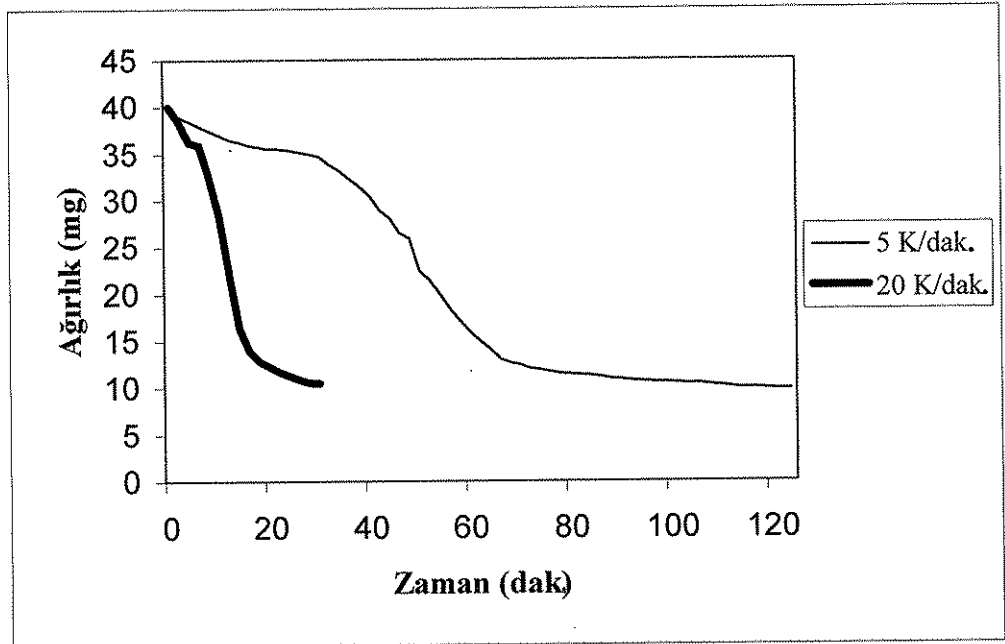
Şekil C.3: Tanecik Boyutu 0.250-0.355 mm olan Kayısı Çekirdeği Numunesinin Statik Atmosferdeki TGA Eğrileri



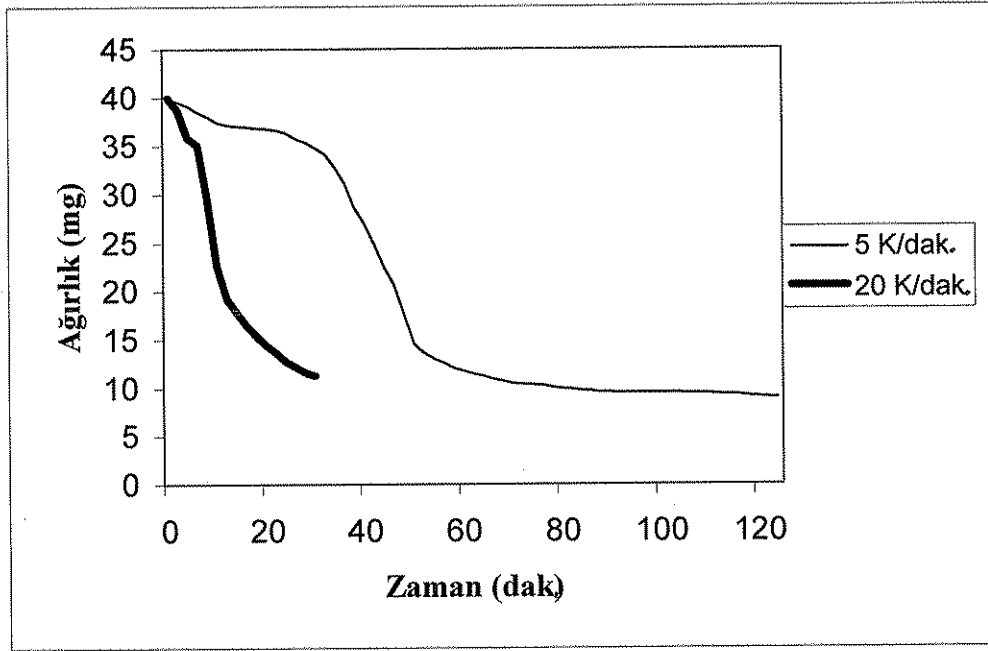
Şekil C.4: Tanecik Boyutu 0.250-0.355 mm olan Kayısı Çekirdeği Numunesinin Azot Atmosferindeki TGA Eğrileri



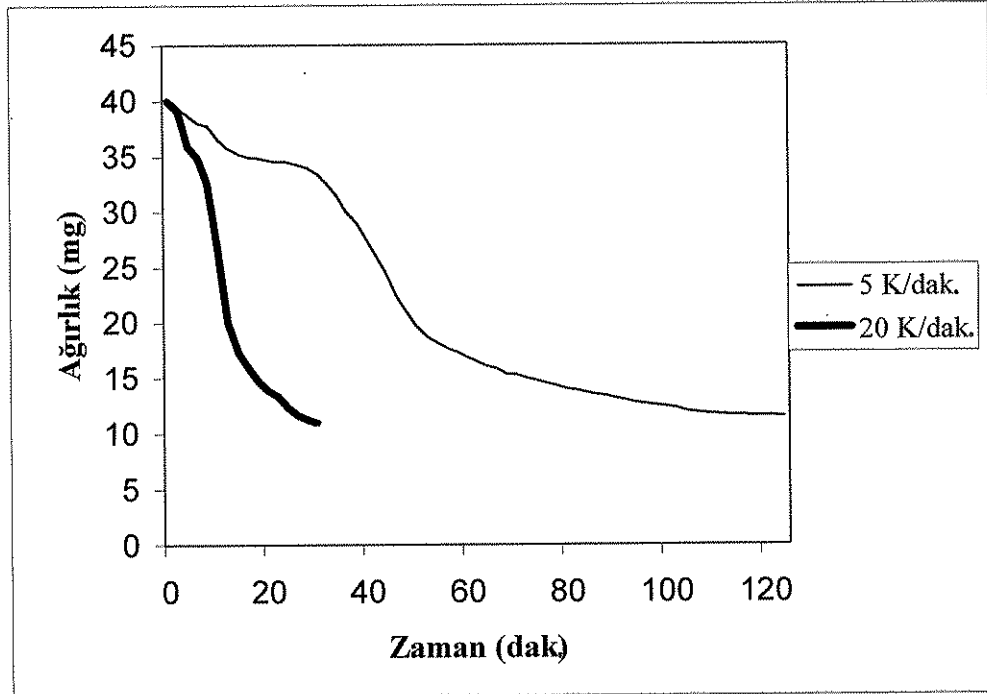
Şekil C.5: Ortalama Tanecik Çapındaki (0.657 mm) Üzüm Çekirdeği Numunesinin Statik Atmosferdeki TGA Eğrileri



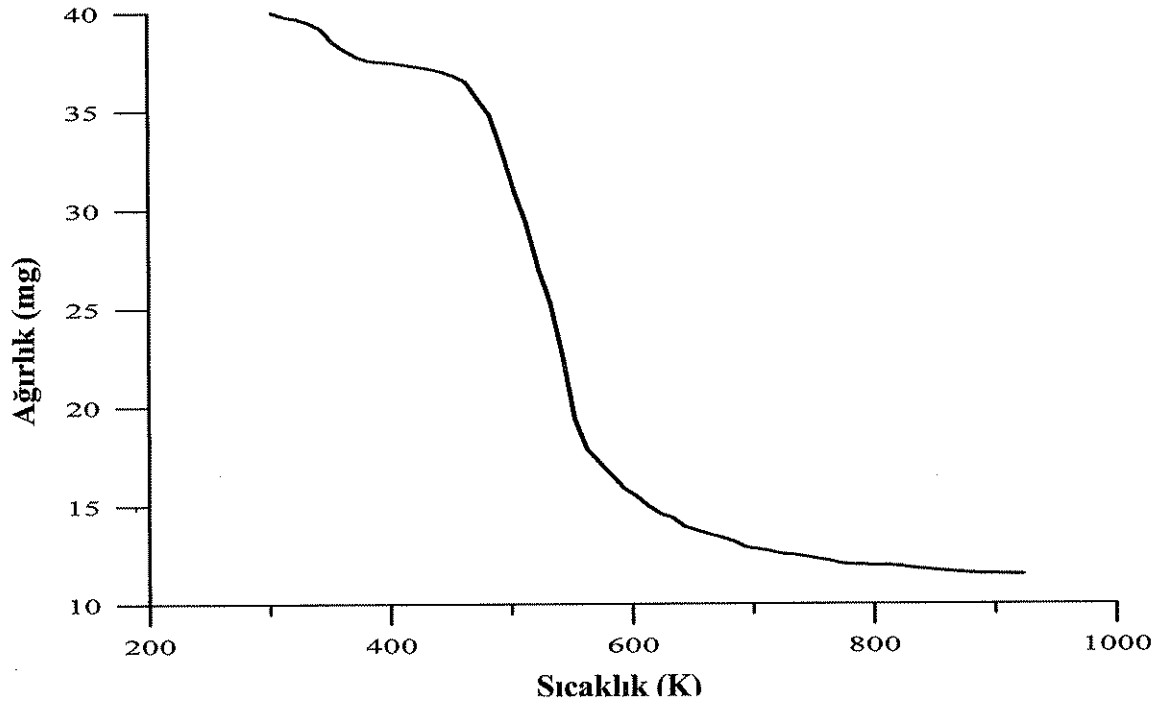
Şekil C.6: Ortalama Tanecik Çapındaki (0.657 mm) Üzüm Çekirdeği Numunesinin Azot Atmosferindeki TGA Eğrileri



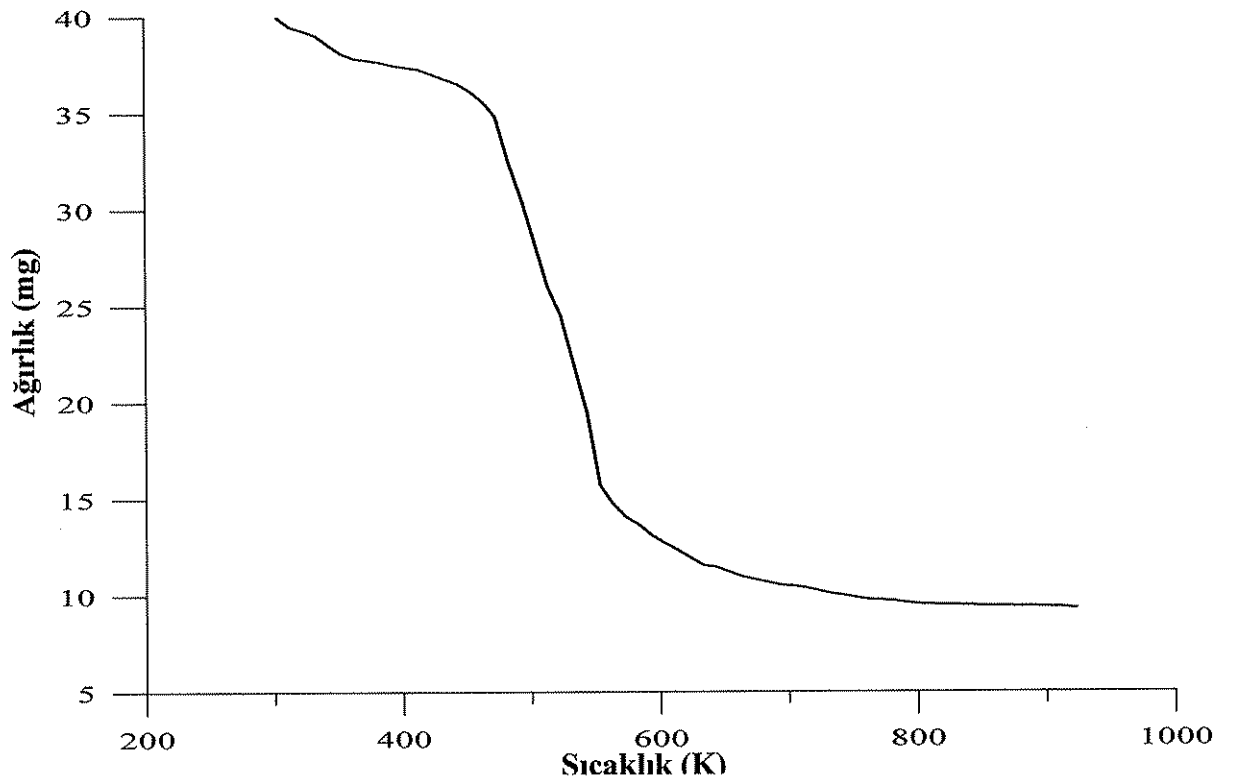
Şekil C.7: Ortalama Tanecik Çapındaki (0.377 mm) Kestane Kabuğu Numunesinin Statik Atmosferdeki TGA Eğrileri



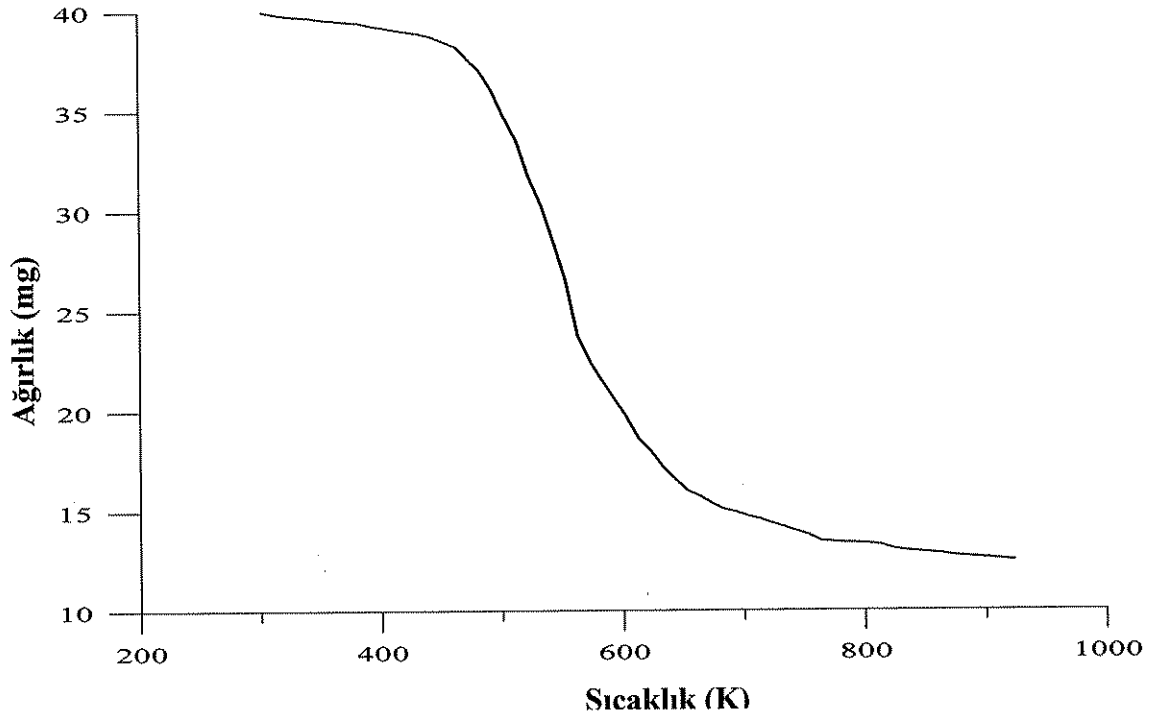
Şekil C.8: Ortalama Tanecik Çapındaki (0.377 mm) Kestane Kabuğu Numunesinin Azot Atmosferindeki TGA Eğrileri



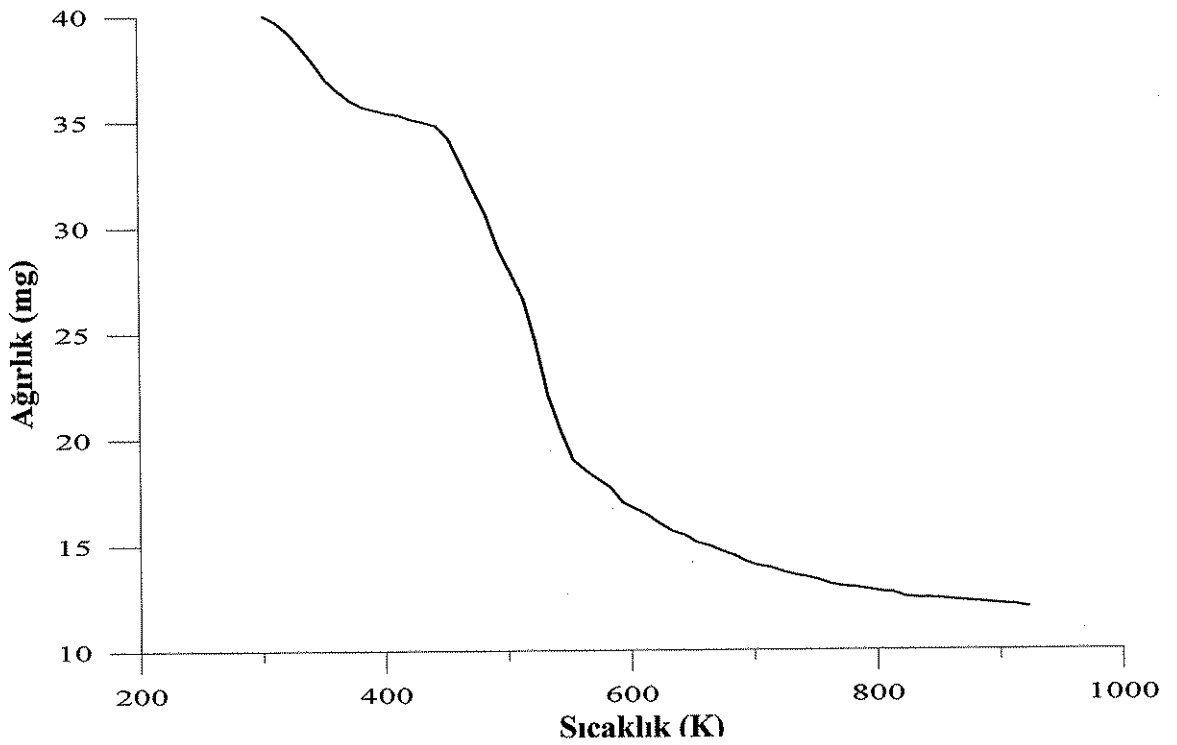
Şekil C.9: Tanecik Boyutu 1-1.4 mm Olan Fındık Kabuğu Numunesinin 5 K/dak. Isıtma Hızında Azot Atmosferindeki TGA Eğrisi



