

SEYİTÖMER LİNYİTİ VE ÇAM KABUĞUNUN
ORTAK PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN KATILARIN
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sinem Eken

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak - 2007

INVESTIGATION OF ADSORPTION
PROPERTIES OF THE CHARS OBTAINED
FROM CO-PYROLYSIS OF
SEYİTÖMER LIGNITE AND PINE BARK

Sinem Eken

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January - 2007

SEYİTÖMER LİNYİTİ VE ÇAM KABUĞUNUN
ORTAK PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN KATILARIN
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sinem Eken

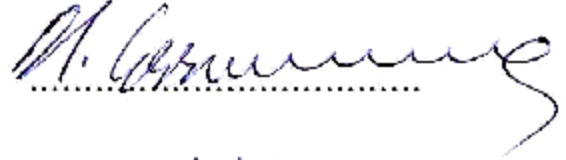
Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Hürriyet Erşahan
Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

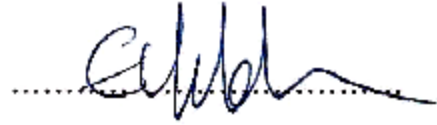
Ocak – 2007

Sinem Eken'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katıların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

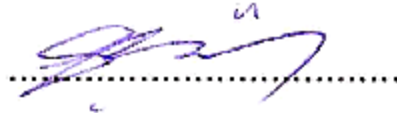
Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN



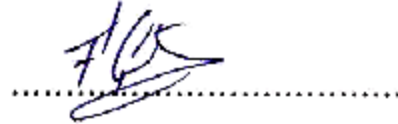
Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM



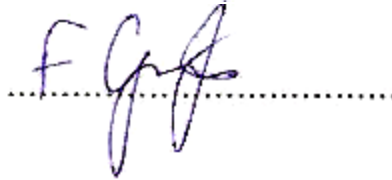
Üye : Doç. Dr. Sevgi ŞENSÖZ



Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma TÜMSEK



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ferdi GERÇEL



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nuntarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada bir fosil enerji kaynağı olan Seyitömer linyit kömürü ile yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kızılçam kabuğunun sabit yataklı bir reaktörde pirolizi ve ortak pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde ısıtma hızı, parçacık boyutu ve inert gaz akışı sabit tutulmuştur. Deneyler 450°C, 650°C, 850°C piroliz sıcaklığında, N₂ (azot) gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Ortak pirolizde çam kabuğu/linyit (ÇK/SL) 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 ağırlık oranındaki karışımlarla çalışılmıştır. Piroliz sonucunda elde edilen katıların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri, iyot numaraları belirlenmiş, taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafları çekilmiş ve BET N₂ yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır.

Saf örneklerde sıcaklık arttıkça katı veriminin azaldığı gözlenmiştir. Denenen karışımların katı verimleri bileşenlerin saf haldeki katı verimlerinin cebirsel toplamına hemen hemen eşit bulunmuştur. Buna göre ortak pirolizin katı verimine sinerjik bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

450°C ve 850°C piroliz sıcaklığında kömür, çam kabuğu ve ÇK/SL=1/1 ile ÇK/SL=2/1 karışım oranlarındaki örneklerden elde edilen katıların iyot sayıları 19,24-38,48 mg/g aralığında çıkmıştır. Denenen katılar içinde orijinal çam kabuğunun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek, 850°C' da çam kabuğunun pirolizinden elde edilen katının metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin ise en düşük olduğu görülmüştür. Linyit ve çam kabuğunun orijinal örneklerinin yanı sıra 450°C' de elde edilen katıların yüzey alanları da oldukça düşüktür. 850°C piroliz sıcaklığında linyitten elde edilen katının yüzey alanı orijinaline göre nispeten artarken, çam kabuğundan elde edilen katıda artış daha belirgindir.

Anahtar Kelimeler: Linyit kömürü, kızılçam kabuğu, piroliz, ortak piroliz, adsorpsiyon, metilen mavisi, iyot numarası, BET N₂ yüzey alanı.

SUMMARY

In this study, pyrolysis of pine bark as a renewable energy source and Seyitömer lignite as a fossil energy source and co-pyrolysis of the bark and lignite mixtures were investigated in a fixed bed reactor.

During the experiments, heating rate, particle size and inert gas flow rate was kept constant. Experiments were conducted under N₂ atmosphere at the pyrolysis temperatures of 450°C, 650°C and 850°C. In the co-pyrolysis experiments, the ratio of pine bark to lignite (ÇK/SL) were selected as 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 in weight. The methylene blue adsorption capacities and iodine numbers of the chars were determined. In addition, scanning electron microscope photos of the chars were taken and BET surface areas were measured.

Results shows that the char yields of the pure samples were decreased when the pyrolysis temperature is raised. The char yield of the mixtures were almost equal to the sum of individual char yields of pure materials. According to the char yields of mixtures, co-pyrolysis has no synergic effect on the char yields.

The iodine numbers of the chars obtained from the lignite, pine bark and the mixtures of ÇK/SL=1/1 and ÇK/SL=2/1 at the pyrolysis temperature of 450°C and 850°C were in the range of 19,24-38,48 mg/g. The methylene blue adsorption capacity was the highest for the original pine bark and the lowest for the char obtained from pine bark pyrolyzed at 850°C. The surface area of the original lignite, pine bark and their chars obtained at 450°C pyrolysis temperature are very low. At the pyrolysis temperature of 850°C, the surface area of the pine bark char was more increased.

Key words: Lignite, pine bark, pyrolysis, co-pyrolysis, adsorption, methylene blue, iodine number, BET N₂ surface area.

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, bu çalışmayı yapabilmem için her türlü olanağı sağlayan, desteğini çalışmalarımın her aşamasında esirgemeyen değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Hürriyet Erşahan'a ve Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek'e;

Tez çalışmam sırasında yardımlarını gördüğüm başta Yrd. Doç. Dr. Hakan Demiral, Araş. Gör. Murat Doğru'ya ve bölümdeki tüm hocalarıma ve bölüm elemanlarına,

Ayrıca bana her konuda destek olan, aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜRLER | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xiv |
| | |
| 1. GİRİŞ ve AMAÇ | 1 |
| | |
| 2. PİROLİZ VE ORTAK PİROLİZ | 8 |
| 2.1 Ortak Piroliz | 9 |
| 2.2 Pirolizi Etkileyen Faktörler | 10 |
| 2.3 Pirolizden Elde Edilen Ürünler | 11 |
| 2.4 Piroliz ve Ortak Piroliz Üzerine Yapılan Çalışmalar | 12 |
| | |
| 3. BİYOKÜTLE VE KÖMÜR | 19 |
| 3.1 Biyokütle Kaynakları | 21 |
| 3.2 Kömür | 24 |
| | |
| 4. ADSORPSİYON ve ADSORPLAYICILAR | 28 |
| 4.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması | 31 |
| 4.2 Adsorpsiyon İzotermi | 32 |
| 4.3 Adsorpsiyon Testleri | 33 |
| 4.4 Adsorbanlar | 34 |
| 4.4.1 Aktif Karbon | 36 |
| 4.4.1.1 Aktif Karbonun Genel Özellikleri | 37 |
| 4.4.1.1.1 Yüzey Alanı | 37 |
| 4.4.1.1.2 Gözenek Büyüklüğü | 38 |

İÇİNDEKİLER (Devamı)

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 4.4.1.2 Aktif Karbon Türleri | 40 |
| 4.4.1.3 Aktivasyon Teknikleri | 41 |
| 4.4.1.3.1 Kimyasal Aktivasyon | 41 |
| 4.4.1.3.2 Fiziksel Aktivasyon | 41 |
| 4.4.1.4 Aktif Karbonun Uygulama Alanları | 41 |
| 4.4.2 Aktif Alüminyum Oksit (Alümina) | 42 |
| 4.4.3 Kitosan | 43 |
| 4.4.4 Zeolit | 43 |
| 4.4.5 Kil | 43 |
| 4.4.6 Silikajel | 43 |
| 4.5 Boyar Madde Adsorpsiyonu | 44 |
| 4.6 Metilen Mavisi | 45 |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 47 |
| 5.1 Hammaddeler ve Hazırlanması | 47 |
| 5.2 Piroliz Deneyleri | 47 |
| 5.3 Adsorpsiyon Deneyleri | 49 |
| 5.3.1 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu | 49 |
| 5.3.2 İyot Numarası Belirlenmesi | 50 |
| 5.3.2.1 Nişastalı İndikatör Çözeltisi | 50 |
| 5.3.2.2 Potasyum İyodat (KIO ₃) / İyodür Standart Referans Çözeltisi, (0,03941N) | 50 |
| 5.3.2.3 Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O), (0,038637 N) .. | 50 |
| 5.3.2.4 İyot Çözeltisi (Standart Çözelti), (0,047291 N) | 51 |
| 5.3.3 Yüzey Alanı Ölçümleri | 52 |
| 5.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri | 52 |
| 6. BULGULAR VE TARTIŞMA | 53 |
| 6.1 Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri | 53 |

İÇİNDEKİLER (Devamı)

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 6.2 Piroliz Sonuçları | 53 |
| 6.3 Adsorpsiyon Sonuçları | 57 |
| 6.3.1 Metilen Mavisi Sonuçları | 57 |
| 6.3.2 İyot Numarası Sonuçları | 62 |
| 6.4 Yüzey Alanı Sonuçları | 63 |
| 6.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri | 67 |
| 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 72 |
| 8. KAYNAKLAR DİZİNİ | 74 |
| EK Metilen Mavisi Adsorpsiyonu İçin Çalışma Doğrusu | 89 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 3.1 1850-2100 Yılları arası birincil enerji ve yenilenebilir enerji kaynakları..... | 20 |
| 4.1 Bir aktif karbon örneğinin SEM fotoğrafı | 39 |
| 4.2 Şematik olarak aktif karbon modeli | 40 |
| 4.3 MM katyonunun yapısı | 45 |
| 5.1 Piroliz çalışma düzeneği | 48 |
| 5.2 SEM cihazının fotoğrafı | 52 |
| 6.1 Farklı piroliz sıcaklıklarında ve orijinal numunelerin ve karışımların katı ürün verimi | 54 |
| 6.2 Farklı piroliz sıcaklıklarında karışımdaki kömür miktarının katı verimlerine etkisi | 55 |
| 6.3 Karışımların deneysel/teorik (d/t) katı ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi | 56 |
| 6.4 Orijinal kömür, orijinal çam kabuğu ve orijinal karışımların MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi | 58 |
| 6.5 450°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömür, çam kabuğu ve karışımların katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi | 58 |
| 6.6 850°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömür, çam kabuğu ve karışımların katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi | 59 |
| 6.7 Orijinal kömür ve orijinal çam kabuğunun piroliz edilmemiş ve pirolizden elde edilmiş katılarının MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi | 60 |
| 6.8 ÇK/SL=1/1 karışımının orijinal ve pirolizden elde edilmiş katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi | 61 |
| 6.9 ÇK/SL=2/1 karışımının orijinal ve pirolizden elde edilmiş katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi | 62 |
| 6.10 Orijinal kömür ve piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri | 68 |
| 6.11 Orijinal kabuk ve piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri | 69 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

| <u>Sekil</u> | | <u>Sayfa</u> |
|--------------|--|--------------|
| 6.12 | ÇK/SL=1/1 olan karışımların 450°C ve 850°C’de piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri | 70 |
| 6.13 | ÇK/SL=2/1 olan karışımların 450°C ve 850°C’de piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri | 71 |
| EK | Metilen Mavisi adsorpsiyonu için çalışma doğrusu | 89 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 3.1 Türkiye üretim projeksiyonu, GWh | 21 |
| 3.2 Birincil enerji talep projeksiyonları | 21 |
| 3.3 Uluslararası genel kömür sınıflaması | 25 |
| 3.4 Linyit kömürü rezervlerimizin parametrik değerlere göre dağılımı | 26 |
| 4.1 Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler.. | 37 |
| 4.2 Bazı ticari aktif karbonların özellikleri | 38 |
| 4.3 Ticari amaçlı kullanılan aktif karbonun özellikleri | 38 |
| 6.1 Seyitömer linyiti ve çam kabuğunun kaba analizleri (% ağırlıkça) | 53 |
| 6.2 Numunelerin 450°C, 650°C ve 850°C' de pirolizleri sonucu elde edilen katı ürün (char) verimleri | 53 |
| 6.3 Farklı piroliz sıcaklarında katı ürünlerin (charın) deneysel/teorik (d/t) oranları | 56 |
| 6.4 450°C ve 850°C' da elde edilmiş katıların iyot numarası (mg/g) sonuçları. | 62 |
| 6.5 Örneklerin BET yüzey alanı sonuçları (m ² /g) | 64 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklama</u> |
|-----------------|--|
| a_L | Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit, (dm^3/mg) |
| c | Derişim |
| C_e | Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu, (mg/dm^3) |
| C_0 | Çözeltinin başlangıç derişimi, (mg/l) |
| C_d | Çözeltinin denge derişimi, (mg/l) |
| ÇK | Çam kabuğu |
| D_p | Tanecik boyutu |
| d/t | Deneysel/Teorik |
| EÜ | Elektrik üretim |
| g_0 | Numunenin başlangıçtaki miktarı, (g) |
| g | Numunenin sabit tartıma getirildikten sonraki miktarı, (g) |
| K | Termal iletkenlik |
| K_F | Adsorpsiyon kapasitesi |
| K_L | Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit, (dm^3/g) |
| KI | Potasyum iyodür |
| I | İyot sayısı (mg/g) |
| ISO | Uluslararası Standartlar Örgütü |
| IUPAC | The International Union of Pure and Applied Chemistry |
| MM | Metilen mavisi |
| m | Numune miktarı, (g) |
| n | Adsorpsiyon yoğunluğu |
| N_1 | Sodyumtiyosülfatın normalitesi, (N) |
| N_2 | İyot çözeltisinin (standart çözelti) normalitesi, (N) |
| NO_x | Azot oksitler |
| q | Adsorbanın birim kütlesinde adsorbe edilen MM miktarı, (mg/g) |
| q_e | Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı, (mg/g) |
| Orj. | Orijinal |
| PAH | Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (Polycycle aromatic hydrocarbons) |
| R_L | Dağılma sabiti |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devamı)

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklama</u> |
|-----------------|--|
| SL | Seyitömer linyiti |
| SF | Sarfiyat faktörü |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| SO _x | Kükürtlü oksitler |
| TKİ | Türkiye kömür işletmeleri |
| TOK | Toplam organik karbon (Total organic carbon) |
| V | Çözeltinin hacmi, (L) |
| V ₁ | Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (cm ³) |
| V ₂ | Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (cm ³) |
| V ₄ | Kör deneyde harcanan sodyumtiyosülfatın hacmi, (cm ³) |
| V ₅ | Karbon siyahı ile temas etmiş olan iyot çözeltisinin titrasyonunda harcanan sodyumtiyosülfat miktarı, (cm ³) |
| VOC | Uçucu organik bileşikler (Volatile organic compounds) |
| x | Karışımdaki kömür miktarı (ağırlıkça %) |
| y | Katı verimi (ağırlıkça %) |

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Fosil yakıt sınıfında yer alan kömür, günümüzde petrol ve doğalgazla beraber güç üretimi, ısınma ve sanayide kullanılan bir yakıttır. Fosil yakıtlar sonludur, ancak mevcut kömür kaynaklarının ömrü petrol ve doğalgaza göre daha uzundur.

BP'nin 2005 yılı dünya enerji istatistiklerinde, 2004 yılı verilerine göre, kömür için toplam rezerv/üretim oranı 164 olup, bu oran petrol için oranın (40,5) yaklaşık 5 katı ve doğalgaz için oranın (66,7) yaklaşık üç katıdır (Zikreden: Zhang, et al., 2007).

Ayrıca, petrol ve doğalgaz kaynaklarının aksine, kömür kaynaklarının yeryüzünde dağılımı daha homojendir. Türkiye petrol ve doğalgaz kaynakları az olmasına rağmen özellikle linyit olmak üzere önemli sayılabilecek kömür kaynaklarına sahiptir. Türkiye'de linyit rezervleri 8,375 milyar tondur (Özdoğan, et al., 1998).

Enerji temininde fosil yakıtların dışında, alternatif enerji kaynakları olarak adlandırılan güneş, rüzgar, dalga, gel-git, hidrolik ve biyokütle enerjilerini kullanmak gittikçe daha cazip hale gelmektedir. Çünkü, fosil yakıt kullanımından kaynaklanan iklim değişimi ve küresel ısınma, SO₂ ve NO_x gibi kirleticilerin yayınımları (Chattopaghyaya, et al., 2006; Çetin, et al., 2004) ve bu kaynakların sonlu olması önemli bir sorundur.

Biyokütle olarak adlandırılan kaynaklar yenilenebilir enerji kaynaklarıdır yani sonlu değildirler. Biyokütle, fosil olmayan; karbonun enerji içeren yapılarını ihtiva eden yapı şeklinde tanımlanır ve tüm kara ve su temelli bitkiler ile şehirselleştirilmiş atıklar, orman-zirai atıklar ve endüstriyel atıklar gibi maddeleri kapsar. Bir başka deyişle, biyokütle, doğasında kimyasal enerji içeren fosil olmayan tüm organik maddeye verilen isimdir (Klass, 1998). İklim değişikliği ve küresel ısınma olgusu güç üretimini yeni temiz yöntemlere, özellikle de yenilenebilir kaynaklara, zorlamaktadır. Bu kapsamda biyokütle kaynakları, rezervlerinin yanında yanmada CO₂ açısından etkisiz olduğu için de önemlidir (Çetin, et al., 2004). Biyokütle kaynaklarına yönelimindeki etkenler arasında fosil yakıtların özellikle doğalgaz ve petrol fiyatlarının artması, fiyat istikrarının zaman zaman bozulması ve bu kaynakların büyük bir bölümünün yeryüzünde kısıtlı bir coğrafyada bulunması, dağılımların homojen olmaması da sayılabilir.

Gerek kömür gerekse biyokütle kaynakları doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Bu kapsamda, pek çok ülkede kömür güç üretiminde, ısınmada, sanayide (buhar üretimi gibi), yakıt olarak kullanılmaktadır. Biyokütle, özellikle de tarımsal ve orman artıkları, geleneksel biyokütle kullanımı olarak da adlandırılan ısınma-pişirme amaçlı enerji kaynağı olarak bilhassa gelişen ülkelerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kömür ve biyokütle kaynaklarını doğrudan yakıt olarak kullanmak dışında, katı, sıvı ve gaz ürünler üretmek için gazlaştırma, piroliz, sıvılaştırma gibi dönüşüm süreçlerine tabi tutmak da mümkündür. Bu süreçler kömürü kullanarak daha temiz ve verimli güç üretimi (Sathe, et al., 2003); kömürden daha temiz ve etkili yararlanmak (Porada, 2004); gittikçe tükenen doğalgaz ve petrol kaynakları nedeniyle kimya endüstrisi için kömürden sıvı ve gaz hammaddeler (Conti and Eniricerche, 1987; Grace, et al., 2001) ve temiz gaz yakıtları (Grace, et al., 2001) elde etmek amaçlarına yönelik olabilir. Benzer şekilde biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçlerinde de çevresel olarak temiz ve verimli güç üretimi (Chejne and Hernandez, 2002); katı, sıvı, gaz ürünlere dönüştürerek daha etkili kullanımı ve aktif karbon üretimi (Savova, et al., 2001); kimyasallar ve enerji üretimi (Çetin, et al., 2005); odun kömürü üretimi (Lin, 2006); fosil yakıt tüketimini ve aynı zamanda CO₂ ve diğer zararlı emisyonları azaltma (Vamvuka, et al., 2006); daha değerli yakıtların ve kimyasalların üretimi (Wei, et al., 2006) gibi amaçlar gözetilebilir.