Şekil C.10: Tanecik Boyutu 1-1.4 mm Olan Kayısı Çekirdeği Numunesinin 5 K/dak. Isıtma Hızında Azot Atmosferindeki TGA Eğrisi



Şekil C.11: Öğütülmemiş Üzüm Çekirdeği Numunesinin 5 K/dak.Isıtma Hızında Azot Atmosferindeki TGA Eğrisi



Şekil C.12: Öğütülmemiş Kestane Kabuğu Numunesinin 5 K/dak.Isıtma Hızında Azot Atmosferindeki TGA Eğri

EK D

**KİNETİK PARAMETRELERİNİN HESAPLANMASINDA KULLANILAN
BİLGİSAYAR PROGRAMI**

```

10 REM
*****
***
20 REM ** BU PROGRAM, ~ZOTERMAL OLMAYAN TG VER~LER~NDEN
YARARLANILARAK **
30 REM ** K~NET~K VE TERMOD~NAM~K PARAMETRELER~N HESAPLANMASINI
SA~LAR **
40 REM
*****
***
49 KM=22:KEY OFF:CLS:LOCATE 10,10:INPUT "€ALI~ACA~INIZ NUMUNE
ADI....";DOS$
50 PRINT TAB(30);DOS$:OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
51 INPUT #1,ND$,ND:CLOSE #1:CLS
52 DIM
T(ND),W(ND),ALFA(ND),RATE(ND),KM$(KM),WR(ND),LGWR(ND),DLGWR(ND),LGRA
TE(ND),DLGRATE(ND),X(ND),Y(ND),PX(ND),GX(ND),B(ND),ZZD(250),MPE(250)
,MZ(250),G(ND),M(KM+1),E(KM),R(KM+1),Z(260),LGZ(KM+1),S(KM+1),K(250)
,PE(250),LZZD(KM+1),ZZMPE(KM),MNZZ(KM),C(KM)
53 DIM DELT(ND)
60 LOCATE 8,12:PRINT CHR$(201);STRING$(51,205);CHR$(187)
70 LOCATE 9,12:PRINT CHR$(186);TAB(30);:COLOR 8,7:PRINT " ANA MENŞ
";:COLOR 7,8:PRINT TAB(64);CHR$(186)
80 LOCATE 10,12:PRINT CHR$(204);STRING$(51,205);CHR$(185)
90 LOCATE 11,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
100 FOR I=1 TO 10:READ A$(I):D=10+I
110 DATA "Dharwadker","Coats-Redfern","Krevelen","B~t~n Y~ntemler
ile Hesaplama","Programdan €~k~Y"
120 IF I=1 THEN :LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);" ";:COLOR 8,7:PRINT
STRING$(48,0):LOCATE D,14:PRINT I;"-";A$(I);:COLOR 7,8:LOCATE
D,64:PRINT CHR$(186):GOTO 140
130 LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);TAB(14);I"-";A$(I);TAB(64);CHR$(186)
140 NEXT I:LOCATE D+1,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
150 LOCATE D+2,12:PRINT CHR$(200);STRING$(51,205);CHR$(188)
160 COLOR 8,7:LOCATE D+4,22:PRINT " Y~N TU~LARI ~LE HAREKET ED~N~Z "
170 LOCATE D+5,21:PRINT " SEC~M ~€~N <ENTER> TU~UNA BASINIZ ":COLOR
7,8
180 I=1
190 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 190
200 IF K$=CHR$(13) THEN 270
210 IF K$=CHR$(0)+"H" THEN :IF I=1 THEN C=I:I=I+9:GOSUB 250:GOTO
190: ELSE :C=I:I=I-1:GOSUB 250:GOTO 190
220 IF K$=CHR$(0)+"P" AND I=10 THEN :C=I:I=I-9:GOSUB 250:GOTO 190
230 IF K$=CHR$(0)+"P" THEN :C=I:I=I+1:GOSUB 250:GOTO 190
240 GOTO 190
250 COLOR 7,8:LOCATE 8+C,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 8+C,14:PRINT
C;"-";A$(C)
260 COLOR 8,7:LOCATE 8+I,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 8+I,14:PRINT
I;"-";A$(I):COLOR 7,8:RETURN
270 REM ** YAPILMAK ~STENEN ~LEMLERE GEC~€~ SA~LAYAN B~L~M **
280 IF I=10 THEN END
290 IF I=9 THEN DNG=8 ELSE DNG=1
300 GOSUB 5000:'VER~LER~N Y~KLENMES~
310 FOR K=1 TO DNG:IF I=9 THEN :RESTORE 5000:GOSUB
5000:SCN=K:CLS:LOCATE 13,20:PRINT A$(K):PRINT :PRINT
TAB(18)"HESAPLAMA YAPIYORUM..B~RAZ BEKLEY~N~Z..": ELSE SCN=I
311 IF SCN=1 THEN GOSUB 1000
315 FOR JJ=1 TO KM:IF SCN=1 THEN 330
316 GOSUB 4000
317 ON SCN GOSUB 1000,1500,1500,2500,3000,3210,3310,3410
318 IF SCN=5 THEN LZZD(JJ)=LZZD:E(JJ)=ZZMPE:LGZ(JJ)=MNZZ:GOTO 333

```

```

330 GOSUB 3500 : 'Regresyon Analizi
331 GOSUB 3700 : 'Kinetik Parametrelerin Hesaplanması
332 IF SCN=1 THEN 337
333 NEXT JJ
335 IF SCN=5 THEN GOSUB 900 ELSE GOSUB 950
336 IF SCN=5 THEN GOSUB 900 ELSE GOSUB 950
337 GOSUB 3900 : 'Termodinamik Hesaplamalar
400 REM *** BULUNAN SONUÇLAR YAZDIRILIYOR... ***
410 CLS:LOCATE 10,30:PRINT "1- EKRAN ÇIKIŞI":PRINT TAB(30)"2- YAZICI
ÇIKIŞI":PRINT :PRINT TAB(33)"SEÇİM NİZ...?..";:INPUT "",YAZ
411 IF YAZ=1 OR YAZ=2 THEN :ON YAZ GOTO 420,700:ELSE 410
420 REM ** SONUÇLARIN EKRANDAN ÇİZİLMESİ **
430 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
440 IF SCN=1 THEN :PRINT TAB(9)"
 $\ln(1/T)$ ";TAB(25)" $\ln A$ ";TAB(30)" $\ln(1/T) / \ln A$ "
";TAB(52);"Log( $dA/dT$ )/Log(1-A)":PRINT STRING$(80,196):ELSE 460
450 FOR J=2 TO ND:PRINT TAB(10)USING "###.###" ###.###
###.### "###.###";DELT(J);ALFA(J);X(J);Y(J):NEXT
J:PRINT STRING$(80,196)
460 IF SCN>1 AND SCN<>5 THEN :PRINT "KM n";TAB(12)"E [kJ/mol]
[kcal/mol]";TAB(38)"Log A";TAB(50)"m";TAB(60)"c";TAB(70)"r":PRINT
STRING$(80,196):ELSE 480
470 FOR J=1 TO 17:PRINT KM$(J);TAB(12)USING "###.###" ###.###
###.### "###.###"
###.###";E(J);E(J)*.239;LGZ(J);M(J);C(J);R(J):NEXT J
471 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 471
472 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
473 PRINT "KM n";TAB(12)"E [kJ/mol] [kcal/mol]";TAB(38)"Log
A";TAB(50)"m";TAB(60)"c";TAB(70)"r":PRINT STRING$(80,196)
474 FOR J=18 TO KM:PRINT KM$(J);TAB(12)USING "###.###" ###.###
###.### "###.###"
###.###";E(J);E(J)*.239;LGZ(J);M(J);C(J);R(J):NEXT J
480 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"KM n";TAB(23)"E
[kJ/mol]";TAB(35)"[kcal/mol]";TAB(46)"Log A";TAB(64)"Dm":PRINT
STRING$(80,196):ELSE 500
490 FOR J=1 TO 15:PRINT TAB(10)KM$(J);TAB(24)USING "###.###" ###.###
###.### "###.###";E(J)*4.185;E(J);LGZ(J);LZZD(J):NEXT J
491 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 491
492 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
493 PRINT TAB(10)"KM n";TAB(23)"E
[kJ/mol]";TAB(35)"[kcal/mol]";TAB(46)"Log A";TAB(64)"Dm":PRINT
STRING$(80,196):ELSE 500
494 FOR J=16 TO KM:PRINT TAB(10)KM$(J);TAB(24)USING "###.###"
###.### "###.###"
###.###";E(J)*4.185;E(J);LGZ(J);LZZD(J):NEXT J
500 LOCATE 22,26:PRINT "DEVAM ÇİZİMİNİZİ ÇİZMEK İÇİN TUŞUNA BASINIZ"
510 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 520 ELSE 510
520 CLS:PRINT :PRINT
530 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Korelasyon Katsayısı" r =
"USING "###.###";HV
540 IF SCN>1 AND SCN<>5 THEN :PRINT TAB(10)"Maksimum Korelasyon
Katsayısı" r = "USING "###.###";HV
550 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Eşim m =
"USING "###.###";HM:PRINT TAB(10)"Kayma c =
"USING "###.###";HC:PRINT
560 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Aktivasyon Enerjisi E =
";HE;"kJ/mol [";.239*HE;" kcal/mol ]"
570 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Frekans Faktörü Log A = "USING
"###.###";HLGZ;:
580 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Tepkime Mertebesi = ";USING
"###.###";C

```

```

590 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Kinetik Model          = ";HKM$
600 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"Minimum Standart Sapma Dm = "USING
"####.####";LD:PRINT TAB(10)"Frekans Fakt"r□ Log A      = ";USING
"####.####";LGA;:PRINT " 1/s";:ELSE 610
601 PRINT TAB(10)"Kinetik Model          = ";HKM$:PRINT
TAB(10)"Aktivasyon Enerjisi E          = ";USING "####.####";HE*4.185;
602 PRINT " kJ/mol [";HE;" kcal/mol ]"
610 PRINT :PRINT :PRINT TAB(10)"Aktivasyon Entropisi      S =
"USING "####.##";S;:PRINT " J/mol"
620 PRINT TAB(10)"Aktivasyon Entalpisi      H = "USING
"####.##";H;:PRINT " kJ/mol÷K"
630 PRINT TAB(10)"Aktivasyon Serbest Enerjisi  G = "USING
"####.##";G;:PRINT " kJ/mol
640 LOCATE 23,25:PRINT "DEVAM ~€~N <C> TU□UNA BASINIZ"
650 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 660 ELSE 650
660 NEXT K:GOSUB 6000:RUN
900 REM ** Minimum D DeSerinin Hesapland□$□ B"l□m **
910 HD=LZZD(1):LD=LZZD(1)
920 FOR MNM=1 TO KM
930 IF LZZD(MNM)<LD THEN
LD=LZZD(MNM):HE=E(MNM):LGA=LGZ(MNM):HKM$=KM$(MNM)
940 NEXT MNM:RETURN
950 REM ** Maksimum r DeSerinin Saptand□$□ B"l□m **
960 HV=0:LV=0
970 FOR MXM=1 TO KM
980 IF R(MXM)>HV THEN
:HV=R(MXM):HM=M(MXM):HC=C(MXM):HE=E(MXM):HLGZ=LGZ(MXM):HKM$=KM$(MXM)
990 NEXT MXM:RETURN
1060 FOR J=2 TO ND
1070 X(J)=DELT(J)/DLGWR(J):Y(J)=DLGRATE(J)/DLGWR(J)
1080 NEXT J:RETURN
1500 REM * Dharwadker's Treatment (1969)*
1510 FOR J=1 TO ND
1520 X(J)=T(J)-TS
1530 Y(J)=LOG(ABS((G(J))))
2440 NEXT J:RETURN
2500 REM * Coats-Redfern's Treatment (1964) *
2510 FOR J=1 TO ND
2520 X(J)=(1/T(J))
2530 IF KM=1 THEN Y(I)=LOG(G(J)/(LOG(10)*(T(J)^2))/LOG(10)
2540 IF KM<>1 THEN Y(J)=LOG(ABS(G(J))/T(J)^2)/LOG(10)
2550 NEXT J:RETURN
3310 REM * van Krevelen's Treatment *
3320 FOR J=1 TO ND
3330 X(J)=LOG(T(J))
3340 Y(J)=LOG(ABS(G(J)))
3350 NEXT J:RETURN
3500 REM * REGRESYON ANAL~Z~ YAPILIYOR *
3510 Z1=0:Z2=0:Z3=0:Z4=0:Z5=0
3520 IF SCN=1 THEN 3530 ELSE 3580
3530 FOR J=2 TO ND
3540 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
3550 NEXT J
3560 M=((ND-1)*Z3-Z1*Z2)/((ND-1)*Z4-(Z1^2)):C=(Z2-M*Z1)/(ND-
1):D=SQR((Z4-Z1^2/(ND-1))/(Z5-(Z2^2)/(ND-1)))
3570 IF SCN=1 THEN 3630
3580 FOR J=1 TO ND
3590 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
3600 NEXT J
3610 M(JJ)=(ND*Z3-Z1*Z2)/(ND*Z4-Z1^2)
3620 C(JJ)=(Z2-M(JJ)*Z1)/ND:D=SQR((Z4-Z1^2/ND)/(Z5-Z2^2/ND))

```

```

3630 IF SCN=1 THEN R=-M*D
3640 IF SCN=4 OR SCN=6 OR SCN=8 THEN R(JJ)=-M(JJ)*D
3650 IF SCN=2 OR SCN=3 OR SCN=7 THEN R(JJ)=M(JJ)*D
3660 IF SCN=1 THEN HV=R:HM=M:HC=C
3670 RETURN
3700 REM * K~NET~K PARAMETRELER HESAPLANIYOR *
3710 IF SCN=1 THEN HE=-(8.3144*2.303)*M
3720 IF SCN=2 THEN E(JJ)=8.3144*(TS^2)*M(JJ)/1000
3730 IF SCN=3 THEN E(JJ)=8.3144*(TF-IT)*(IT^2)*M(JJ)/100000!
3740 IF SCN=4 THEN E(JJ)=-(8.3144*2.303)*M(JJ)/1000
3750 IF SCN=6 THEN E(JJ)=ABS((-M(JJ)/1000)-0.449)/0.217
3760 IF SCN=7 THEN E(JJ)=(M(JJ)-1)*8.3144*TS/1000
3770 IF SCN=8 THEN E(JJ)=-8.3144*M(JJ)/1000
3780 IF SCN=1 THEN HLGZ=-((8.3144*TS)/HE)*(LOG(.4435)/LOG(10)-
ALMX*(LOG(ALMX)/LOG(10)))
3790 IF SCN=2 OR SCN=3 THEN
Z(JJ)=(Q*E(JJ)*1000/(8.3144*TS^2))*EXP((E(JJ)*1000)/(8.3144*TS))
3800 IF SCN=4 THEN Z(JJ)=((Q*E(JJ)*1000)/8.3144)*EXP(C(JJ))
3810 IF SCN=6 THEN
Z(JJ)=EXP(C(JJ)+0.483*(E(JJ)^0.435))*Q*1000*8.3144/E(JJ)
3820 IF SCN=7 AND C(JJ)>=-88 THEN Z(JJ)=Q*EXP(C(JJ))*((0.368/TS)^(-
E(JJ)*1000/(8.3144*TS)))*(E(JJ)*1000/(8.3144*TS))
3830 IF SCN=7 AND C(JJ)<-88 THEN Z(JJ)=Q*EXP(-88)*((0.368/TS)^(-
E(JJ)*1000/(8.3144*TS)))*(E(JJ)*1000/(8.3144*TS))
3840 IF SCN=8 THEN Z(JJ)=EXP(C(JJ))*Q*E(JJ)*1000/8.3144
3850 IF SCN>1 THEN LGZ(JJ)=LOG(ABS(Z(JJ)))/LOG(10)
3890 RETURN
3900 REM * TERMOD~NAM~K HESAPLAMALAR YAPILIYOR *
3910 PLANK=6.6262E-34
3920 BOLTZ=1.3807E-23
3930 IF SCN<>5 THEN S=(HLGZ+LOG(PLANK/(BOLTZ*TS))/LOG(10))*8.3144
3940 IF SCN=5 THEN S=(LGA+LOG(PLANK/(BOLTZ*TS))/LOG(10))*8.3144
3950 IF SCN<>5 THEN G=HE-S*TS/1000
3960 IF SCN=5 THEN G=HE*4.184-S*TS/1000
3970 IF SCN<>5 THEN H=HE-8.3144*TS/1000
3980 IF SCN=5 THEN H=HE*4.184-8.3144*TS/1000
3990 RETURN
4000 REM * FARKLI K~NET~K MODELLER VE g(à)'NIN HESAPLANMASI *
4010 FOR J=1 TO ND
4020 IF JJ=1 THEN G(J)=-1*LOG(1-ALFA(J)) : 'Fn n=1
4030 IF JJ=2 THEN G(J)=ALFA(J) : 'Fn n=0
4040 IF JJ=3 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(2/3))/(2/3) : 'Fn n=1/3
4050 IF JJ=4 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2))/(1/2) : 'Fn n=1/2
4060 IF JJ=5 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))/(1/3) : 'Fn n=2/3
4070 IF JJ=6 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))/(-1) : 'Fn n=2
4075 IF JJ=7 THEN G(J)=(1/(1-ALFA(J)))^2 : 'Fn n=3
4077 IF JJ=8 THEN G(J)=2*((1-ALFA(J))^(1/2))-1 : 'Fn n=3/2
4080 IF JJ=9 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2)) : 'R2
4090 IF JJ=10 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3)) : 'R3
4095 IF JJ=11 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^(2/3) : 'A1.5
4100 IF JJ=12 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/2) : 'A2
4110 IF JJ=13 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/3) : 'A3
4120 IF JJ=14 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/4) : 'A4
4130 IF JJ=15 THEN G(J)=(1-ALFA(J))*(LOG(1-ALFA(J)))+ALFA(J) : 'D2
4140 IF JJ=16 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))^2 : 'D3
4149 IF JJ=17 THEN G(J)=1-(2/3)*ALFA(J)-(1-ALFA(J))^(2/3) : 'D4
4150 IF JJ=18 THEN G(J)=((1-ALFA(J))^(1/3)-1)^2 : 'Z1
4151 IF JJ=19 THEN G(J)=LOG(ALFA(J)/(1-ALFA(J))) : 'B1
4152 IF JJ=20 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^2 : 'B2
4153 IF JJ=21 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^3 : 'B3
4154 IF JJ=22 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^4 : 'B4

```

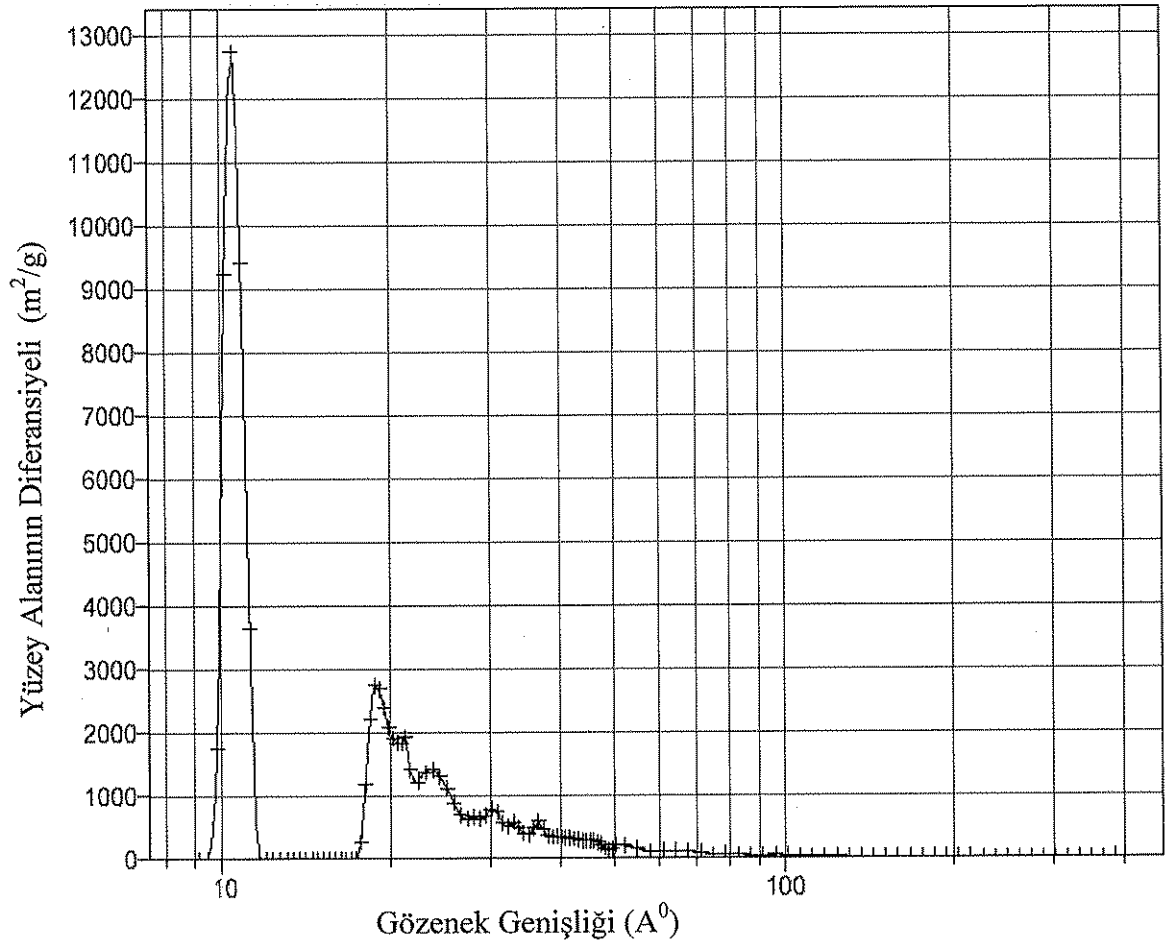
```

4170 NEXT J:RETURN
5000 REM ** BU PROGRAMDA KULLANILAN FARKLI Y^NTEMLER ~E^N FARKLI
K^NET^K **
5010 REM ** MODELLER KULLANILARAK K^NET^K PARAMETRELER^N
HESAPLANMASI **
5020 REM ** ~E^N GEREKL^ TG VER^LER^N^N Y^KLEND^!^ KISIM
**
5030 OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
5040 INPUT #1,ND$,ND
5050 INPUT #1,Q$,WO$,RW$,WF$,IT$,TS$,TF$,ALMX$
5051 INPUT #1,Q,WO,RW,WF,IT,TS,TF,ALMX
5052 INPUT #1,TMP$,W$,ALFA$,RATE$
5053 FOR J=1 TO ND
5054 INPUT #1,T(J),W(J),ALFA(J),RATE(J):NEXT J
5055 CLOSE #1
5056 KM=22:FOR J=1 TO KM:READ KM$(J):NEXT J
5057 DATA
"Fn1","Fn0","Fn1/3","Fn1/2","Fn2/3","Fn2","Fn3","Fn3/2","R2","R3","A
1.5","A2","A3","A4","D2","D4","D3","Z1","B1","B2","B3","B4"
5060 RETURN
6000 REM ***** MEVCUT VERILERIN YAZICI DOKUMUNUN ALINMASI *****
6010 CLS:LOCATE 10,20:PRINT "1- VER^LER^N YAZICI CIKISINI
ISTİYORUM":PRINT TAB(20)"2- YAZICI ÇIKIŞI İSTEMİYORUM":PRINT :PRINT
TAB(33)"SEC^M^N^Z...?..":INPUT "",YAZ
6011 IF YAZ=1 OR YAZ=2 THEN :ON YAZ GOTO 6020,6100:ELSE 6010
6020 LPRINT "DOSYA ADI =";DOS$
6021 LPRINT :LPRINT "VER^ SAYISI =";ND
6022 LPRINT :LPRINT "    Q          WO          RW          WF          IT          TS
TF          ALMX"
6023 LPRINT Q,WO,RW,WF,IT,TS,TF,ALMX:LPRINT
6024 LPRINT "          T          W          ALFA          RATE"
6025 FOR J=1 TO ND
6026 LPRINT T(J),W(J),ALFA(J),RATE(J)
6027 NEXT J
6100 RETURN

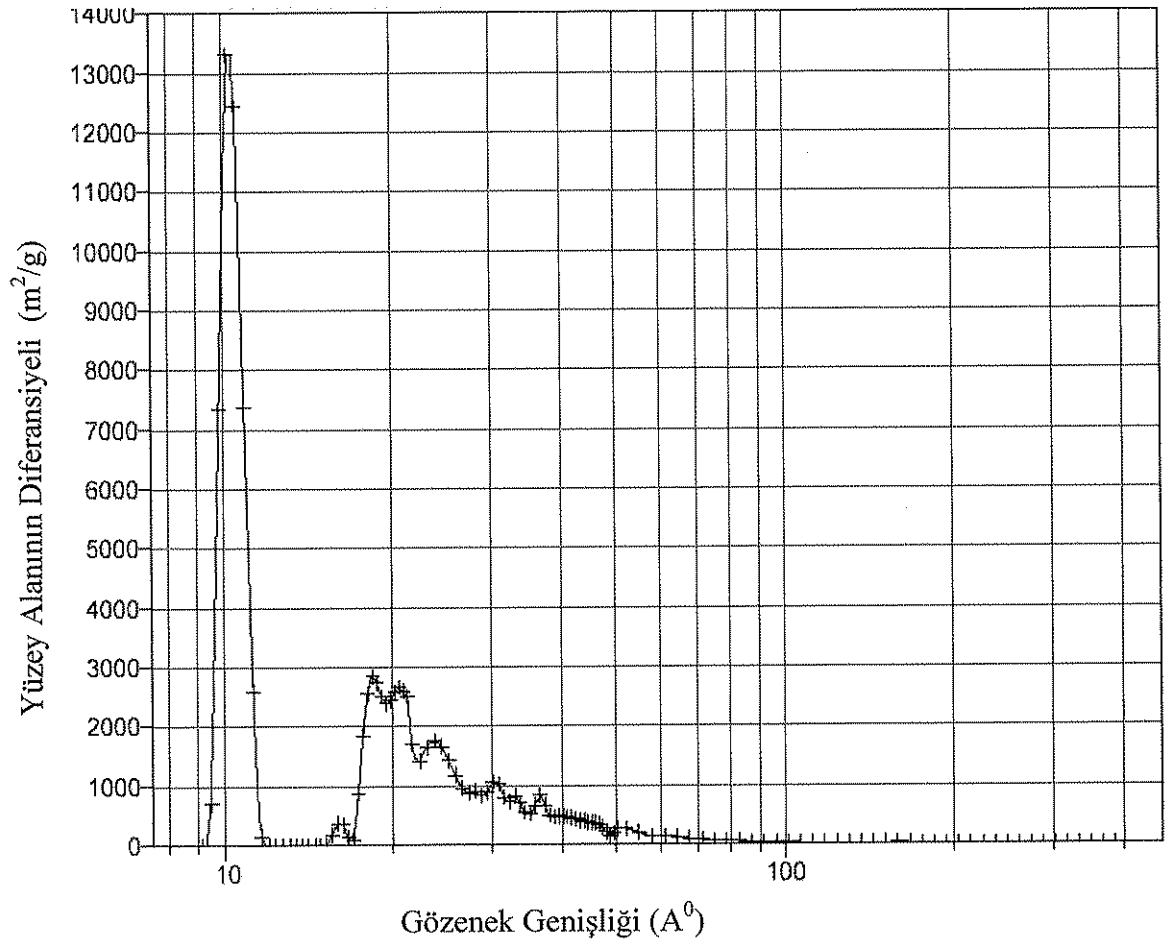
```

EK E

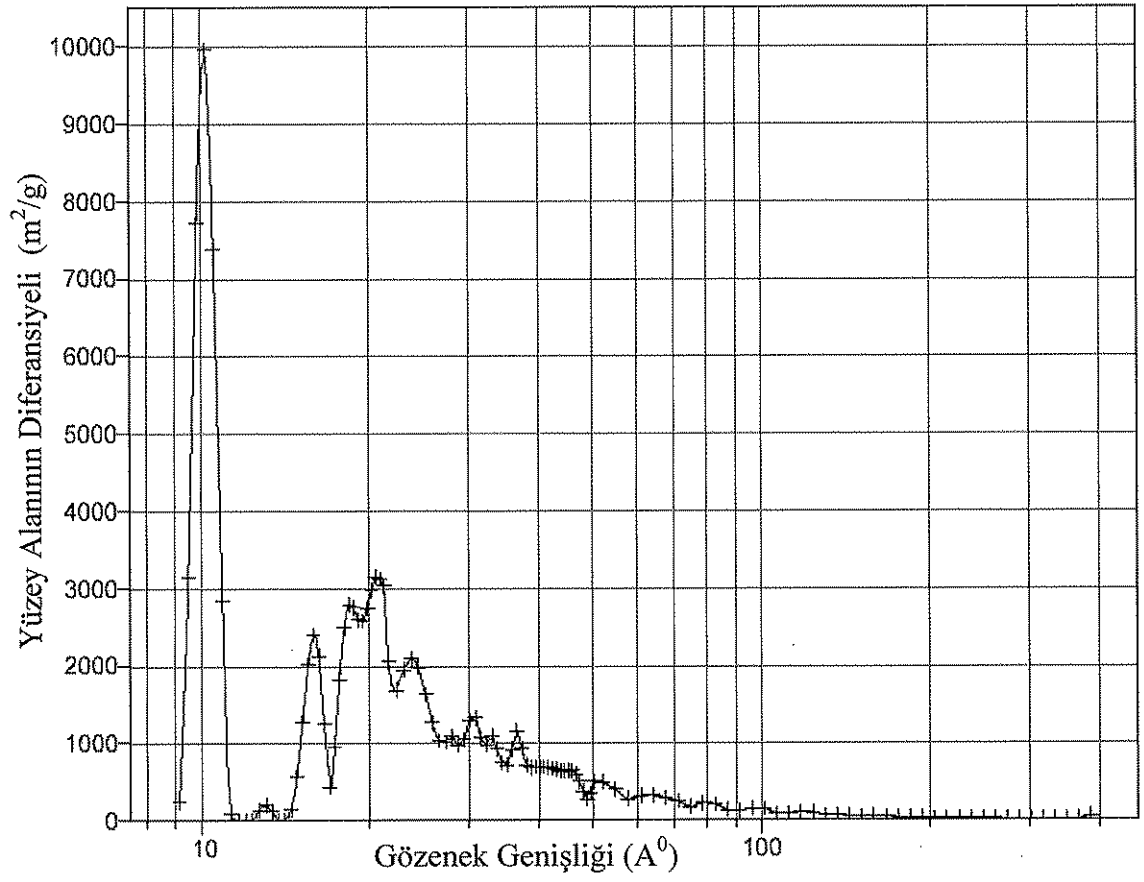
AKTİF KARBONLARIN GÖZENEK BOYUTU DAĞILIMLARI



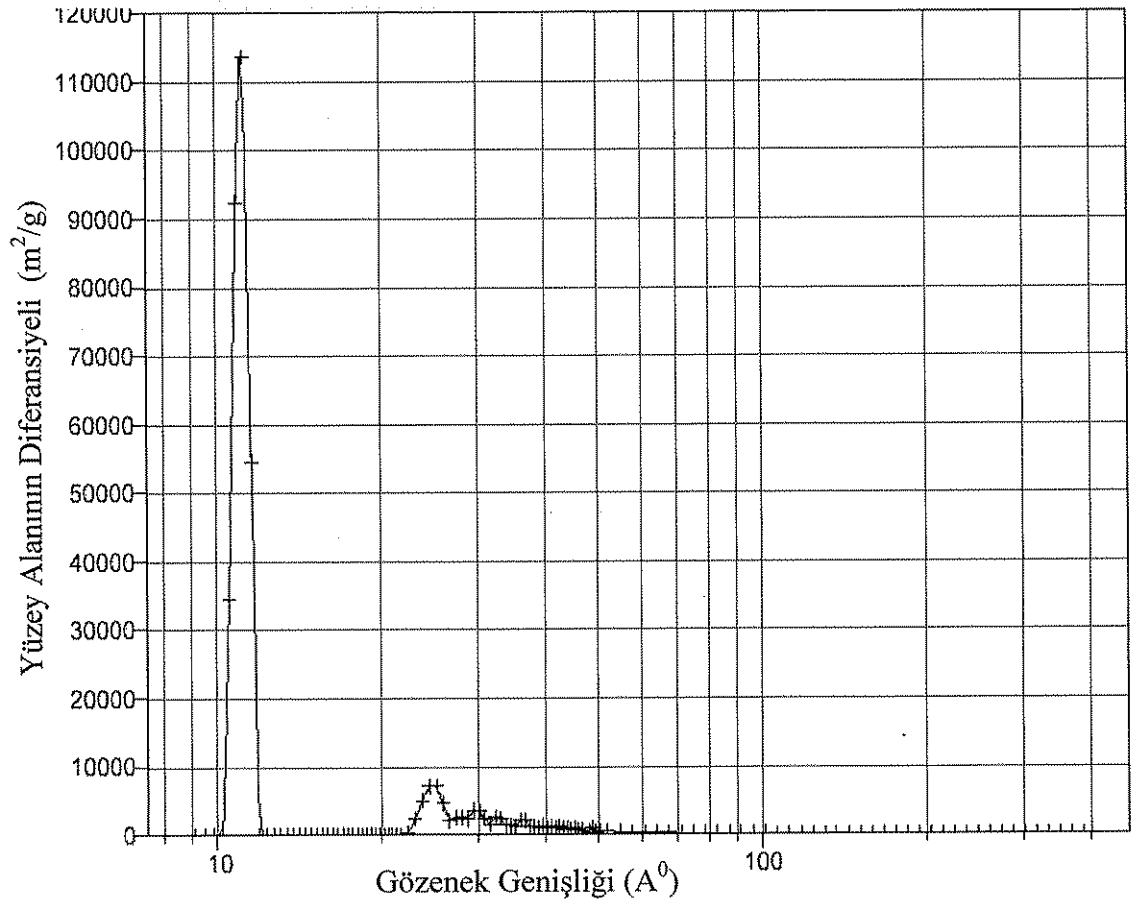
Şekil E1: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu Gözenek Boyutu Dağılımı



Şekil E2: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu Gözenek Boyutu Dağılımı



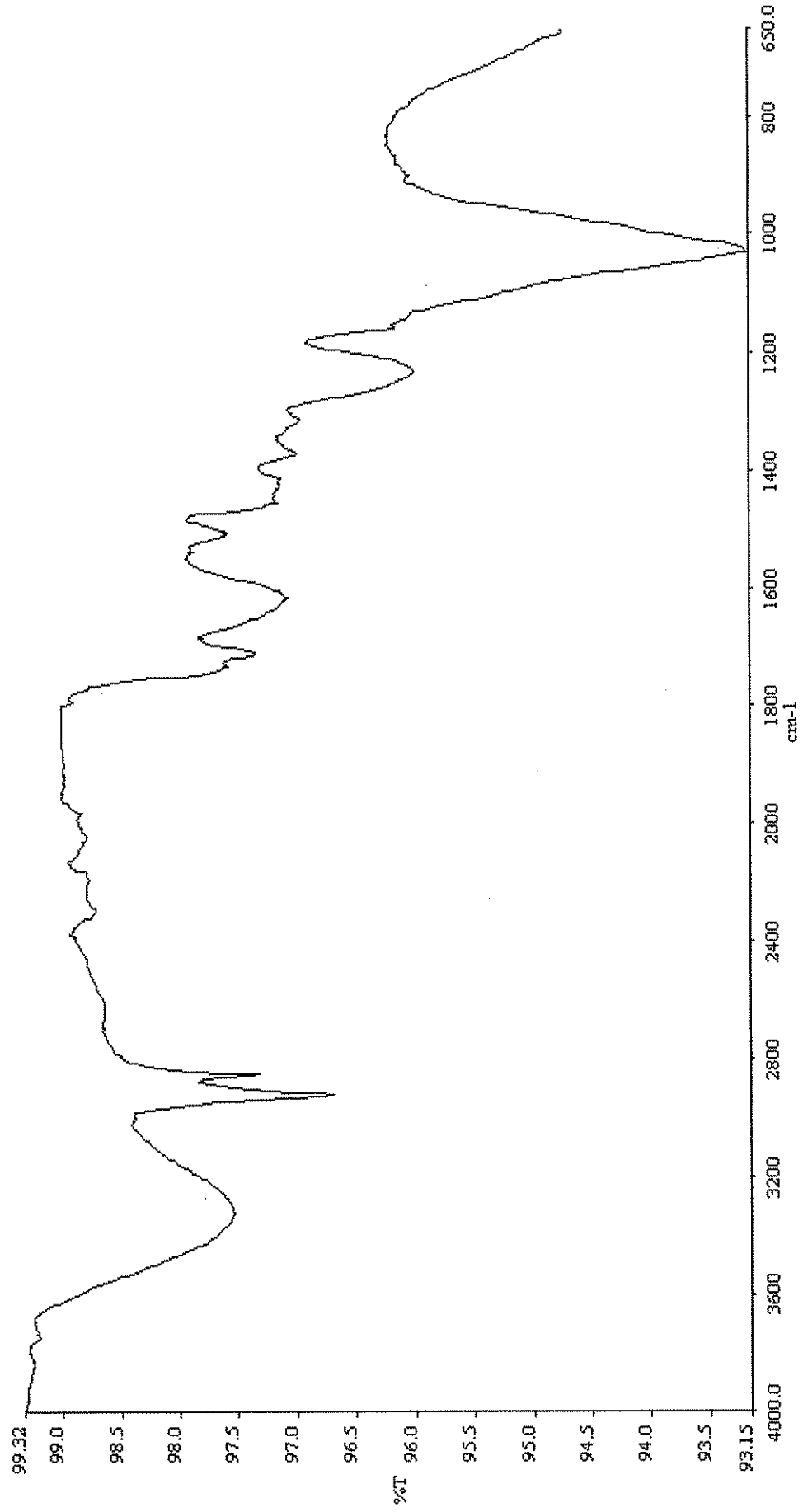
Şekil E3: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu Gözenek Boyutu Dağılımı