Yukarıda belirtildiği gibi kömür ve biyokütle kaynaklarının tek başlarına doğrudan yakıt olarak kullanımları veya gazlaştırma, sıvılaştırma, piroliz, karbonizasyon gibi dönüşüm süreçlerinde değerlendirilmeleri mümkün olduğu gibi bu kaynakların ortak kullanımları da mümkündür. Fosil yakıtlarla fosil olmayan kaynakların (artıkların) birlikte değerlendirilmesi ortak kullanımdır. Bu kapsamda, kömür, atık plastikler, biyokütle, petrol artıkları ve kullanılmış motor yağlarının kullanımı mümkündür. Kömür, biyokütle, petrol artıkları, atık plastikler gibi kaynakların ortak yanma, ortak piroliz, ortak gazlaştırma gibi proseslerde ortak (birlikte) kullanımları ekonomik ve çevresel açılardan özel bir öneme sahiptir (Haykiri-Acma and Yaman, 2007).

Ortak kullanımın bazı yararları ve beklentilere dair literatürde aşağıdaki hususlar vurgulanmaktadır.

1. Kömürün biyokütle ile ortak yakılması sonucu NO_x , SO_x , PAH, VOC ve TOC gibi kirletici emisyonlarda azalma gözlenmiştir (Jones, et al., 2005)
2. Biyokütle yakılması CO_2 açısından etkisiz (nötr) düşünüldüğü için biyokütle-kömür karışımlarının ortak yakılması sera gazı emisyonlarını azaltmak için kısa vadeli bir çözümdür (Çetin, et al., 2004).
3. Fosil olmayan katı yakıtların yakılması veya ortak yakılması fosil yakıtların fiyat artışları, çeşitli atıkların bolluğu ve küresel ısınma açısından yararlıdır (Scala and Salatino, 2002).
4. Atık biyokütlenin atılma masrafı ve kömür madenciliğinin artan çevresel zararları nedeniyle atık biyokütlenin bir kısmını kömür yerine kullanmak avantajlıdır (Mc Lendon, et al., 2004).
5. Biyokütlenin veya atıkların kömürlü güç santrallerinde ortak kullanımları çevresel, teknik ve ekonomik avantajlar getirebilir (Kastanaki and Vamvuka, 2006).
6. Plastik atıkların yönetimi günümüzde önemli olup, bunların yakılması işletme giderleri nedeniyle değerini azalttığı gibi çevresel açıdan da sorunludur. Bu atıkların özellikle kömürle işleme sokulması, yüksek H_2 içermelerinden dolayı, kömürün sıvı yakıtlara dönüşümünü artırır (Ishag, et al., 2006).
7. Yüksek kükürt içeren kömürlerin biyokütle atıkları (düşük kükürt içerirler) ile ortak pirolizi sonucu özellikleri iyileştirilmiş katı yakıtlar elde edilebilir (Cordero, et al., 2004).
8. Kömürle biyokütle karışımlarının ortak yakılması net CO_2 emisyonlarını azaltacağı gibi, biyokütle atıklarının depolanmasından kaynaklanacak, diğer önemli bir sera gazı olan CH_4 yayılımını da azaltır (Moghtaderi, et al., 2004).
9. Kömürle biyokütle karışımlarının ortak yakılması hem atıkların elden çıkarılmasına bir alternatif, hem fosil yakıt kullanımının azaltılması için bir yol hem de yenilenebilir yakıt kaynaklarının kısa vadeli değerlendirilmeleri açısından en çok umut veren seçeneklerdendir (Biagini, et al., 2002).
10. Düşük ranklı, organik kesri az olan kömürleri gazlaştırmak güçtür; oysa bunlar düşük kül ve kükürt içerikli, yüksek uçucu maddeli ve sabit karbonlu biyokütle ile

ortak gazlaştırılırsa umulan sinerjik etki ile daha değerli son ürün elde edilebilir (Pan, et al., 2000).

11. Ana yakıt kömür olmak üzere evsel veya endüstriyel kazanlarda zeytin küspesi gibi atıklar, elde edilebildiği oranda kullanılarak, ana yakıt yerine atık kullanımı ve böylece esas yakıt tasarrufu ve aynı zamanda emisyonları azaltacak yönde ana yakıtın yanma özellikleri de iyileştirilebilir (Atımtay and Topal, 2004).
12. Kullanılmış taşıt lastikleri, kauçuklar ve plastikler giderek artan ekonomik ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Diğer yandan atık polimerlerin değişik geometrilerde (film, şişe gibi) farklı maddelerin karışımı oldukları ve bileşimlerinin farklılıkları göz önüne alınırsa bunların tümüne uygun bir değerlendirme prosesi güç olabilir. Bu sorun, eğer atık polimerler bir katı yakıtta ilave edilir ve karışım yakıt teknolojisi yöntemlerine göre işlenirse çözülebilir (Gersten, et al., 1999).
13. Biyokütle atıklarının ortaya çıkışı genellikle mevsimsel olduğu için, bir atık yerine başka bir atığın kullanılmasına imkan sağlayan, böylece bir atık temininde kesinti olduğunda diğer bir atığı kullanabilen bir süreçte, örneğin biyokütle-atık plastik gazlaştırması geliştirilebilirse biyokütle kaynağında kısıntı olduğunda bu eksiklik diğer atık (örneğin atık plastik) ile tamamlanabilir (Pinto, et al., 2002).
14. Atık lastikler, plastikler ve petrol atıklarının hidrojen içerikleri yüksek olduğu için bunların kömür ile ortak pirolizi bazı bileşenlerin (hafif olefinler, BTX gibi) üretimine sinerjik etki yapabilir (Suelves, et al., 2000).

Fosil ve fosil olmayan yakıtların ortak kullanımında genellikle ortak piroliz (Haykiri-Acma and Yaman, 2007; Ishag, et al., 2006; Cordero, et al., 2004; Moghtaderi, et al., 2004; Jakab, et al., 2000; Meesri and Moghtaderi, 2002; Vuthaluru, 2003), ortak gazlaştırma (McLendon, et al., 2004; Pan, et al., 2000; Pinto, et al., 2002) ve ortak yanma (Kastanaki and Vamvuka, 2006; Pan, et al., 2000; Atımtay and Topal, 2004) süreçleri araştırılmaktadır. Bu süreçlerde ortak işleme tabi tutulan hammaddeler ise çok çeşitli olup, bunlar arasında linyit-fındık kabuğu (Haykiri-Acma and Yaman, 2007), kömür-atık plastikler (Ishag, et al., 2006), kömür-talaş (Mc Lendon, et al., 2004), polipropilen-aktifleştirilmiş odun kömürü (Jakab, et al., 2000), linyit-zeytin çekirdeği-

badem kabuğu-çam talaşı-buğday sapı (Cordero, et al., 2004), kömür-çam talaşı (Moghtaderi, et al., 2004), kömür-odun atığı (Vuthaluru, 2003), kömür-çam talaşı-kurutulmuş kanalizasyon atığı (Biagini, et al., 2002), kayın ağacı-polipropilen, çam ağacı-polipropilen, çam ağacı-polietilen, lignin-polietilen (Sharypov, et al., 2003), çam yongası-kömür (Pan, et al., 2000), kömür-zeytin küspesi (Atımtay and Topal, 2004), çam odunu-polietilen (Pinto, et al., 2002), kömür-rafineri vakum atığı (Suelves, et al., 2000), şeker kamışı küspesi-rafineri petrol atığı (Perez, et al., 2002) gibi karışımlar sayılabilir.

Başta kimyasal proses endüstrileri olmak üzere pek çok alanda kullanılan adsorpsiyon gaz veya sıvı karışımlardan bir veya birden fazla bileşenin bir katıda (adsorban) tutularak uzaklaştırılmasıdır. Adsorpsiyon atık su tasfiyesinde ve yer altı sularından zehirli organik ve inorganik bileşenlerin uzaklaştırılmasında (Mohanty, et al., 2005); süreç veya atık akımlarından renk, koku, biyolojik ve organik maddelerin gideriminde (Wu and Tseng, 2006), çok bileşenli karışımların ayırma ve saflaştırılmasında (Karaca, et al., 2004), gaz saflaştırmada (Kovacic, et al., 1995), yağlardan, şeker çözeltilerinden ve içme sularından safsızlıkların ve renk verici maddelerin giderilmesinde (Mobarak, 1983), kriyojenik olmayan yöntemlerle (pressure swing adsorption gibi) gazların ayrılmasında (Lizzio and Abadi, 1993) sıklıkla kullanılan bir ayırma işlemidir. Diğer klasik yöntemlere göre adsorpsiyon işlemi ile çok düşük derişimlerde bile hem organik hem de inorganik bileşenler uzaklaştırılabilir; oldukça kolay ve güvenlidir; hem sürekli hem de kesikli cihazlarda yapılabilir; çamur oluşumuna yol açmaz ve adsorbanın rejenere edilip tekrar kullanımı mümkündür (Mohanty, et al., 2005).

Adsorpsiyon işlemi için katı bir adsorplayıcı gerekir. Adsorpsiyon işleminin pek çok alanda sıklıkla kullanıldığı göz önüne alınırsa adsorbanın hazırlanması ve temininin önemi ortaya çıkar. Gözenekli karbonlu yapılar adsorban olarak, katalizör desteği olarak ve filtre olarak kullanılan ticari öneme sahip yapılardır (Oh and Park, 2002). Aktif karbon olarak da adlandırılan bu karbon temelli maddeler en önemli adsorbentlerdir. Aktif karbon adı gözenekli karbonların ortak adıdır. Aktif karbon esas olarak amorf bir katı olup, yüksek iç yüzey alanına ve gözenek hacmine sahiptir ve kondense aromatik halkalardan oluşan temel yapı birimleri içerir (Rojgopal, et al., 2006). Aktif karbon

çapları, <2 nm (mikrogözenek), 2-50 nm (mezo gözenek) ve >50 nm (makro gözenek) olan gözenekli yapı olup bu değişik yapılardaki gözenekler birbiriyle bağlantılı ağ şeklindedir ve bu gözenekler 800-1200 m²/g mertebesinde oldukça büyük bir iç yüzey alanı sağlarlar (Gürses, et al., 2006). Kimi kaynaklarda aktif karbonların yüzey alanı 3000 m²/g'a çıktığı belirtilmektedir (Mikhalovsky, et al., 2005). Artan sanayileşmeye paralel olarak yeryüzünün (özellikle hava ve suyun) daha fazla kirliliğe maruz kalması nedeniyle kirliliği gidermek için iyileştirilmiş yeni metotlar ve yeni güçlü adsorbanların sentezi gittikçe daha da yaygınlaşmaktadır (Özdemir, et al., 2006).

Adsorpsiyon süreçleri için uygun adsorban arayışında aktif karbon, elverişli özelliklerinden dolayı en önemli adsorbanlardandır. Aktif karbon üretiminde hammadde olarak karbon içeren maddeler kullanılır. Aktif karbon üretiminde ticari anlamda en çok kullanılan hammaddeler turba, linyit, odun ve zirai atıklardır (badem kabuğu, hindistan cevizi kabuğu gibi) (Balci, et al., 1994). Aktif karbonun fiyatının yüksekliği nedeniyle kil minerallerinin, uçucu külün, turbanın, odun talaşının, ağaç kabuklarının ve ligninin adsorban olarak kullanımı da mümkündür. Çünkü bunların fiyatları düşüktür (Acemioğlu, 2005). Ayrıca, yine fiyat açısından zirai yan ürünlerin aktif karbon üretiminde ümit verici olduğu belirtilebilir (Savova, et al., 2001). Zirai yan ürünlerden elde edilen aktif karbonun, adsorpsiyon kapasitesi açısından, endüstride kullanılan diğer aktif karbonlarla yarışabileceği gösterilmiştir (Balci, et al., 1994). Aktif karbon üretim maliyeti yanında rejenerasyon maliyetinin de olduğu ayrıca kimyasal veya ısıl yöntemlerle rejenerasyonda yaklaşık olarak %10-25 arasında kayıp gerçekleştiği literatürde belirtilmektedir (Rao and Rao, 2006).

Aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki aktivasyon yöntemi vardır. Fiziksel aktivasyonda ilk basamak piroliz olup, bunu takiben aktivasyon yapılır. Kimyasal aktivasyonda ise hammadde önce uygun bir kimyasalla (ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, NH₄Cl, AlCl₃ gibi) ile emdirilip kurutulduktan sonra karbonizasyona tabi tutularak aktive edilir (Özdemir, et al., 2006; Balci, et al., 1994). Literatürde herhangi bir işleme tabi tutmadan doğrudan kömürün (Lao, et al., 2005; Gode and Pehlivan; 2005); biyokütlenin (Shukla and Pai, 2005) veya çeşitli hammaddelerin pirolizinden elde edilen katıların hiçbir aktivasyon işlemine uğratılmadan (Mobarak, 1983; Rozada

et al., 2007; Bandosz and Block, 2006; Araguz, 2006) adsorban olarak kullanıldığı da görülmektedir.

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak çam kabuğu ile fosil kaynak olarak linyit örneği hammadde olarak seçilmiş, bunların 450°C, 650°C ve 850°C'da saf olarak pirolize ve aynı sıcaklıklarda çam kabuğu/kömür oranı (ÇK/SL) ağırlıkça 1/2, 1/1, 2/1 ve 3/1 olan karışımları ortak pirolize tabi tutulmuştur. Karışımların piroliz edilmesindeki amaç, hem sonlu bir kaynak olan kömür yerine yenilenebilir ve aynı zamanda orman atığı olan bir biyokütle kaynağının kullanılabilirliğini araştırmak hem de fosil ve fosil olmayan kaynağın ortak pirolizinde sinerjik bir etki olup olmadığını gözlemlemektedir.

Gerek orijinal gerekse karışımların pirolize uğratılmış katılarının adsorban niteliklerinin kısmen ortaya konulabilmesi için orijinal hammaddelerin, bunların 450°C ve 850°C'teki pirolizleri sonucu elde edilen katıların, bunların 1/1 ve 2/1 oranındaki karışımlarının, yine aynı sıcaklıklarda piroliz sonucu elde edilmiş katıların metilen mavisi ile adsorpsiyon kapasiteleri, iyot numaraları belirlenip yüzey alanı ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu görüntülemeleri yapılmıştır.

2. PİROLİZ VE ORTAK PİROLİZ

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak, katı, sıvı ve gaz ürünlere bozundurulmasıdır. Piroliz, proses olarak yeni değildir. Piroliz aktif karbon üretiminde yüzyıllardan beri kullanılmaktadır. Üretilen maddenin miktarı, uygulanan metot ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır (Desbene, et al., 1991).

Piroliz teknolojisi, gaz, sıvı, sulu organik bileşikler ve katı ürün (char) üretimi için eski zamanlardan beri bilinmektedir. Son yüzyıla kadar piroliz yalnızca asetik asit, metanol ve evsel amaç için katı ürün üretiminde tek yöntem olmuştur (Maggi and Delmond,1994).

Gerek kömürlerin gerekse biyokütle kaynaklarının ısı enerjisi üretimi için doğrudan yakılması dışında dönüşüm süreçlerine uğratarak kullanılmaları da mümkündür. Bu dönüşüm süreçleri içinde en bilinen ve araştırmalara konu olanları piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma. Bu süreçlere ısı dönüşüm süreçleri de denir (Blick, et al., 1985). Biyokütle bağlamında ise bu süreçlere termokimyasal dönüşüm süreçleri de denilmektedir (Boateng, et al., 2006).

Piroliz gibi termokimyasal süreçler, biyokütlenin daha faydalı biçimlere dönüşümüne uygundur. Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren hızlı veya flaş piroliz olarak ikiye ayrılabilir. Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir (Demirbaş, 2005).

Ürünlerin dağılımı ısıtma hızı, kalma zamanı, gaz fazın özellikleri ve sıcaklığa bağlıdır. Aynı zamanda biyokütle türleri de, hem uçucu bileşenlerin giderilmesi hem de katı ürün dönüşümünde etkilidir. Piroliz koşulları katı ürün verimi ve reaktivitesini de etkilemektedir (Yılgin, et al., 2005).

Uygulamada karbonizasyon olarak bilinen süreç bazen piroliz ile eşdeğer anlamda kullanılmaktadır. Her ne kadar ikisi de inert ortamda ısı bozundurma işlemi olsa da amaçları farklıdır. Karbonizasyon daha geleneksel bir süreç olup, metalurjik kok üretimi en yaygın kullanımınıdır. Metalurjik kok üretiminde de olduğu gibi

karbonizasyonda amaç katı ürüne yöneliktir. Pirolizde ise amaç, çeşitli kimyasalların ve petrole alternatif çeşitli sentetik yakıtların üretimine yani sıvı ürünlere yöneliktir.

Piroliz sonucu katı, sıvı ve gaz olmak üzere kullanılan hammadde üç farklı ürün verir. Gaz ürün genellikle CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂S gibi gazları içerir. Sıvı ürün ise genellikle sulu faz ile katran olarak da adlandırılan organik bileşiklerden oluşan üründür. Katı ise, piroliz sonucu geride kalan ürün olup, orijinal hammaddeye göre bazı özellikleri farklıdır. Gaz ve sıvı ürün olarak adlandırılan ürünler piroliz ortamında buhar fazında olup, bu hali ile uçucu ürünler olarak da adlandırılırlar. Reaktörü terkeden uçucu ürünler soğutma işlemine tabi tutulurlar. Bu işlemde yoğunlaşabilenler sıvı ürün, diğerleri gaz ürün olarak bilinir.

2.1 Ortak piroliz

Günümüzde yakıt dönüşüm süreçleri içinde en çok ilgi çekenler ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılanlar piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma. Gerek kömürler gerekse biyokütle kaynakları ve bazı atıklar (atık lastik, atık polimerler, atık yağlar, zirai atıklar, orman artıkları gibi) bu süreçlere tabi tutulabilirler. Bu hammadde kaynakları söz konusu süreçlerde tek başlarına kullanılabilecekleri gibi bunların çeşitli kombinasyonlarının birlikte kullanımları da mümkündür. Bu tür kullanıma “ortak kullanım” denilebilir. Buna göre ortak piroliz, ortak gazlaştırma, ortak sıvılaştırma ve ortak yakma süreçleri mümkündür. Ortak kullanımın fosil olmayan kaynakları değerlendirme; atıkları değerlendirme; biyokütle kaynaklarını değerlendirme gibi çeşitli avantajları vardır.