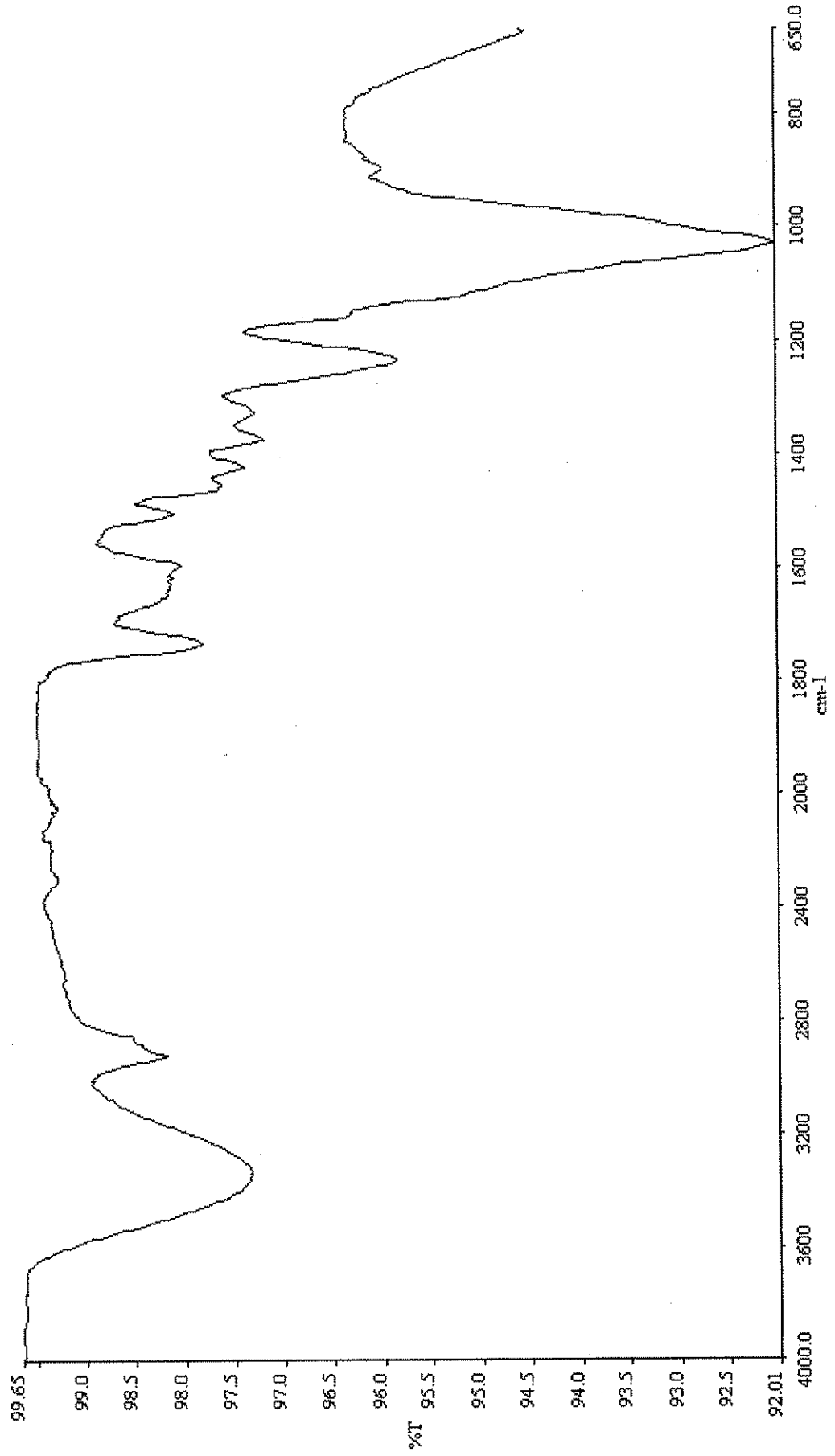
Şekil E4: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu Gözenek Boyutu Dağılımı

EK F

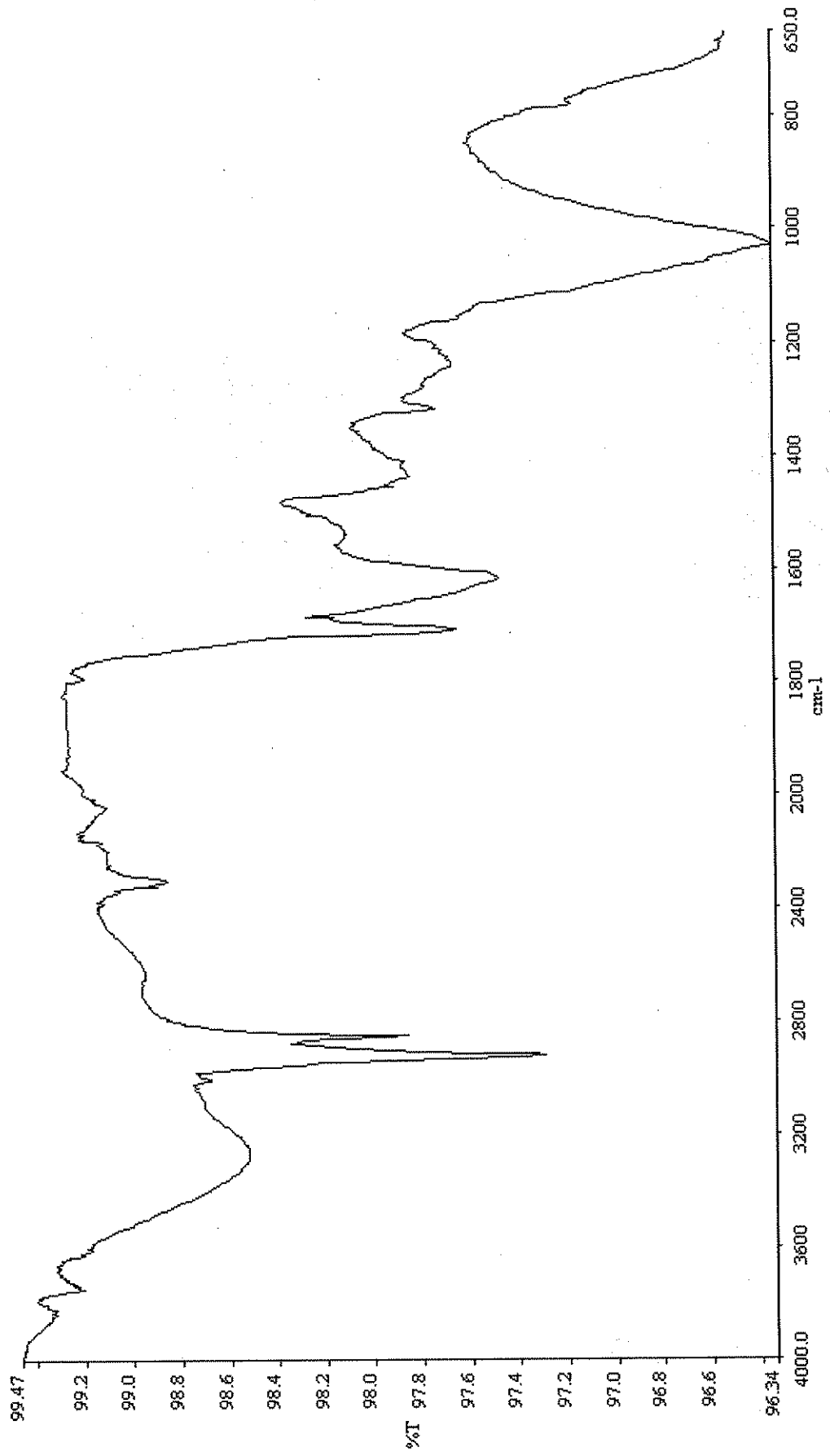
**BİYOKÜTLE HAMMADDELERİ, KARBONİZASYON KATI ÜRÜNLERİ
VE AKTİF KARBONLARIN FTİR ANALİZ GRAFİKLERİ**



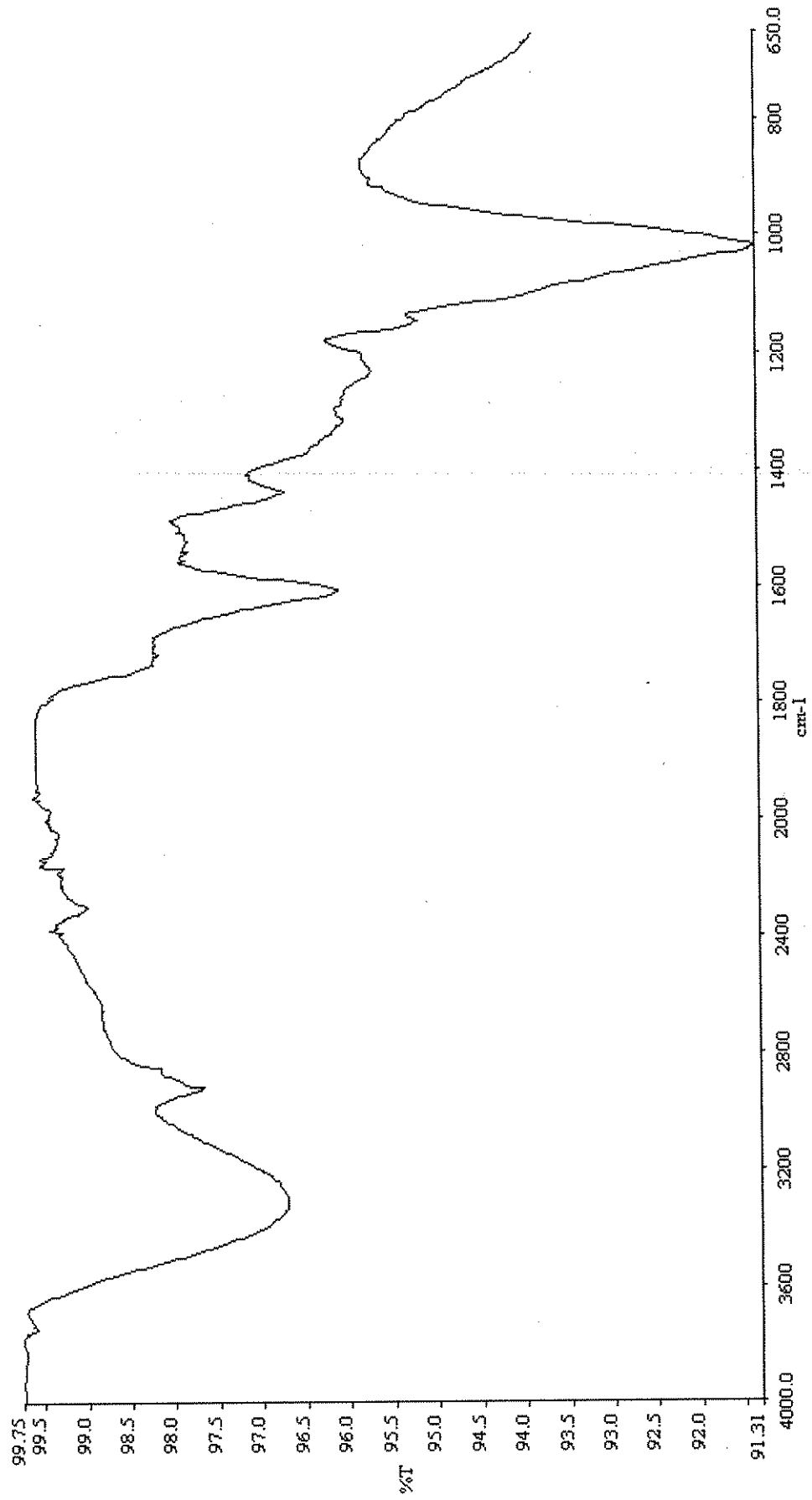
Şekil F.1: Fındık Kabuğu Hammaddesinin FTIR Grafiği



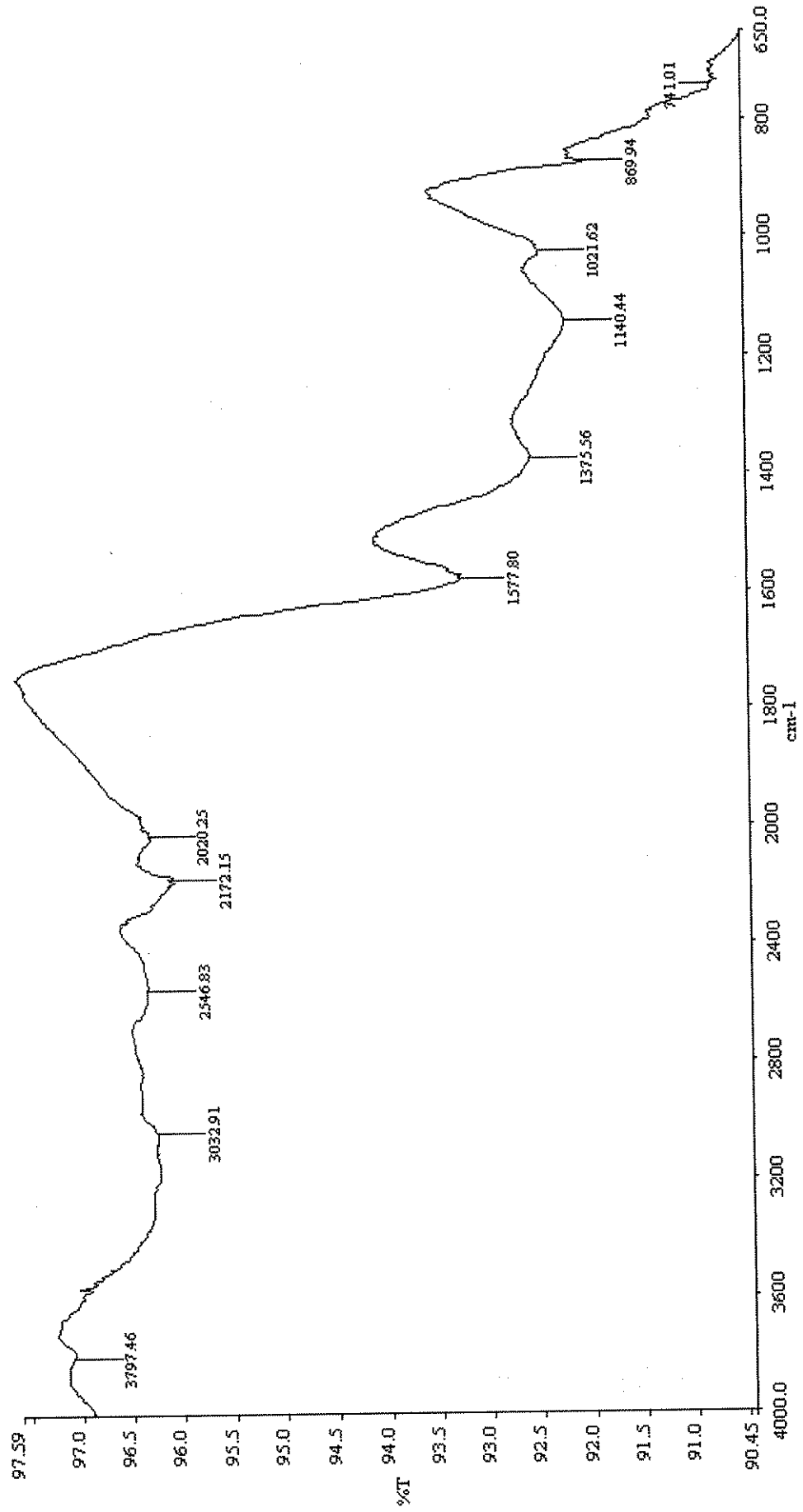
Şekil F.2: Kayısı Çekirdeği Hammaddesinin FTIR Grafiği



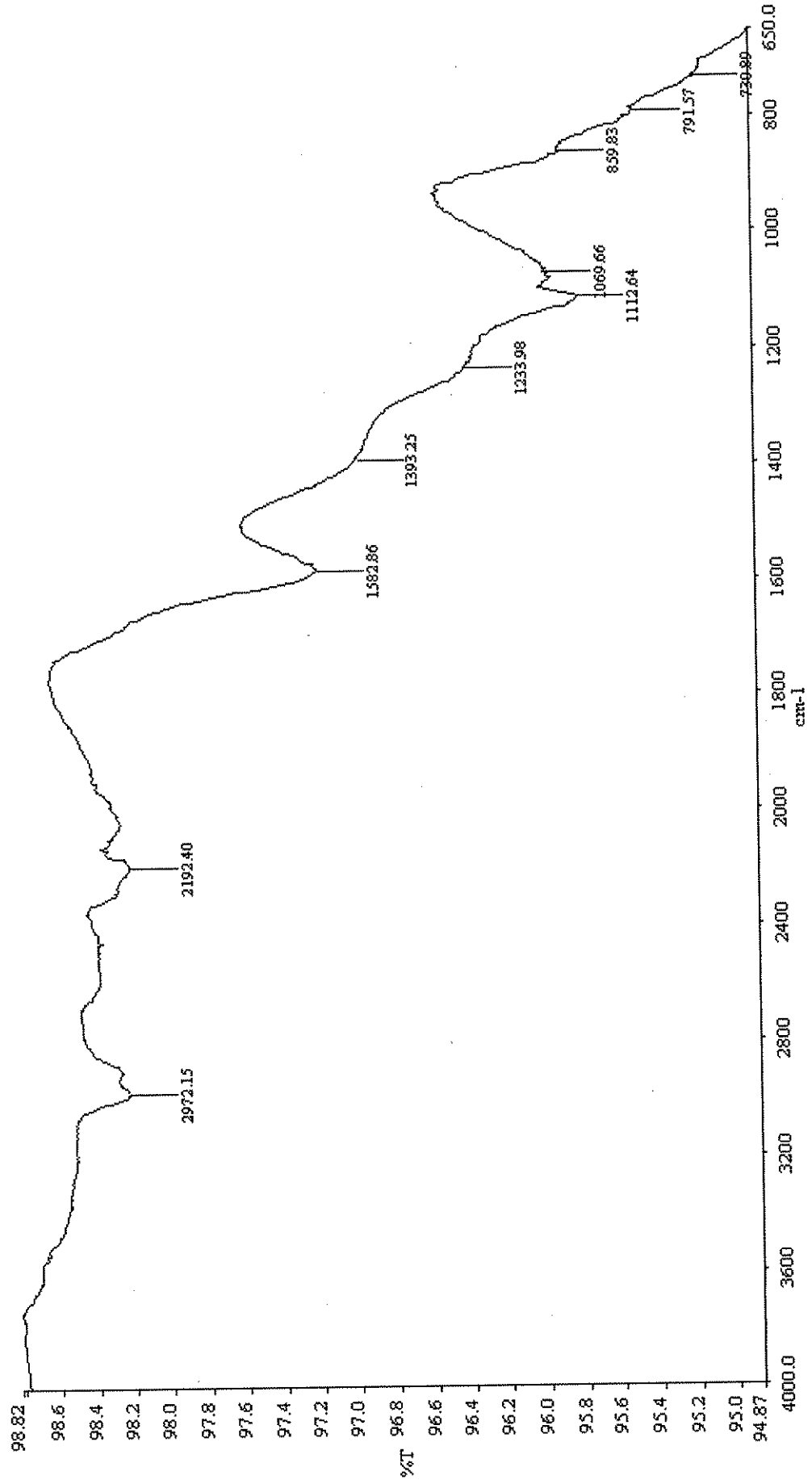
Şekil F.3: Üzüm Çekirdeği Hammaddesinin FTIR Grafiği