Pirolizi mümkün hammaddeler tek başlarına piroliz edilebileceği gibi başka materyaller ile karıştırılarak birlikte de piroliz edilebilirler. Katı, sıvı, gaz ürünler elde etmek amacıyla iki farklı maddenin inert ortamda ısındırılarak bozundurulmasına ortak piroliz (co-pyrolysis) denir. Ortak pirolizin amacı, farklı materyallerin birlikte kullanımınıdır. Böylece hem hammadde açısından alternatifler yaratılırken hem de farklı materyallerin ortak pirolizi esnasında sinerjik etki umulur. Bu kapsamda biyokütle, kömür, bitümlü şist, endüstriyel ve zirai atıklar, plastik atıkları gibi atıklar farklı karışım oranları ve kombinasyonlarda karıştırılarak ortak pirolize tabi tutulabilirler.

Ortak pirolizde kullanılan materyallerin ürün verimleri ve/veya ürün bileşimlerini, bu materyallerin tek başlarına oldukları duruma göre değiştirmesine sinerjik etki adı verilir. Literatürde sinerjik etki ürün verimleri üzerinde görüldüğü gibi, sadece ürün bileşimlerinde veya her ikisi üzerinde de görülebilmektedir. Ortak piroliz sonucu sinerjik etki görülmesi bile farklı materyallerin birlikte kullanımına imkân vermesi önemli bir avantaj olarak görülebilir. Çünkü, atıklarda depolama başta olmak üzere maliyetli atık yönetimi göz önüne alınırsa örneğin, pirolizi mümkün atıkların sonlu fosil kaynak olan kömürle pirolizi gibi ortak kullanım bu sorunlara çözüm olabilecektir.

2.2 Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen başlıca faktörler; sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz ortamıdır.

Sıcaklığın Etkisi: Piroliz, ısıl bozundurma işlemi olduğuna göre sıcaklık önemli bir parametredir. Materyalin pirolizi sıcaklığın etkisi ile başlar ve devam eder. Genel olarak artan sıcaklık ile piroliz dönüşümünün arttığı katı veriminin azaldığı görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığadek (~500°C civarı) artmakta daha sonra azalmaktadır. Artan sıcaklık ile hem piroliz dönüşümünün artmasına hem de belli bir sıcaklıktan sonra sıvı veriminin düşmesine paralel olarak gaz ürün verimi artar.

Sıcaklığın ürün verimine etkisi olduğu gibi ürün bileşimine de etkisi vardır. Örneğin selüloz, 250 ila 270°C'ye yavaşça ısıtıldığında büyük oranda CO, CO₂ içeren önemli miktarda gaz oluşur. Karbonoksitlerin, hidrokarbonların ve hidrojenin miktarı artan sıcaklıkla değişir. Düşük sıcaklıklarda hidrojen ve hidrokarbonlar az iken karbonoksitler daha çoktur. Sıcaklık arttıkça hidrokarbonlar artar. Bunların artışı hidrojen oluşumunun baskın olduğu 700°C'ye kadar devam eder. Yine artan sıcaklıkla karbonoksitler ve hidrokarbonlar gittikçe azalır (Klass, 1998).

Sonuç olarak uygulanan piroliz sıcaklığına göre ürün verimleri değiştiği gibi bileşimleri de değişmektedir.

Isıtma Hızı: Isıtma hızı açısından yavaş ve hızlı olmak üzere iki tür piroliz vardır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı 1-10°C/dk mertebesinde iken hızlı pirolizde 10²°C/sn'nin üzerindedir. Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızından dolayı kalma süresi de

düşük olup saniye hatta mili saniye mertebesindedir. Yavaş pirolizde ise kalma süresi uzun olup metalurjik kok üretiminde olduğu gibi gün mertebesine ulaşabilmektedir. Hızlı pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından biri de uçucu ürün veriminin yüksek olmasıdır. Çünkü yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler ikincil, üçüncül parçalanma reaksiyonları verebilmektedir. Hızlı pirolizin bir diğer avantajı ise bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü açısından olup yavaş ısıtma koşullarında bozunma ürünlerinin kontrolü güçtür (Erşahan ve Şara, 1996).

Parçacık Boyutu: Pirolizde ısı ve kütle aktarımı olduğu göz önüne alınırsa parçacık büyüklüğünün etkili olacağı söylenebilir. Genellikle artan parçacık büyüklüğü ile ısı ve kütle aktarımına karşı dirençler artar bu da ürünlerin verimini ve bileşimlerini etkileyebilir. Parçacık büyüklüğünün bir diğer etkisi de kullanılan reaktöre bağlı olarak ortaya çıkar. Örneğin serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık büyüklüğü kalma süresini etkiler. Akışkan yataklı reaktörlerde ise parçacık büyüklüğü minimum akışkanlaşma hızına etki eder.

Piroliz Ortamı: Piroliz inert ortamda yapılan bir işlem olduğu için bu amaçla N₂, He gibi gazlar eşliğinde yapılır. Bu gazlar hem inertliği sağlar, hem de oluşan uçucuların ortamdan uzaklaştırılmasını temin eder. Uçucuların bu şekilde ortamdan hızla uzaklaştırılması bunların ikincil bozunma reaksiyonlarına girmesini önleyerek sıvı ürün veriminin artmasını sağlayabilir. İnert ortam vakumla da sağlanabilir. Buna vakum pirolizi denir. Piroliz ortamı olarak inert gazların yanı sıra reaktif ortam da kullanılabilir. Örneğin reaktöre hidrojen gazı beslenebilir. Bu durumda işleme hidropiroliz denir.

2.3 Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır (Gerçel, 1997). Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilirdiği gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı bileşiklerle, yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek

molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleye benzer ve oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, bioyağ veya tar olarak adlandırılmaktadır (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

Piroliz sonucu elde edilen ürünlerden olan katı ürün, char veya biyoyakıt olarak da adlandırılır. Katı ürün gerek elementel ve kaba analizi gerekse bazı yüzey özellikleri bakımından hammaddeden farklıdır. Katı ürün yakıt olarak kullanılabileceği gibi yüzey özellikleri uygunsa doğrudan değilse aktifleştirmeden sonra adsorban olarak kullanılabilir. Ayrıca katı ürünü su buharı, CO₂ gibi reaktiflerle gazlaştırmak da mümkündür. Koklaşabilen kömürlerin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürüne ise kok adı verilir ve metalurji sanayisinde kullanılır.

2.4 Piroliz ve Ortak Piroliz Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kömürlerin ve biyokütlenin pirolizi ve elde edilen katılarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarından bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Kömürün metilen mavisi adsorpsiyon etkisinin incelendiği bir çalışmada, HCl ile muamele, demineralizasyon ve CO₂ içeren ortamda piroliz gibi ön işlemler denenmiştir. Sonuç olarak 600°C'deki pirolizin kömürün yüzey yapısını değiştirdiği ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini azalttığı gözlenmiştir. En fazla adsorpsiyon kapasitesi ise piroliz edilmemiş saf kömür numunesinde görülmüştür. Ayrıca piroliz sıcaklığının artmasıyla kömürün adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir (Karaca, et al., 2004).

Değişik sıcaklıklarda pirolize uğramış Balkaya linyit kömürü üzerine metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin incelendiği çalışmada, linyit kömürü 350°C, 450°C, 500°C, 600°C, 700°C piroliz sıcaklıkları, 1700 ml/dk gaz akış hızında çalışılarak katı ürünler elde edilmiş ve bu katı ürünlerin adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Bu çalışmada piroliz edilmemiş linyit kömürü en yüksek verimi göstermiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Piroliz edilmiş kömürler için ise 350°C>450°C>500°C>600°C>700°C gibi bir durumun olduğu gözlenmiştir. Orijinal linyitin BET yüzey alanı 7,6 m²/g'dır. Ayrıca sıcaklık düştükçe CO₂ ortamında yapılan yüzey alanları düşmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen katı ürünün adsorpsiyon

kapasitesinin azalması yüzey morfolojisindeki ve/veya gözenek boyut dağılımındaki değişime bağlanmıştır (Karaca, et al., 2005).

Bitümlü kömürden üretilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, sıvı faz adsorpsiyon deney düzeneği kullanılmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Deneysel koşullarda sıvı çözeltilen metilen mavisinin ayrılması için en iyi pH değerinin 11 olduğu görülmüştür. Katyonik boyaların adsorpsiyonları pH yükseldikçe artmaktadır. pH adsorpsiyon proseslerinde büyük bir rol oynamaktadır. Freundlich izoterminin korelasyon katsayısı Redlich-Petersen ve Langmuir izotermlerine göre daha küçük olmasına rağmen 300-700 mg/dm³ konsantrasyon aralığında deneysel verileri Freundlich izoterminin daha iyi tanımladığı görülmüştür. Denge izotermlerinin ölçülmesiyle çeşitli boyar maddelerin aktif karbon kapasiteleri belirlenmiştir (El Qada, et al., 2006).

Tunçbilek linyitinin incelendiği bir çalışmada, 0,5 MPa, 1 MPa, 10 MPa hidrojen basıncı altında hidropirolizi sabit yataklı reaktörde 30°C/dk ısıtma hızı ve 950°C'da yapılmıştır. Hidrokarbon gazlarının, karbon oksitlerin, suyun ve katranın oluşum hızları belirlenmiştir. Hidropiroliz sırasında toplam dönüşümün ve ürünlerin oluşma hızının değişen basınçtan etkilendiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra piroliz sırasında hidrojen varlığında açığa çıkan uçucu maddelerin arttığı görülmüştür (Canel, et al., 2005).

Çay atığının katalitik pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, havada kurutulmuş ve öğütülmüş çay atığı numuneleri farklı miktarlardaki K₂CO₃, Na₂CO₃ ve ZnCl₂ katalizörleri ile 700°C sıcaklıkta katalitik pirolize tabi tutulmuştur. Sıcaklık 350°C'den 750°C'ye kadar arttırıldığında, doğrudan piroliz (katalizörsüz) reaksiyonunun verimi %32,3'ten %26,3'e azalmaktadır. Na₂CO₃ (0,10g) katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi %26,1'den %30,2'ye çıkmıştır. Na₂CO₃ katkısının miktarı %10'dan %70'e çıkartıldığında sıvı ürünler %30,2'den %27,3'e düşmüştür. K₂CO₃ (0,50g) katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi %26,1 den %26,2'ye çıkmıştır. K₂CO₃ katkısının miktarı %10'dan %70'e çıkartıldığında sıvı ürünler %25,9'dan %25,1'e düşmüştür. ZnCl₂ (0,10g) katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi %26,1 den %26,4'e çıkmıştır. En yüksek sıvı ürün 700°C sıcaklıkta 0,10g ve 0,30g miktarlarında verilen ZnCl₂ katkılarından %26,4 ve %26,0 olarak bulunmuştur (Çağlar, 2004).

Odunun hızlı pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, meşe, çam ve kavak gibi odun türlerinin farklı sıcaklıklardaki hızlı pirolizi incelenmiştir. Odunun hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ve diğer ürünlerin verimi üzerine sıcaklığın (400°C, 500°C ve 600°C), tane boyutunun (8, 10 ve 12 mm) ve odun türünün etkisi incelenmiştir. Piroliz sonucunda sıvı ürün veriminin, piroliz sıcaklığının artması ile artarken tane boyutunun artması ile azaldığı görülmüştür. Odun türünün piroliz ürün verimleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Lignin içeriği yüksek meşe odununda katı ürün veriminin, selüloz içeriği yüksek olan kavak odununda sıvı ve gaz ürün verimlerinin yüksek olduğu saptanmıştır (Yılgin, et. al, 2005).

Hammadde olarak atık lastik kullanılan bir çalışmada, sabit yataklı bir reaktörde 400-460°C sıcaklık aralığında, 0,2-0,5 m³/h N₂ gazı akış hızlarında ve 2-20 mm parçacık boyutlarında atık lastiklerin pirolizi incelenmiştir. Bu çalışmada piroliz sıcaklığı, N₂ gazı akış hızı ve parçacık boyutları değiştirilerek piroliz için en uygun ortam koşulları tespit edilmiştir. Buna göre en uygun koşullarda karbon siyahının kütlece %32,5 ve piroliz sıvısının kütlece %51 olduğu görülmüştür (Barbooti, et al., 2004).

Şeker kamışı küspesi ile yapılan bir çalışmada da, şeker kamışı tesisinden çıkan küspeye kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanarak aktif karbon elde edilmiş, fiziksel aktivasyonda ilk karbonizasyonu takiben karbondioksit ve su buharı ile 900°C'de aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda fosforik asit, sülfürik asit ve çinko klorür gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonun daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Üretilen aktif karbonun altın tiyoüre kompleksinin adsorpsiyonu için uygun bir adsorban olduğu gösterilmiştir (Syna and Valix, 2003).

Vişne çekirdeklerinin ilk karbonizasyonunu takiben su buharı ve karbondioksit ortamında yüksek kapasiteli aktif karbon üretilmiştir. 1200 m²/g yüzey alanına sahip bir aktif karbon elde edilmiştir. Su buharı ortamında elde edilen aktif karbonun karbondioksit ortamında elde edilenden daha yüksek kapasiteli olduğu bulunmuştur (Lussier, et al., 1994).

Azotlu ortamda biyokütlenin katalitik pirolizinin incelendiği bir çalışmada, *Euphorbia rigida* biyokütle örneğinin sabit yataklı bir reaktörde, azot ortamında, doğal zeolit eşliğinde katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneysel azot gazı akış hızlarında katalizör yüzdelilerinin piroliz ürün verimlerine etkileri araştırılmıştır. Tüm deneyler 550°C piroliz sıcaklığında, 0,55 mm tanecik boyutu ve 7°C/dk ısıtma hızı parametreleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin sentetik yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak değerlendirilebileceği görülmüştür (Ateş ve Pütün, 2003).

Katı atıkların pirolizinin incelendiği bir çalışmada, katı atıkların değişik şekil, büyüklük ve ısıl değere sahip olması, kesikli veya sürekli beslenebilmeleri nedeni ile diğer piroliz teknolojilerine göre daha avantajlı olan, döner-fırın tipi seçilmiş ve piroliz reaksiyonlarının en önemli parametresi olan piroliz sıcaklığı incelenmiştir. Dıştan ısıtmalı döner fırın piroliz reaktörü tasarlanmış ve bu reaktörde odun, plastik ve otomobil lastiği atıkları gibi katı atıkların farklı sıcaklıklardaki pirolizi incelenmiştir. Artan piroliz sıcaklığı ile gaz ürün veriminde artış olduğu ve katı ürün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Piroliz sıcaklığı ile katı ürünün elementel analizinde değişim olduğu belirlenmiştir (Li, et al., 1999).

Bir çalışmada bazik boyar madde olarak metilen mavisinin piroliz edilmiş ağaç kabuğu üzerindeki adsorpsiyon kinetiği; sıcaklık, derişim ve adsorban-adsorplanan temas sürelerinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon 6-8 saat süre ve 2×10^{-2} g/L boyar madde derişiminde gözlenmiştir. Sözde birinci-mertebe ve sözde-ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiğinin sözde-birinci mertebeye uyduğu görülmüştür. Langmuir, Freundlich, Harkins-Jura ve Henderson adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Metilen mavisinin adsorpsiyonuna en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu saptanmıştır. Deneysel verilerin Freundlich izoterminden saptığı gözlenmiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyon aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon aralığında bulunmuştur (Aroğuz ve Karakuş, 2005).

Muz kabuğu, mısır koçanı, hindistan cevizi ağacının testere tozu, pamuk kabuğu ve hint irmiği atığının H₂SO₄ ile muamelesinden oluşan aktif karbonların boya ve metal iyonlarının gideriminde uygulanabilirliği görülmüştür. Malahit yeşili boyar maddesinin

pamuk kabuğu, hindistan cevizi testere tozu, hint irmiği atığı, mısır koçanı ve muz kabuğundan meydana gelen aktif karbonlar ile 1 saatlik alıkonma süresinde sırası ile % 64, %91,2, %77, %71 ve %35,75 giderimi elde edilmiştir (Kadirvelu, et al., 2003).

İki farklı hammaddenin karışımı ile yapılan ortak piroliz çalışmalarından bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Sentetik polimer ve odun biyokütle karışımlarının birlikte pirolizi çalışmasında; kayın ağacı, çam odunu, selüloz, hidrolitik lignin, polietilen gibi örneklerin farklı kombinasyonları ile ortak piroliz yapılarak biyokütle ve plastik kaynaklarının ortak pirolizi önemli derecede etkilediği bulunmuştur (Sharypov, et al., 2003).

Biyokütle ve kömürün ortak pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, çam talaşı ile bir kömür örneğinin farklı karışımları hazırlanarak düşük ve yüksek ısıtma hızlarında 200°C-1400°C aralığında piroliz yapılmış ve inert ortamda karışımdaki bileşenlerin herhangi bir etkileşme olmaksızın birbirlerinden bağımsız olarak ısıl dönüşüme uğradığı yani her hangi bir sinerjik etki ortaya çıkmadığı gözlenmiştir (Meesri and Moghtaderi, 2002).

Asfaltit ve linyit kullanılarak yapılan bir çalışmada, uçucu ürün dağılımı ve ürün değişim hızı sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Linyitle asfaltitin inert gaz akışı altında pirolizi sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Değişik sıcaklık ve zaman aralıklarında reaktörden çıkan organik ürünleri toplamak için özel bir örnekleme metodu kullanılmıştır. Piroliz işlemi sırasında linyit ve asfaltit için ürün değişim hızının en yüksek olduğu sıcaklığın ~430°C olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda uçucu hidrokarbonlara dönüşüm yüksek, fakat katı artığı içerisindeki karbon miktarı linyit pirolizinde asfaltit pirolizine göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Ballice, 2002).

Zeytin atıkları ve samanın hammadde olarak kullanıldığı bir hızlı piroliz çalışmasında, serbest düşmeli bir reaktör kullanılmış ve ısıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu, alıkonma zamanı, gaz bileşimi ve katı ürün reaktivesinin etkileri araştırılmıştır. Gazlaştırmada ve yanmada arzulanan, yüksek reaktivite ile düşük verimde, katı ürün elde edilmiştir. Biyokütlenin pirolizinde ise katı ürün reaktivitesinin, yüksek ısıtma

hızlarında, küçük parçacık boyutunda ve yüksek sıcaklıkta, kısa alıkonma zamanlarında arttığı görülmüştür (Zanzi, et al., 2002).