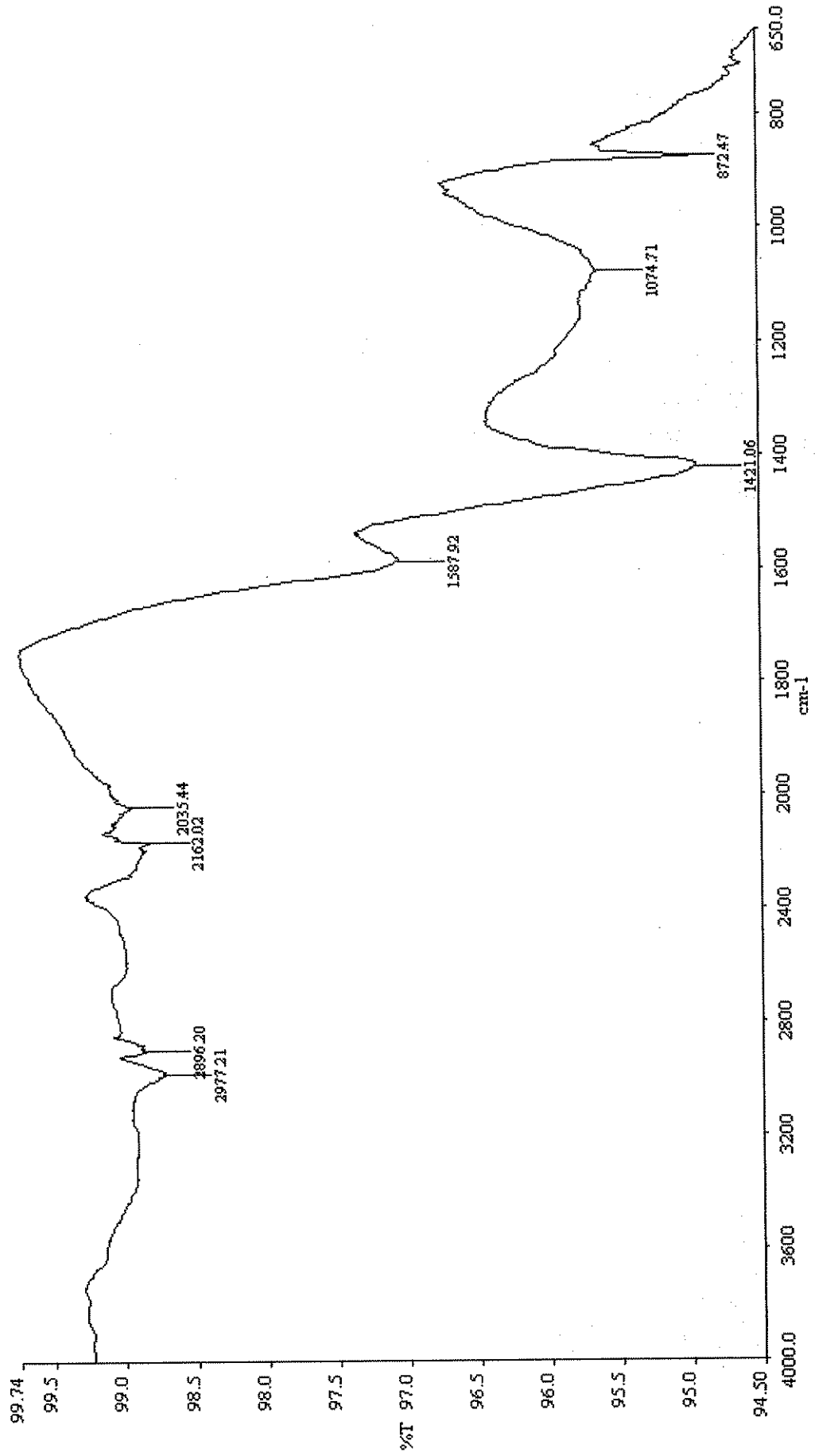
Şekil F.4: Kestane Kabuğu Hammaddesinin FTIR Grafiği



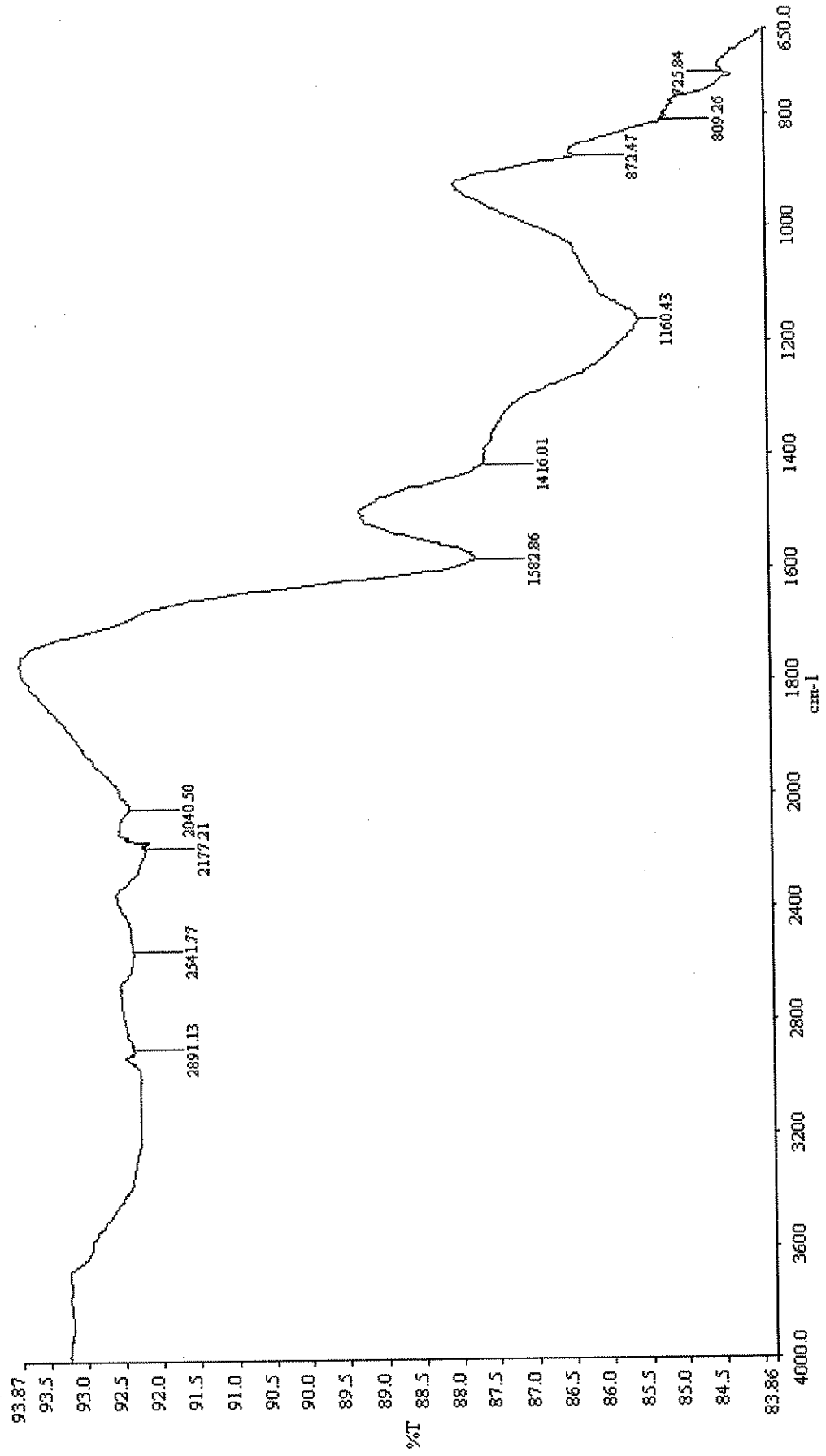
Şekil F.5: Fındık Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürününün FTIR Grafiği



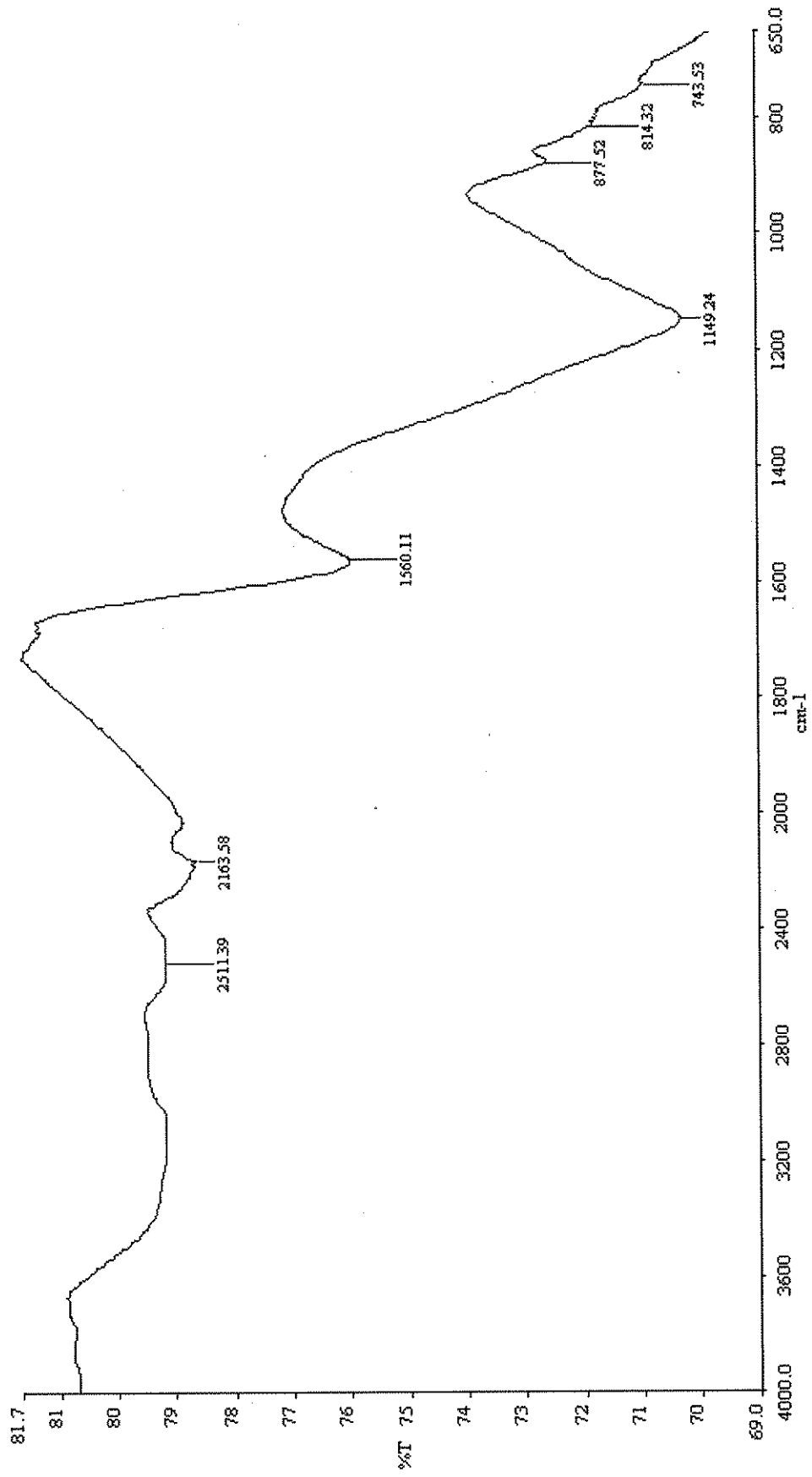
Şekil F.6: Kayısı Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürününün FTIR Grafiği



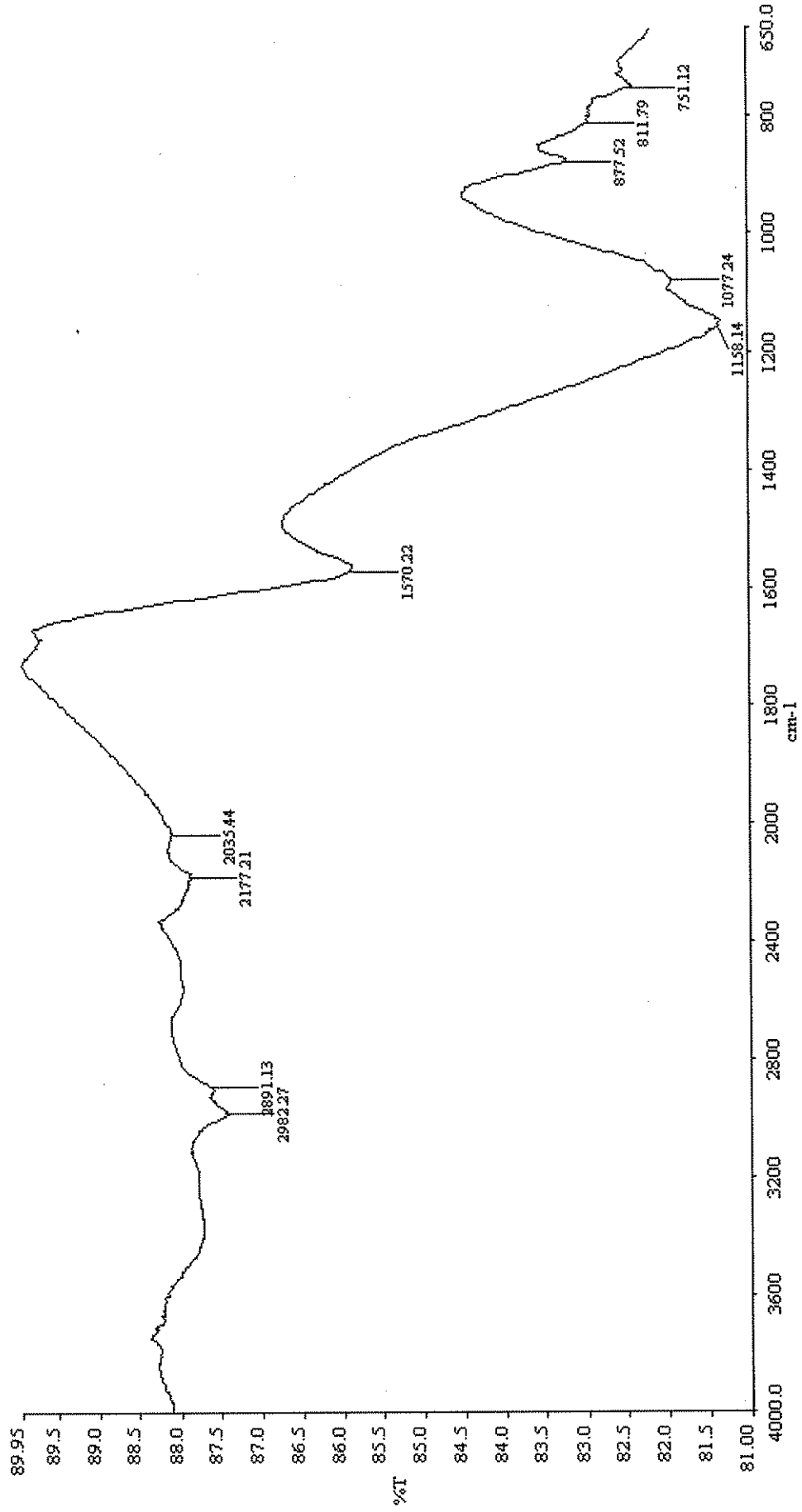
Şekil F.7: Üzüm Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürününün FTIR Grafiği