Fındık kabuğu ve linyit örneklerinden hazırlanan aktif karbonların yüzey ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen karbonlar 77 K sıcaklıkta N₂ gazı adsorpsiyonu, α_s metodu ve BET izotermi ile karakterize edilmiştir. Ortak piroliz sırasında fındık kabuğu ve linyitin devolatilizasyondaki sinerjileri incelenmiştir. Fındık kabuğu ve Elbistan bölgesi Türk linyiti kullanılarak 98:2, 94:6, 92:8, 90:10 ve 80:20 linyit/biyokütle oranlarında kömür/biyokütle karışımları hazırlanmıştır. Ortak piroliz karakteristikleri termogravimetrik analizde incelenmiştir. Katı ürünler XRD ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Fındık kabuğu ve linyit örneklerinden elde edilen katıların elektron mikroskopunda çekilen görüntülerinde farklı yapılara sahip olduğu görülmüştür. Düzenli taneciklerden oluşan linyit katısında organik bileşiklerin bulunduğu görülmüştür. Bunun yanında biyokütle katısında düzensiz halkalar ve çökme kalıntıları görülmüştür (Haykiri–Acma and Yaman, 2007).

Hindistan’da yapılan bir çalışmada, hint kamışı atığı, hindistan cevizi kabuğu, yer fıstığı kabuğu, pirinç kabuğu ve saman gibi çeşitli bitki atıkları kullanılarak hazırlanan aktif karbonların metilen mavisi ile adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması incelenmiştir. Bu bitki atıklarından elde edilen aktif karbonların boyarmadde uzaklaştırılması konusunda ticari aktif karbonların yerine alternatif adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür (Kanan and Sundaram, 2001).

Kullanılmış lastik ve talaşın ortak pirolizi ile aktif karbon üretilen bir çalışmada, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi azot ortamında gerçekleşen piroliz işleminden sonra karbondioksit ile aktivasyonu içermektedir. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu yapılarak ticari aktif karbonla karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucu üretilen aktif karbonların çözeltiden Cr (VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olduğu belirlenmiştir (Hamadi, et al., 2001).

Kömür ve biyokütle karışımlarının termal etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, değişik karışım oranlarında (10:90, 20:80, 30:70, 50:50) batı Avustralya kömürleri, biyokütle olarak kullanılan odun atıkları ve buğday atıkları birlikte piroliz edilmiştir.

Gözlemlenen ilk iki termal etki, biyokütlenin pirolizi sonucu, üçüncü termal etki de kömür pirolizi ile oluşmuştur. Birbirine bağlı artırıcı etki gözlemlenmemiştir. Karışımlarda kömüre göre biyokütle oranı arttıkça ortak pirolizle elde edilen katı ürün verimi azalmaktadır. 50:50 karışım oranında ısıl ve kütle kayıplarının optimum seviyede olduğu görülmektedir. Sinerjik bir etkinin olmadığı görülmüştür (Vuthaluru, 2003).

Şeker kamışı ve petrol atıklarının pirolizi ve ortak pirolizi ile yapılan bir çalışmada, değişik ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40°C/dk) çalışılmıştır. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin aktivasyon enerjileri yaklaşık olarak 235, 105 ve 26 kJ/mol olarak bulunmuştur. Karışımın katı fazda birlikte piroliz ile artırıcı etki gözlemlenmemiştir, ancak birlikte piroliz sırasında gaz-katı etkileşimi veya gaz fazda reaksiyonlar ve ikincil reaksiyonlarda küçük değişimler olduğu görülmüştür (Garzia-Perez, et al., 2001).

Kömür ve biyokütlenin ortak pirolizi ile yapılan bir çalışmada, yüksek kükürt içeren bir linyit örneğinin çeşitli atık biyokütle kaynakları (zeytin çekirdeği, buğday samanı, badem kabuğu ve çam talaşı) ile karışımları piroliz edilerek kükürt giderimi incelenmiştir. Biyokütle atıkları karıştırılarak elde edilen katıların yakıt özelliklerinin iyileştiği saptanmıştır (Cordero, et al., 2004).

3. BİYOKÜTLE VE KÖMÜR

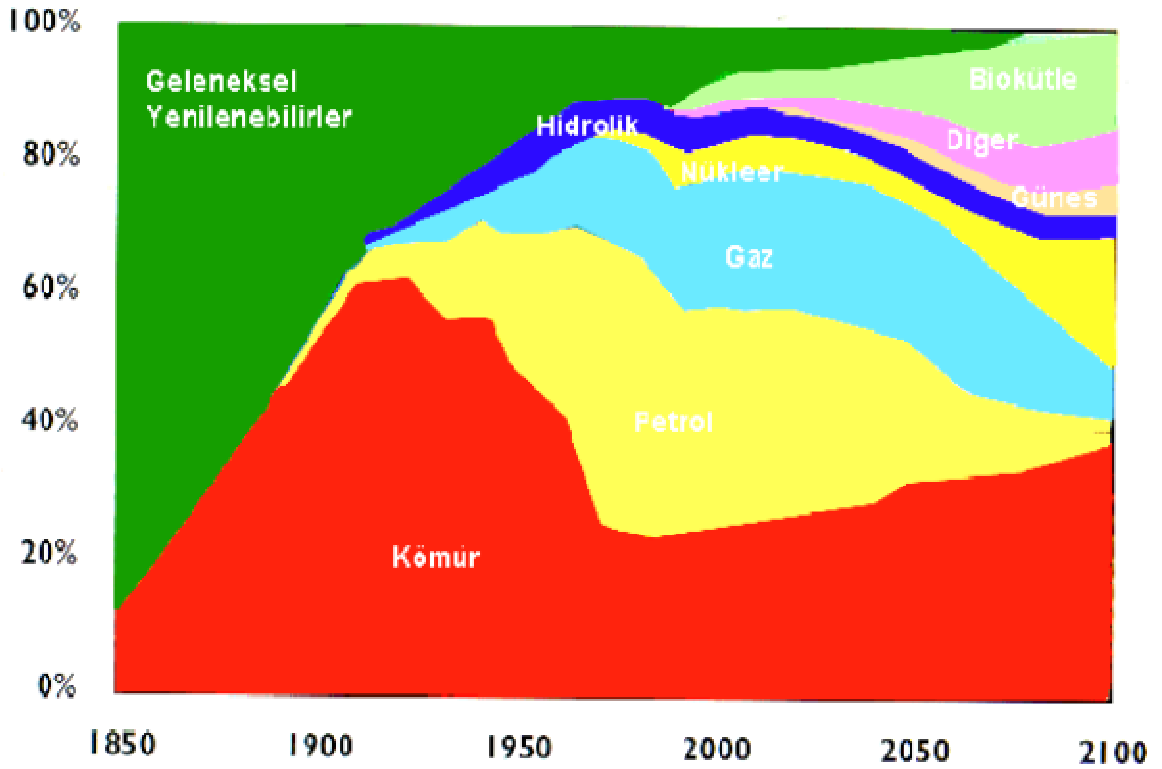
Ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişmelerinin sürükleyici unsuru ve en temel gereksinimlerinden biri enerjidir. Bu nedenle de ülke yönetimlerini üstlenenler, enerjiyi kesintisiz, güvenilir, temiz ve ucuz yollardan bulmak ve bu kaynakları da mutlaka çeşitlendirmek durumundadırlar (Maç, 2006).

Enerji kaynakları genel olarak birincil enerji kaynakları ve ikincil enerji kaynakları olarak iki ana başlık altında incelenebilir. Birincil enerji kaynakları da kendi içinde petrol, doğal gaz, kömür gibi yenilenemeyen enerji kaynakları ve hidrolik enerji, rüzgâr enerjisi ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İkincil enerji kaynağı ise elektriktir.

Dünya toplam birincil enerji arzı, 2003 yılında 10.579 milyon ton petrol eşdeğeri olmuştur. Söz konusu arzın kaynaklara dağılımında %34,4 ile petrol ilk sırada yer almaktadır. Daha sonra, %24,4 ile kömür ve %21,2 ile doğalgaz sıralanmaktadır. 1973 yılından 2003 yılına kadar geçen 30 yıllık dönemde, dünya birincil enerji arzında petrolün payı %10,6 düşerken doğalgazın payı %5 ve nükleerin payı ise %5,6 artmıştır. Kömürün payında ise kayda değer bir farklılık bulunmamaktadır. Toplam arz içerisinde 1973 yılında %24,8 olan kömürün payı 2003 yılında %24,4 olmuştur. İleriye yönelik yapılan tahminlerde dünya birincil enerji arzının 2030 yılında 16.500 milyon ton petrol eşdeğeri olacağı ve bu miktarın kaynaklara dağılımında önemli farklılıkların olmayacağı öngörülmektedir. Buna göre; 2030 yılında en büyük pay %35 ile yine petrolün olacaktır. Petrolü %25 ile doğalgaz, %21,8 ile kömür, %11,3 ile odun, çöp, jeotermal, güneş, rüzgâr v.b. kaynakların, %4,6 ile nükleerin ve %2,2 ile hidrolik kaynakların izleyeceği tahmin edilmektedir (Tamzok ve Torun, 2005).

Türkiye'nin genel olarak dünya enerji kaynakları rezervi içindeki payı oldukça düşüktür. Türkiye'de linyit, taşkömürü, asfaltit, bitümlü şistler, ham petrol, doğalgaz, uranyum ve toryum gibi fosil kaynak rezervleri ile hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve biyokütle enerji gibi yenilenebilir (tükenmez) kaynak potansiyelleri bulunmaktadır. Türkiye'de en fazla rezerv yaklaşık 8,2 milyar ton ile düşük kaliteli linyit kömüründe bulunmaktadır. Linyit dışında Zonguldak yöresinde 1 milyar ton civarında kaliteli taşkömürü rezervi bulunmaktadır. Toplam kömür

rezervimiz dünya rezervinin binde beşinden azdır ve bunun sadece üçte biri devreye sokulabilmiştir. Petrol rezervimiz ise daha da kısıtlıdır (50 milyon ton). Yeni ekonomik rezervler bulunmazsa kısa bir süre sonunda tükenecektir ve bununla ülke ihtiyacının %10'u karşılanmaktadır. Doğalgazda ise durum farklı değildir. Trakya Hamitabat'da 1970'de 14 milyar m³ (dünya rezervinin on binde biri) üretilebilir doğalgaz bulunmuş ve 1976'da üretime başlanmıştır. İhtiyacın ancak %5'ini karşılayabilmektedir (Anonim, 2003). Şekil 3.1'de 1850-2100 yılları arası birincil enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynakları verilmektedir (www.tki.gov.tr).