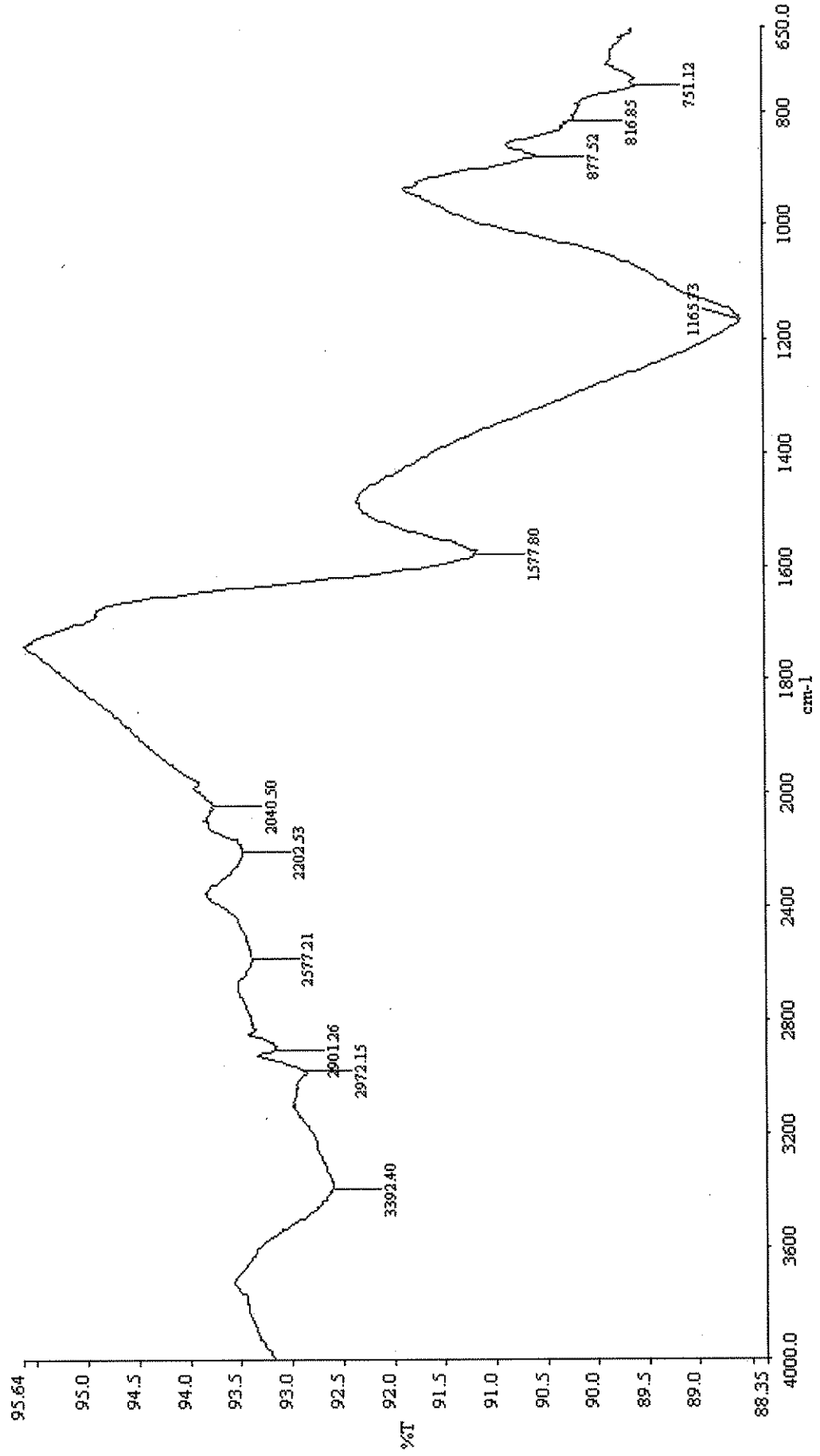
Şekil F.8: Kestane Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürünü'nün FTIR Grafiği



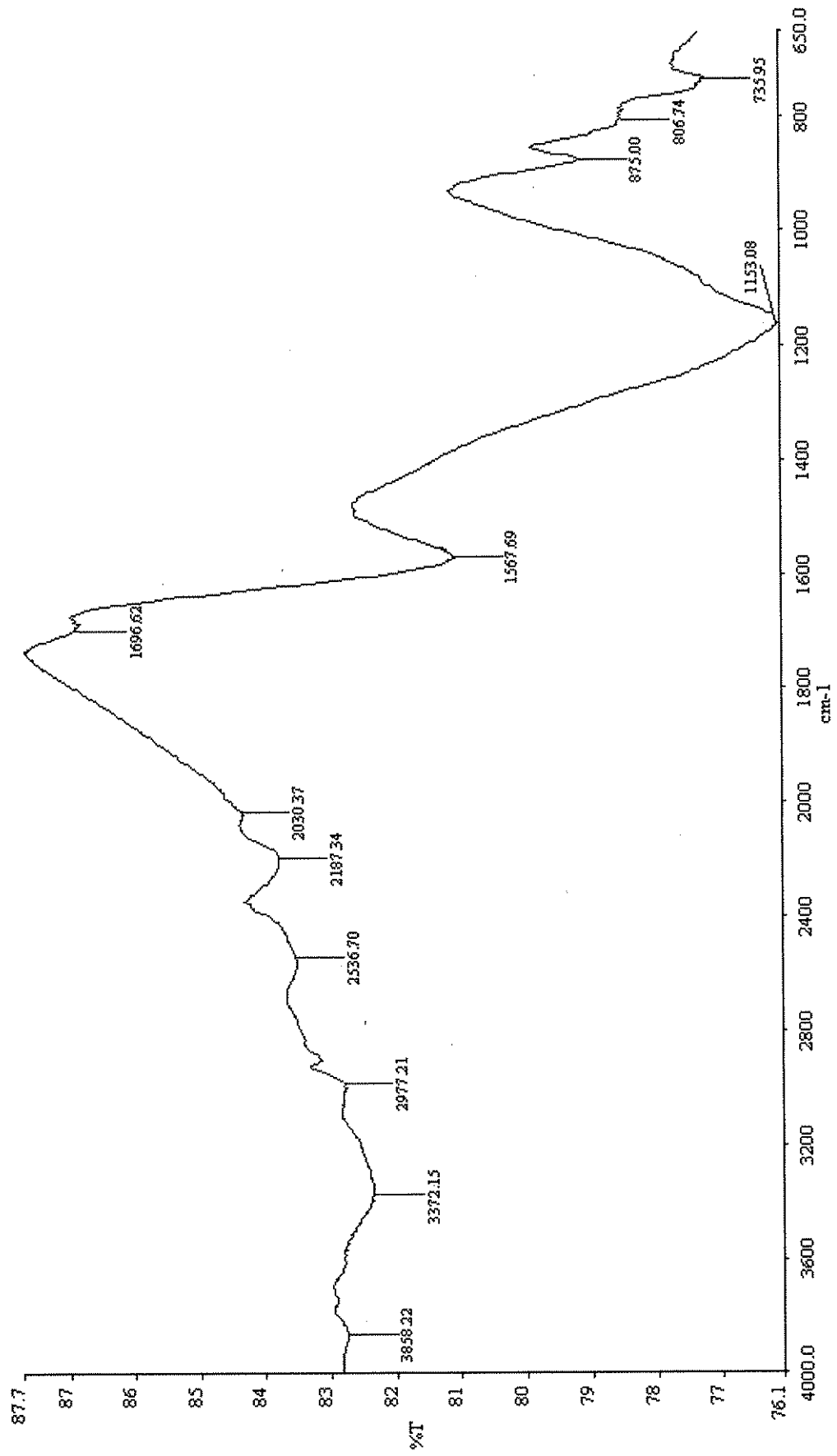
Şekil F.9: Fındık Kabuğu Aktif Karbonunun FTIR Grafiği



Şekil F.10: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonunun FTIR Grafiği



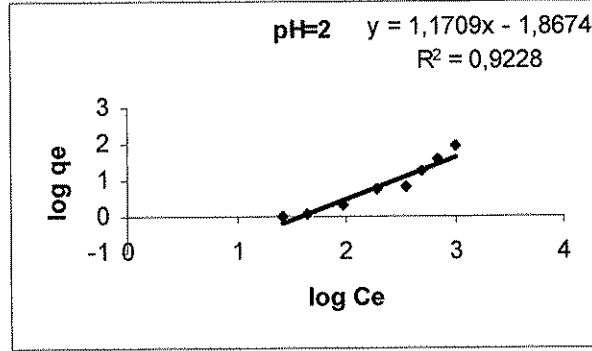
Şekil F.11: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun FTIR Grafiği



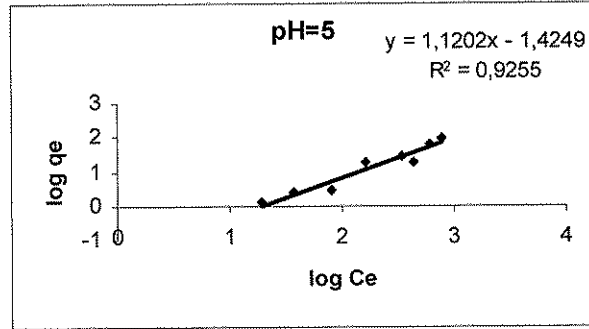
Şekil F.12: Kestane Kabuğu Aktif Karbonunun FTIR Grafiği

EK G

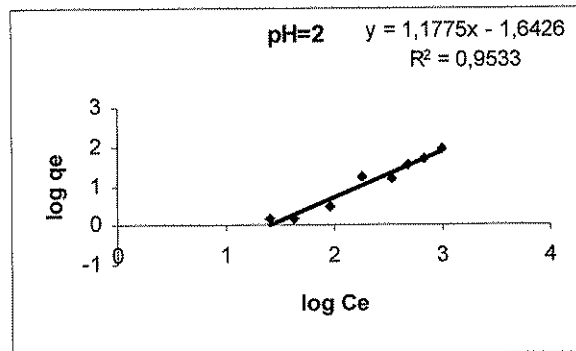
**BAKIR ADSORPSİYONU DENEY SONUÇLARININ FREUNDLICH VE
LANGMUIR İZOTERMLERİ**



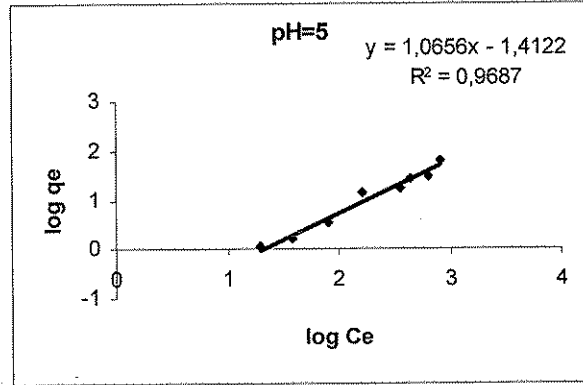
Şekil G1: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=2)



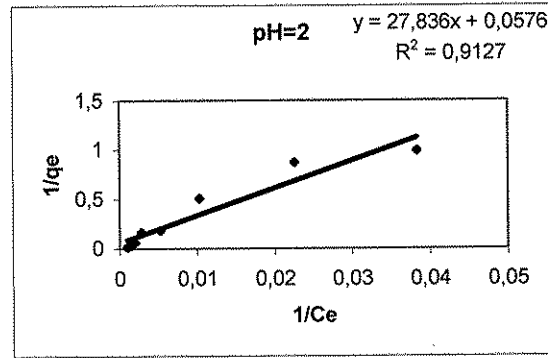
Şekil G2: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=5)



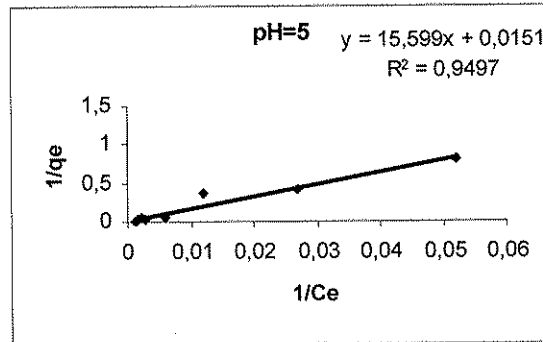
Şekil G3: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=2)



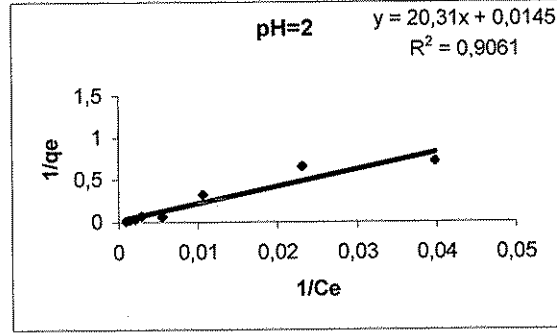
Şekil G4: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=5)



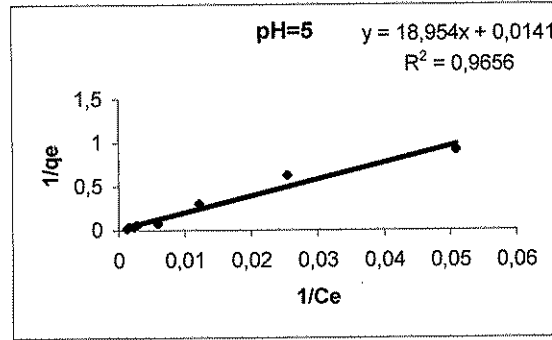
Şekil G5: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=2)



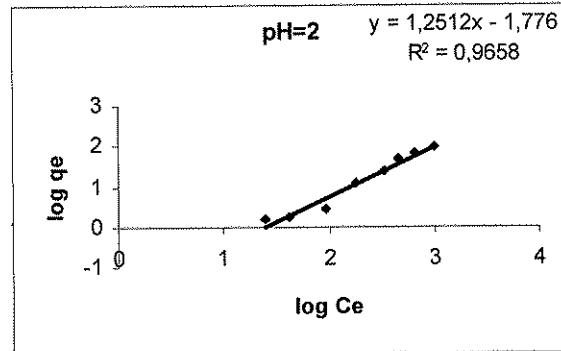
Şekil G6: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=5)



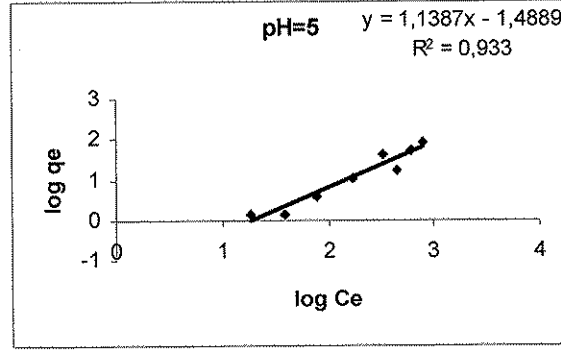
Şekil G7: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=2)



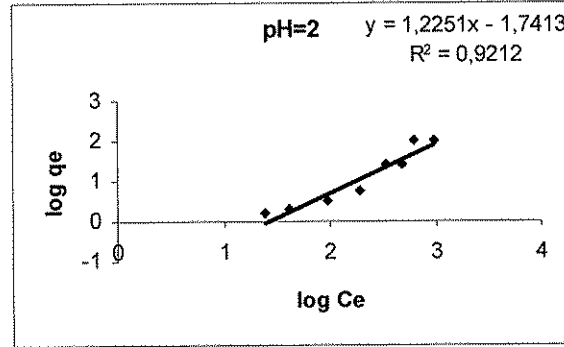
Şekil G8: Fındık Kabuğu Aktif Karbonu ile 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=5)



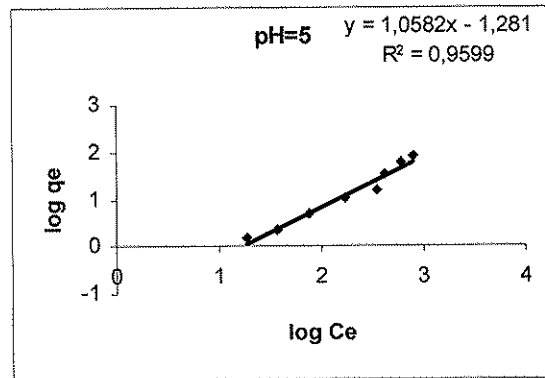
Şekil G9: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=2)



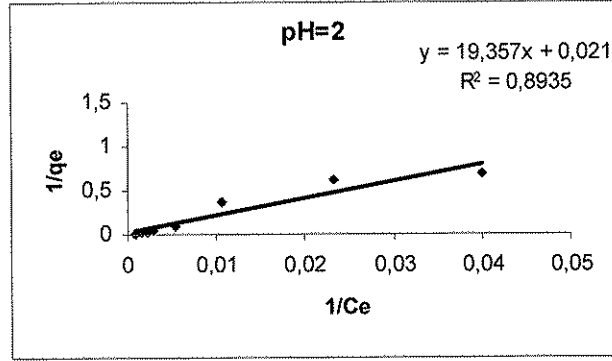
Şekil G10: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=5)



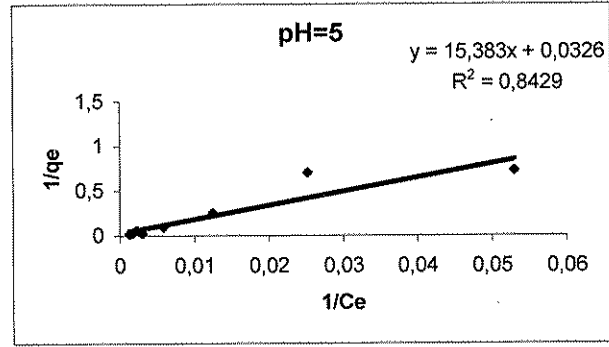
Şekil G11: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=2)



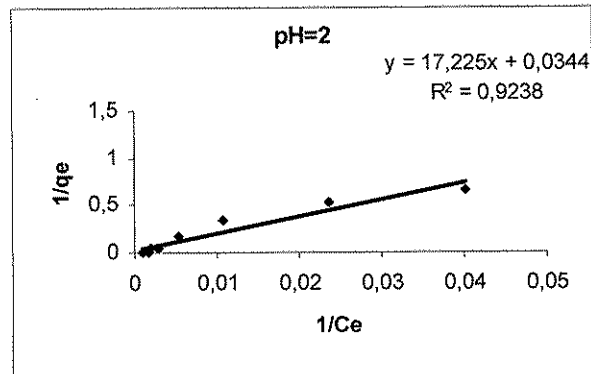
Şekil G12: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=5)



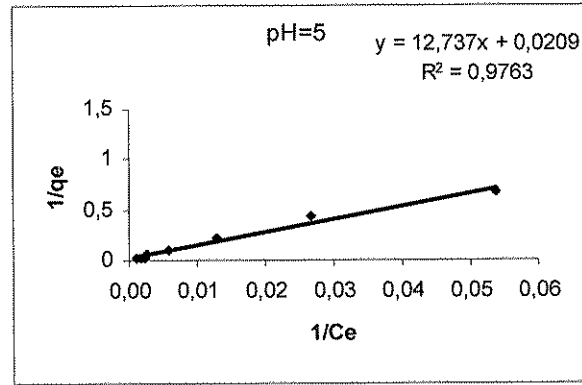
Şekil G13: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 298 K'de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=2)



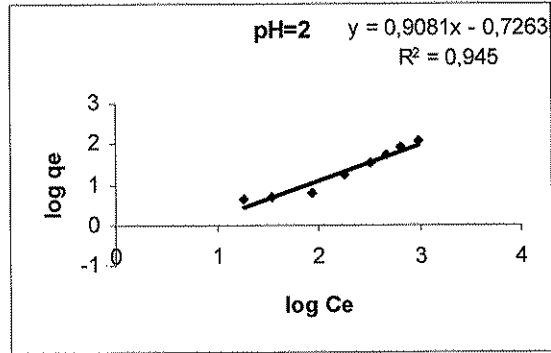
Şekil G14: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 298 K'de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=5)



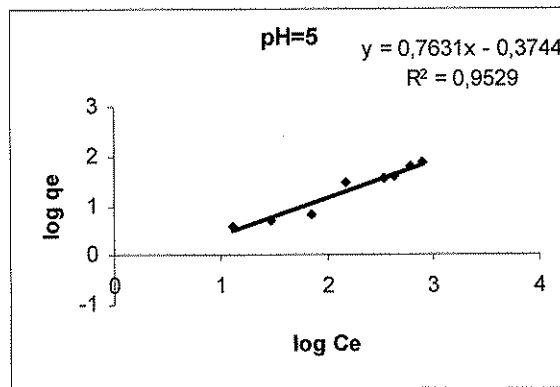
Şekil G15: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 308 K'de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=2)



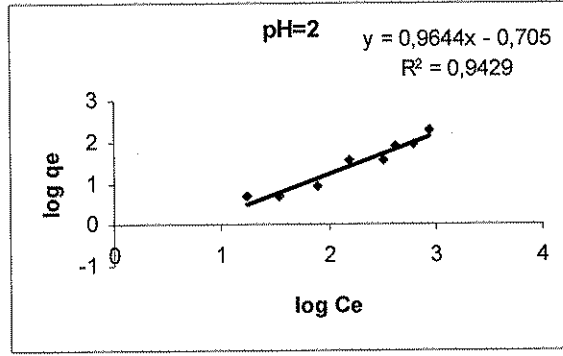
Şekil G16: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonu ile 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deney Sonuçlarının Langmuir İzotermi ile Uyumu (pH=5)



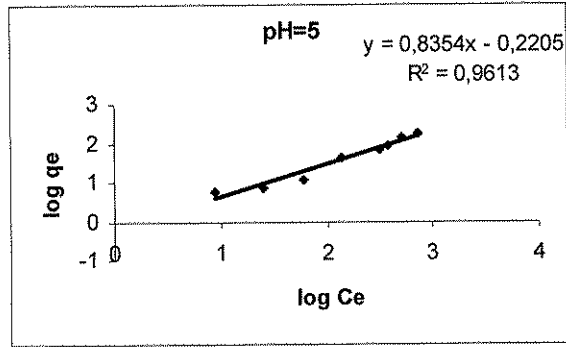
Şekil G17: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=2)



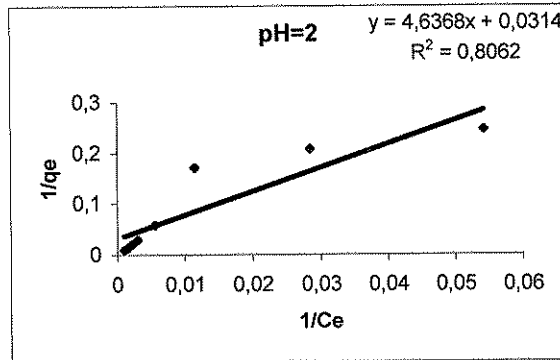
Şekil G18: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu ile 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi ile Uyumu (pH=5)



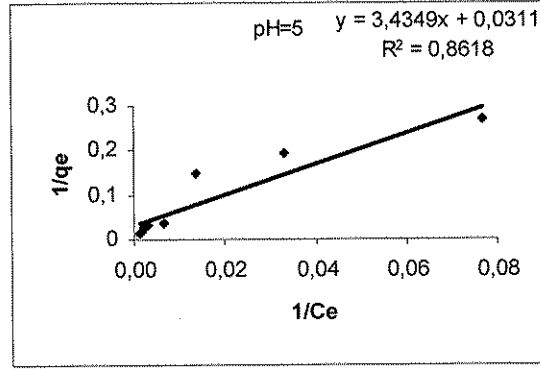
Şekil G19: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu İle 308 K'de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi İle Uyumu (pH=2)



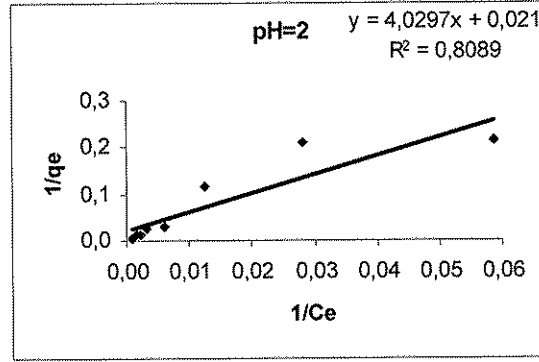
Şekil G20: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu İle 308 K'de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi İle Uyumu (pH=5)



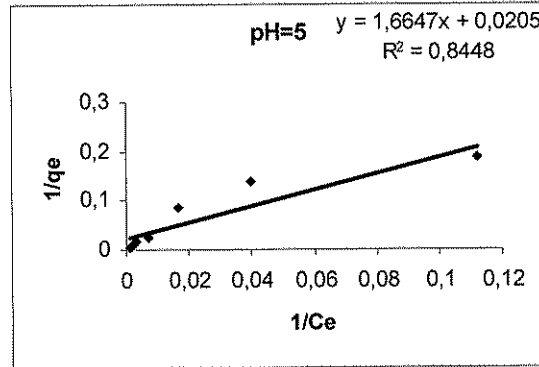
Şekil G21: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu İle 298 K'de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=2)



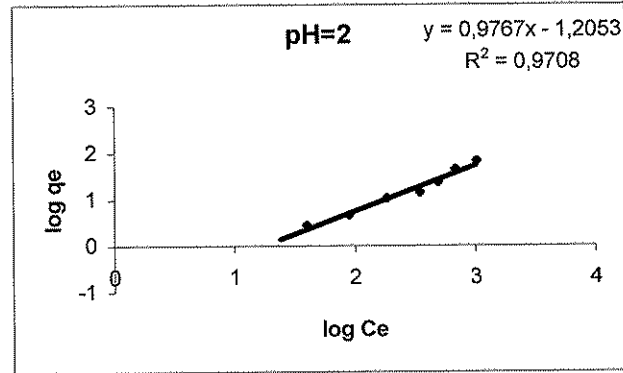
Şekil G22: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu İle 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=5)



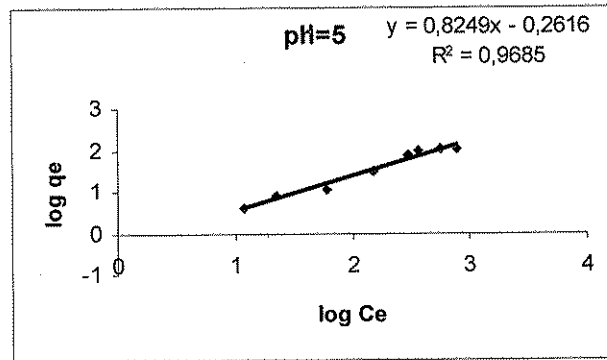
Şekil G23: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu İle 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=2)



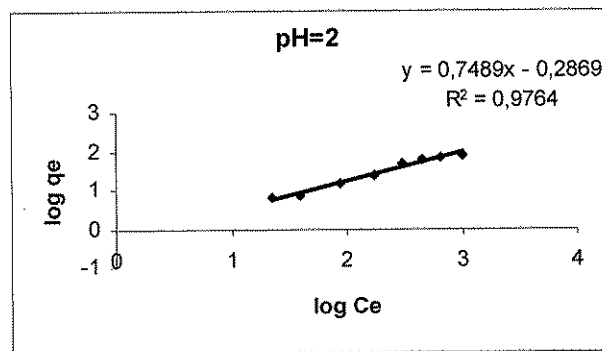
Şekil G24: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu İle 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=5)



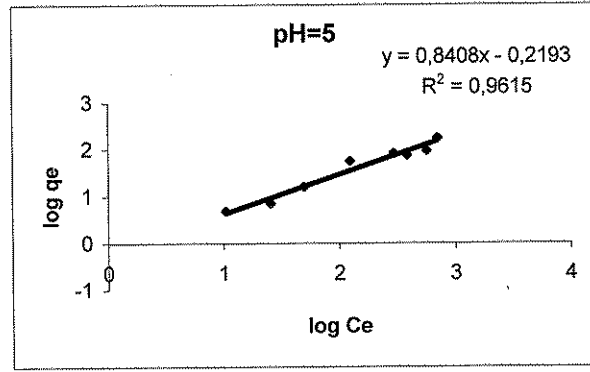
Şekil G25: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi İle Uyumu (pH=2)



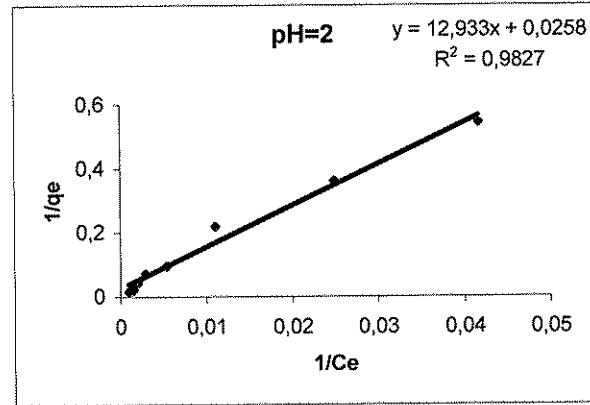
Şekil G26: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi İle Uyumu (pH=5)



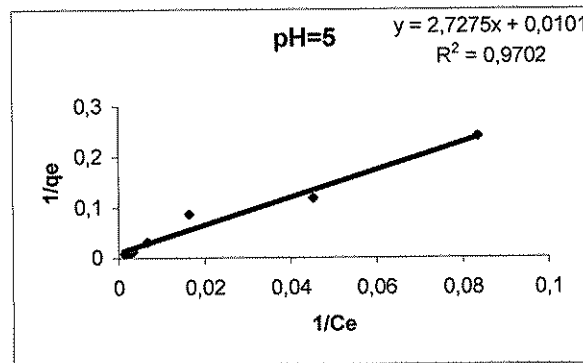
Şekil G27: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi İle Uyumu (pH=2)



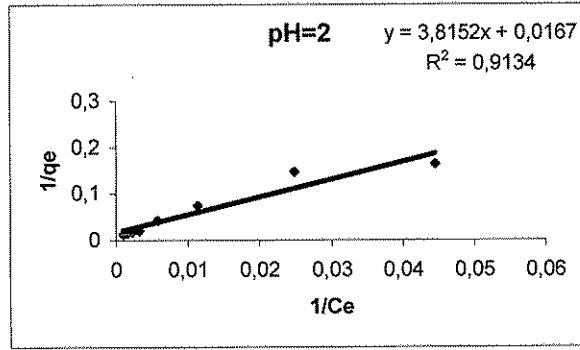
Şekil G28: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Freundlich İzotermi İle Uyumu (pH=5)



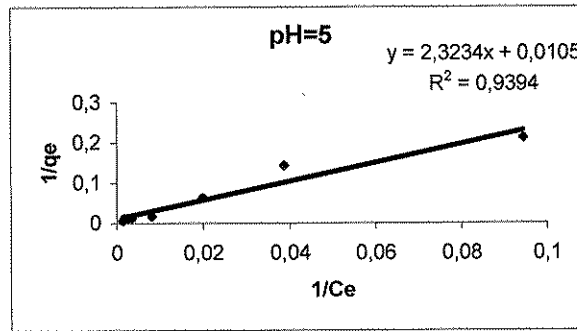
Şekil G29: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=2)



Şekil G30: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 298 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=5)

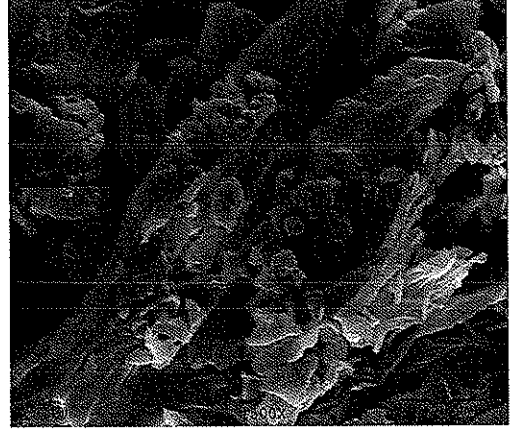
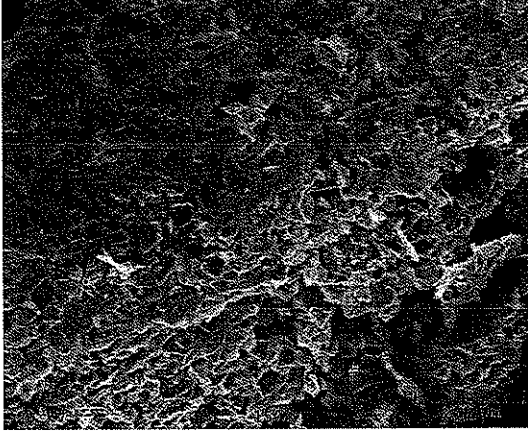


Şekil G31: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=2)

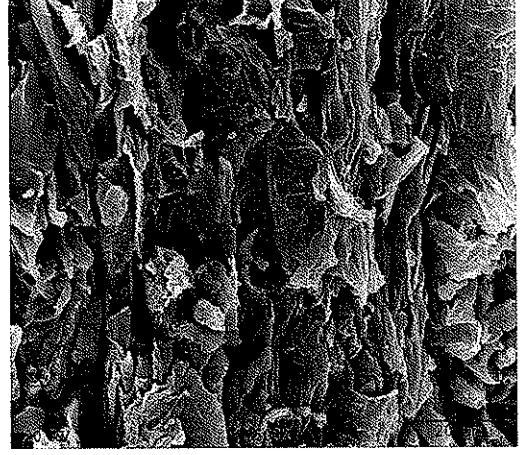


Şekil G32: Kestane Kabuğu Aktif Karbonu İle 308 K’de Gerçekleştirilen Bakır Adsorpsiyonu Deneysel Sonuçlarının Langmuir İzotermi İle Uyumu (pH=5)

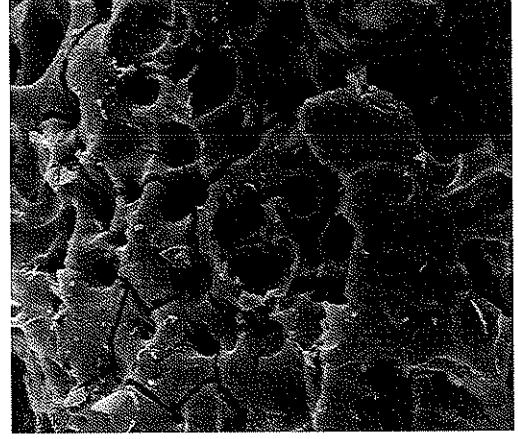
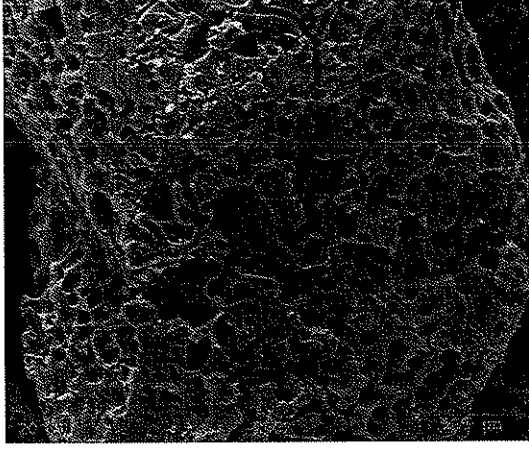
EK H
SEM MİKROYAPI GÖRÜNTÜLERİ



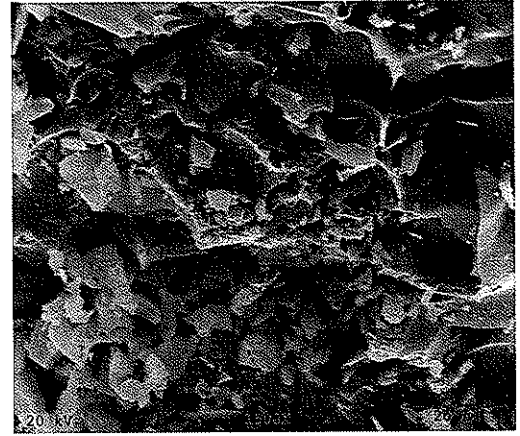
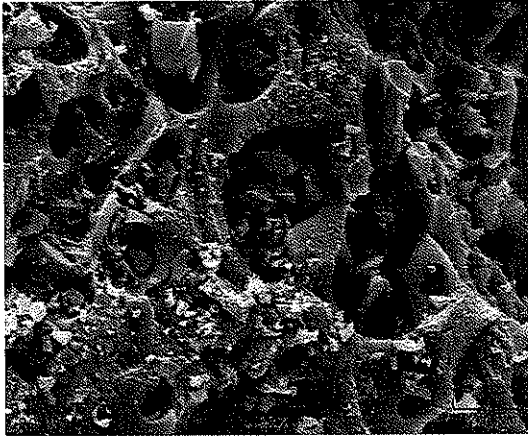
Şekil H.1: Fındık Kabuğu Hammaddesinin Mikroyapı Görüntüleri



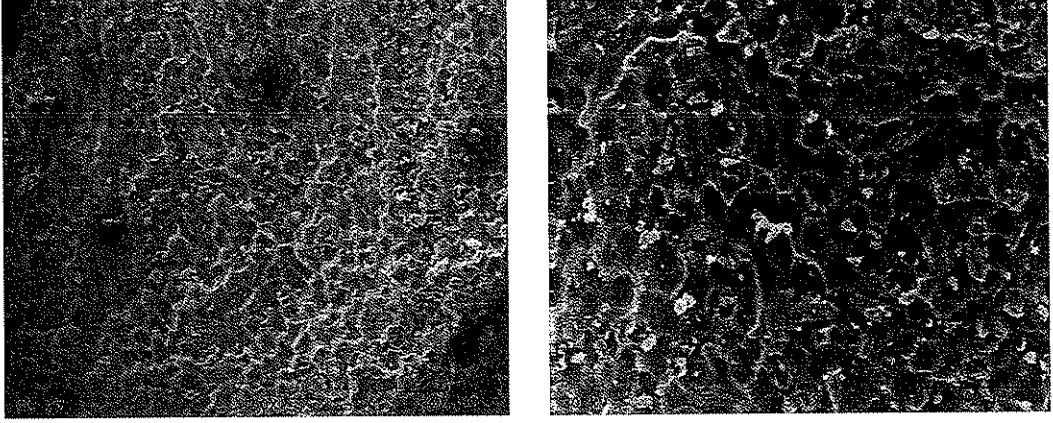
Şekil H.2: Fındık Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürününün Mikroyapı Görüntüleri



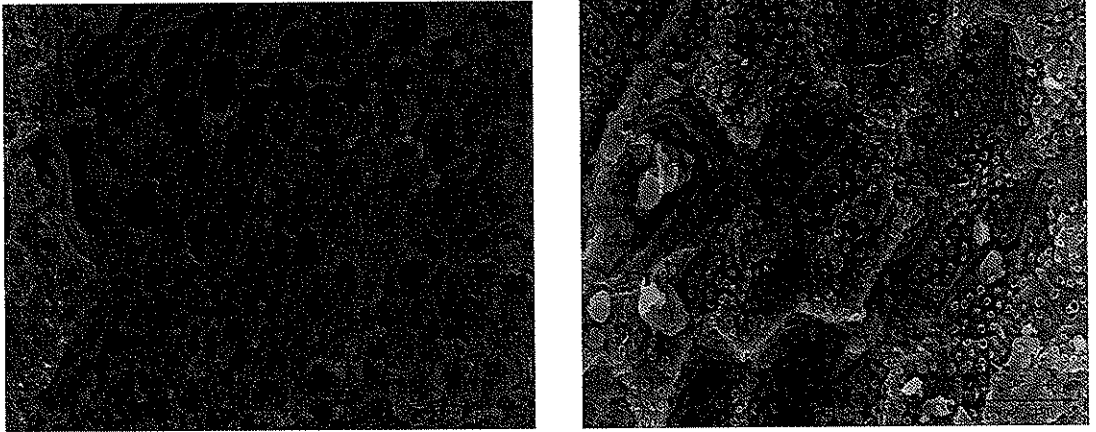
Şekil H.3: Fındık Kabuğu Aktif Karbonunun Mikroyapı Görüntüleri



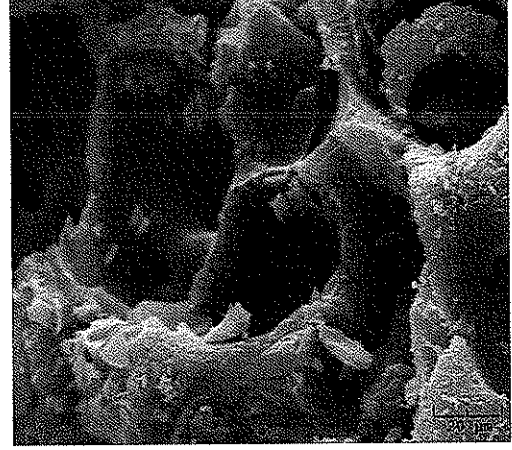
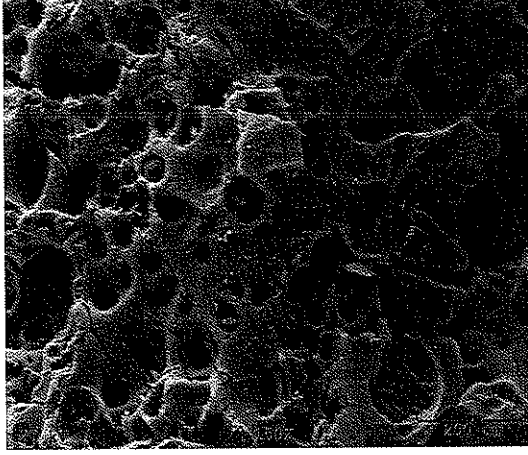
Şekil H.4: Fındık Kabuğu Aktif Karbonunun Bakır Adsorpsiyonu Sonrasında Mikroyapı Görüntüleri



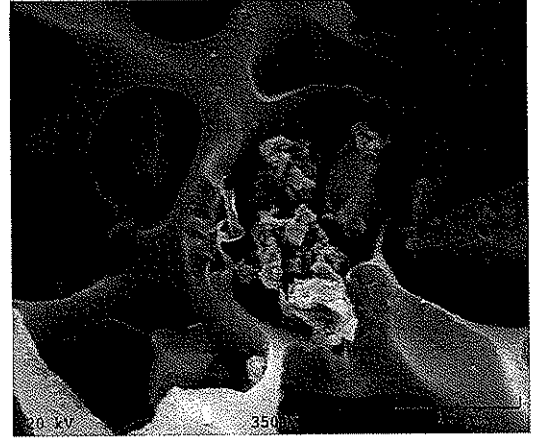
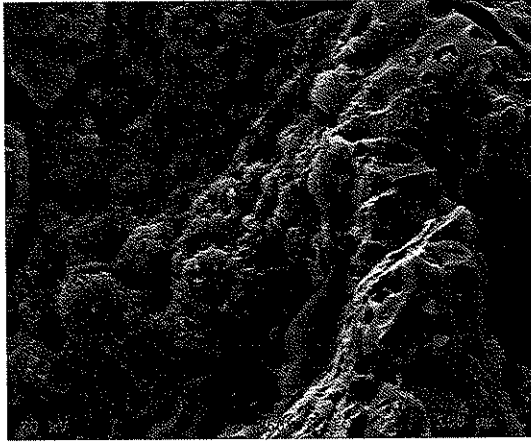
Şekil H.5: Kayısı Çekirdeği Hammaddesinin Mikroyapı Görüntüleri



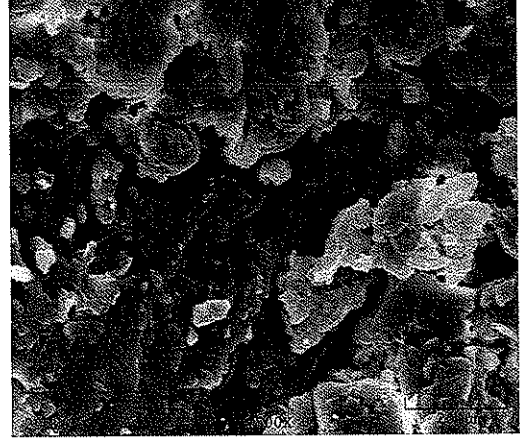
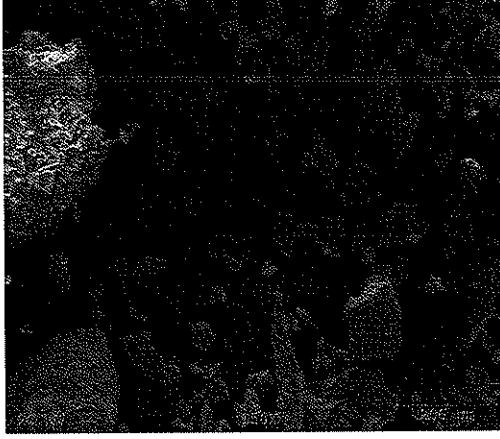
Şekil H.6: Kayısı Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürününün Mikroyapı Görüntüleri



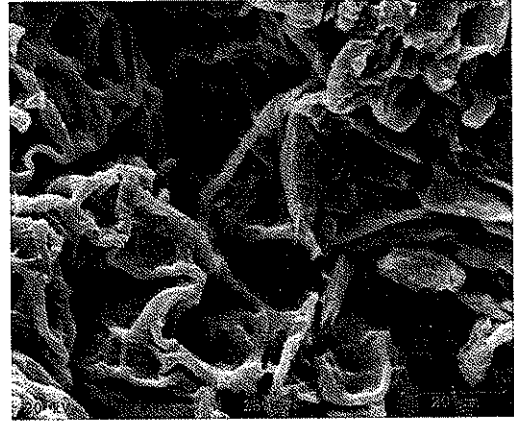
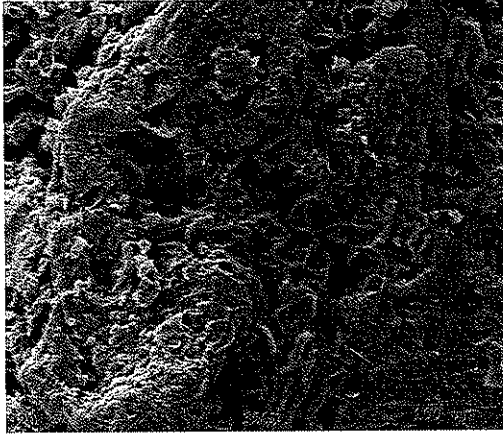
Şekil H.7: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonunun Mikroyapı Görüntüleri



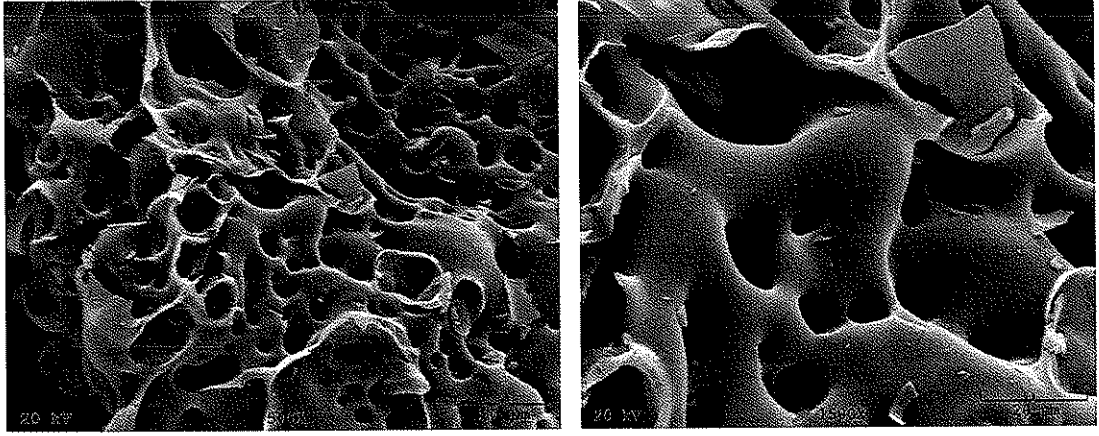
Şekil H.8: Kayısı Çekirdeği Aktif Karbonunun Bakır Adsorpsiyonu Sonrasında Mikroyapı Görüntüleri



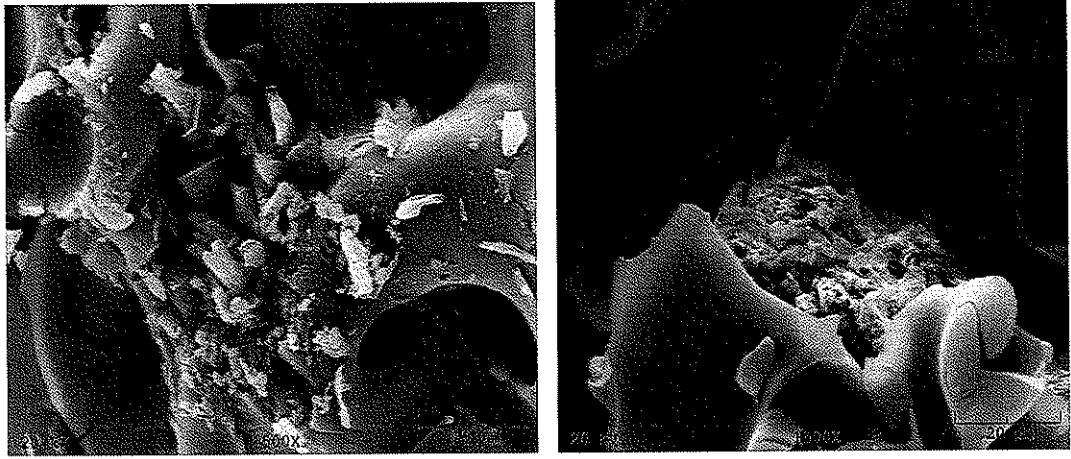
Şekil H.9: Üzüm Çekirdeği Hammaddesinin Mikroyapı Görüntüleri



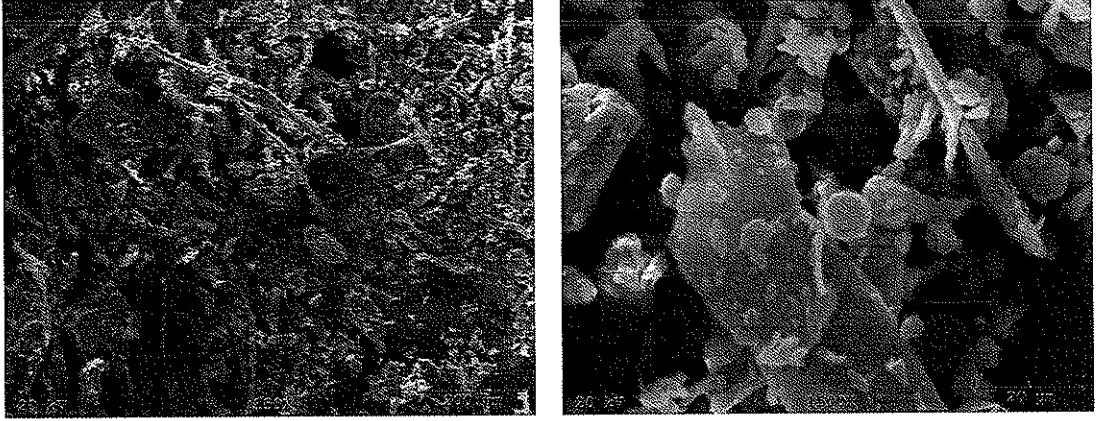
Şekil H.10: Üzüm Çekirdeği Karbonizasyon Katı Ürününün Mikroyapı Görüntüleri



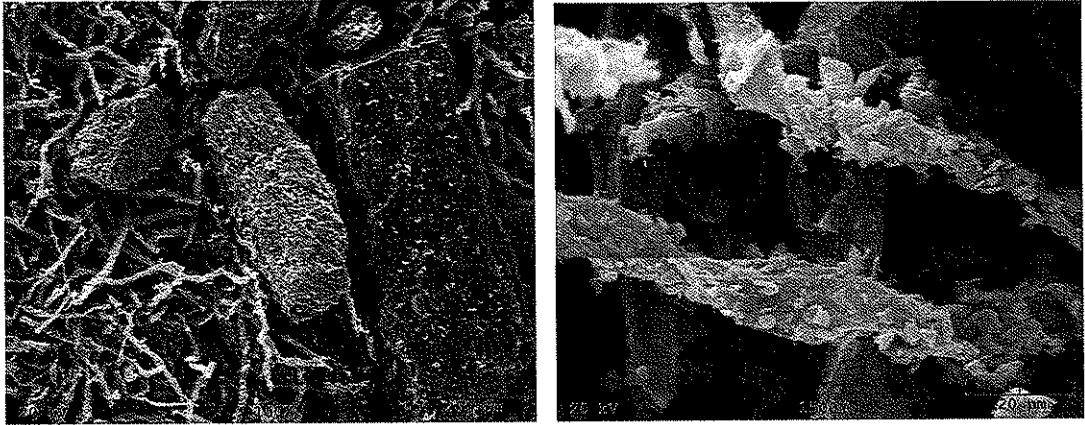
Şekil H.11: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Mikroyapı Görüntüleri



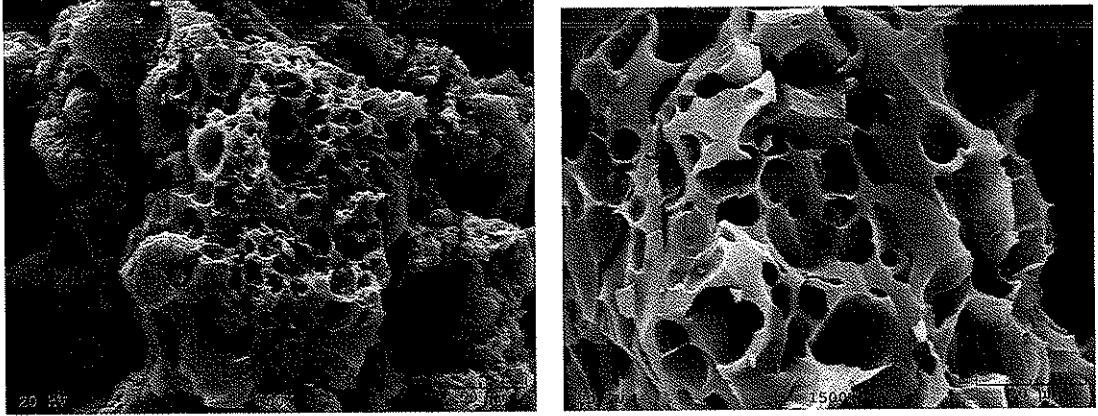
Şekil H.12: Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Bakır Adsorpsiyonu Sonrasında Mikroyapı Görüntüleri



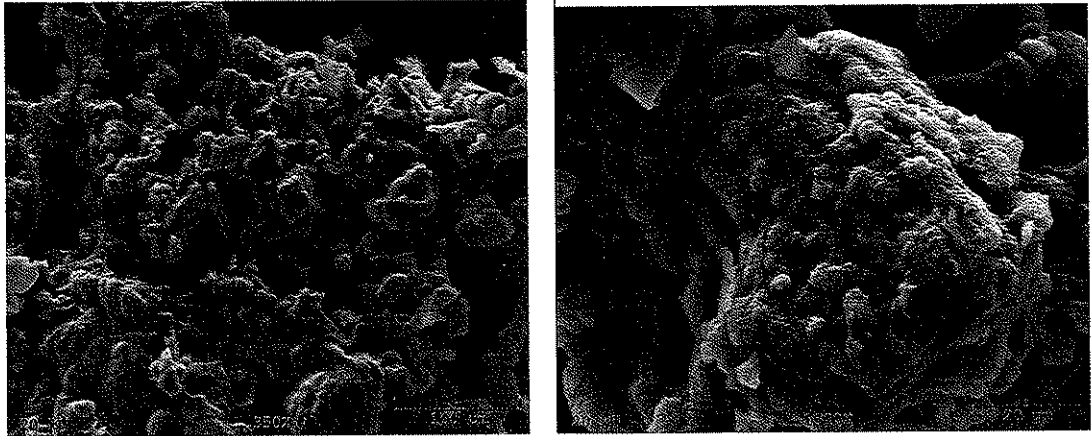
Şekil H.13: Kestane Kabuğu Hammaddesinin Mikroyapı Görüntüleri



Şekil H.14: Kestane Kabuğu Karbonizasyon Katı Ürününün Mikroyapı Görüntüleri



Şekil H.15: Kestane Kabuğu Aktif Karbonunun Mikroyapı Görüntüleri



Şekil H.16: Kestane Kabuğu Aktif Karbonunun Bakır Adsorpsiyonu Sonrasında Mikroyapı Görüntüleri

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğan Didem ÖZÇİMEN, 1994 yılında girdiği İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1998 yılında mezun oldu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında başladığı yüksek lisans eğitimini 2001 yılında tamamladı ve aynı yıl doktora öğrenimine başladı. İngilizce ve İtalyanca bilen Didem Özçimen 2001 yılında İTÜ Kimya Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.