Şekil 3.1 1850-2100 Yılları arası birincil enerji ve yenilenebilir enerji kaynakları (www.tki.gov.tr).

Yapılan projeksiyonlara göre Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi 2005 yılında Türkiye'deki kurulu gücün yakıt cinslerine göre dağılımında en büyük payı %36 ile hidrolik ve yenilenebilir enerji kaynakları alacaktır. Daha sonra %33 ile doğal gaz ve %22 ile linyit gelecektir. Burada göze çarpan önemli bir nokta 2001 yılında %1'in altında bulunan ithal kömür yüzdesinin 2005 yılında %4'e ulaşacak olmasıdır. Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi 2020 yılına kadar gelişecek süreçte, taşkömürü talebinin

7 kat, linyit talebinin 2,5 kat ve doğal gaz talebinin de 2003 yılı seviyelerine oranla yaklaşık 2 kat artması beklenmektedir (Şahin, 2004; Zikreden: www.ytukvk.org.tr).

Çizelge 3.1 Türkiye üretim projeksiyonu, GWh (Şahin, 2004; Zikreden: www.ytukvk.org.tr).

| Yıllar | 2005 | 2010 | 2015 | 2020 |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Taş Kömürü | 11.844 | 24.993 | 43.640 | 71.908 |
| Linyit | 62.743 | 96.270 | 106.671 | 110.372 |
| Petrol | 1.671 | 937 | 1.693 | 6.411 |
| Doğalgaz | 67.841 | 92.795 | 140.767 | 206.271 |
| Nükleer | - | 14.035 | 28.071 | 63.159 |
| Toplam Termik | 144.099 | 229.030 | 320.842 | 456.121 |
| Toplam Hidrolik | 43.398 | 65.387 | 83.605 | 97.456 |
| Yenilenebilir | 113 | 113 | 113 | 113 |
| TOPLAM | 192.610 | 295.530 | 404.560 | 555.690 |

Çizelge 3.2 Birincil enerji talep projeksiyonları (Şahin, 2004; Zikreden: www.ytukvk.org.tr).

| YILLAR | TAŞKÖMÜRÜ (BİN TON) | LİNYİT (BİN TON) | (ASFALTİT BİN TON) | DOĞALGAZ VE LNG (10 ⁶ m ³) |
|--------|------------------------|---------------------|-----------------------|--|
| 2003 | 23466 | 80240 | 100 | 40513 |
| 2005 | 29026 | 100691 | 100 | 46382 |
| 2010 | 51837 | 160542 | 100 | 55156 |
| 2015 | 92847 | 179748 | 100 | 67430 |
| 2020 | 147035 | 184555 | 100 | 82749 |

3.1 Biyokütle Kaynakları

Bitkilerin ve canlı organizmaların yapı taşı olan biyokütle, güneş enerjisinin fotosentez yoluyla depolanması sonucu oluşmaktadır. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji

kaynağı ve bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır (www.akdeniz.edu.tr/temizenerji).

Biyokütle enerjisi, dünyanın artan nüfusu ve sanayileşmesi ile giderek artan enerji gereksinimi çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek enerji kaynaklarının en önemlisidir. Ayrıca, biyokütle içinde fosil yakıtlarda bulunan kanserojen madde ve kükürt olmadığı için çevreye zararı son derece azdır. Bütün bunların ötesinde bitki yetiştirilmesi, güneş enerjisi var olduğu sürece devam edeceğinden biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır (www.akdeniz.edu.tr/temizenerji).

Biyokütle kaynaklarını karadan denize kadar her yerde bulmak mümkündür. Doğal olarak yetişen kaynakların yanı sıra son yıllarda bu kaynağı yetiştiricilik yoluyla elde etmeye yönelik çalışmalar da başlamıştır. Biyokütle kaynakları; enerji bitkileri ve kısa döngülü enerji ormanları, tarımsal ve bitkisel atıklar, hayvansal atıklar, orman ürünleri ve atıkları, endüstriyel atıklar, belediye katı atıkları, kanalizasyon atıkları, sucul bitkiler olarak sınıflandırılabilir (www.akdeniz.edu.tr/temizenerji).

Biyokütle kaynaklarını aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür (Çağlar, 2004).

Odunsu bitkiler: Bu gruptaki biyokütle türlerine odunsu ve otsu (mevsimlik) bitkiler dahil edilmektedir. Hem odun endüstrisinin hem de ormanların doğrudan işletilmesi sonucu oluşan atıkları da içine alır.

Tarımsal biyokütle: Bunlar genel olarak tarımsal alanlarda üretilen yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler ve nişastalı bitkiler olup bunların hem kendileri ve hem de atıkları biyokütle kaynakları olarak kullanılmaktadır. Şeker kamışı gibi yüksek nem içerikli biyoküteller yaş/sulu dönüşüm proseslerinde fermantasyon gibi biyolojik reaksiyonların verimini artırır ve biyokütleye uygulanan piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi proseslerin maliyetini azaltır. Bu gruba hayvansal dışkıları da girmektedir.

Sulu biyokütle: Deniz ve göllerde bulunan deniz otlarını yosunları, saz bitkilerini ve bazı mikroorganizmaları içerir. Çok yüksek nem içeriğiyle karakterize edilirler. Bunların biyokütle kaynağı olarak cazibesini artıran etkenlerin başında büyüme hızlarının çok yüksek olması gelir.

Endüstriyel atık kaynaklı biyokütle: Bunlar genel olarak gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıklarıdır. Şehirseller atıklar da bu gruba dahil edilmektedir. Bunlar sıvı (kanalizasyon) ve katı (çöpler) atıklar olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Bu atıklar genel olarak birçok farklı tür maddenin (yiyecek, metal, lastik, plastik, cam vb.) karışımından oluştuğu için kullanımda nispeten birtakım zorlukları da beraberlerinde getirmektedirler (Çağlar, 2004).

Ancak, özellikle sanayileşmiş ülkelerde atık bolluğu ve çevreye olan zararları nedeniyle bu tür atıkların değerlendirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Endüstriyel atıklar organik temele dayandığı için daha ziyade biyogaz üretimine elverişlidir (Çağlar, 2004).

Kızılçam; dünyadaki en geniş yayılışı Türkiye'dedir. Esas olarak Akdeniz ve Ege Bölgelerinde geniş ormanlar kurmakla birlikte, Batı ve Orta Karadeniz Bölgesi'nde de lokal yayılış gösterir. Ülkemizde 3.729.866 hektar saf Kızılçam ormanı bulunmaktadır. Deniz seviyesinden 1000-2000 m yüksekliğe kadar ulaşan Kızılçam, ışığı seven hızlı büyüyen bir çam türüdür. 20 m'ye kadar boylanabilir. Kalın ve genellikle koyu kırmızı renkteki genç sürgünlerinden dolayı bu adı alır (www.cevreorman.gov.tr).

Kızılçam ülkemizde yayılış gösteren çam türleri arasında odunu en ağır olanıdır. Özgül ağırlığı tam kuru halde $0,53 \text{ g/cm}^3$, hava kurusu halde (%12 nem) $0,57 \text{ g/cm}^3$, yoğunluk değeri 478 kg/m^3 'tür. Çamgiller familyasının bir cinsini oluşturan çam, yeryüzünde iğne yapraklı cinsler içinde en geniş yayılışa sahip ve en çok tür çeşitliliğine sahip olanıdır (Can, 2001).

Kızılçam kabuğu, odununa oranla daha düşük polisakkarit yüzdesi, daha yüksek ekstratif madde, polifenoller ve süberin içermesi nedeniyle odundan ayrıdır. Ayrıca oduna kıyasla kabukta daha çok arabinoz ve galaktoz, daha az oranda da mannoz bulunur (Can, 2001).

Kızılçam, doğrudan enerji eldesi için yakılmasının yanı sıra tel direği, yapı malzemesi, yat ve tekne, ambalaj sandığı, çit direği, ziraat alet ve sandıkları, köprü, kapı ve pencere doğramaları ve kâğıt üretiminde kullanılmaktadır (Can, 2001).

Geleneksel üretim yöntemlerinin uygulanmasıyla ağaç biyokütlesinin kökler, kütük, kabuk, dallar ve yapraklardan oluşan, büyük bir bölümü kesim artığı olarak ya

kısmen ya da tam olarak ormanda bırakılmaktadır. Ağacın faydalanılan gövde bölümü tüm biyokütlenin %60'ını oluşturmaktadır. Ormanların hızla yok olmaya başladığı günümüzde, çeşitli kesim atıkları, sanayi odun atıkları ve kabukların değerlendirilmesi zorunluluk haline gelmiştir. Ormanlardan kesilerek elde olunan yuvarlak odun içinde kabuk miktarı yaklaşık, %13 oranındadır. Ülkemizin yıllık odun üretimi yaklaşık 20 milyon m³ olduğu düşünülürse ormanlardan yılda yaklaşık 2,6 milyon m³ kabuk üretilbildiği anlaşılır. Kabuk birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de yakıt olarak kullanılmaktadır (Saraçoğlu, 2004).

3.2 Kömür

Kömürler; bitkilerin, çeşitli doğa olayları karşısında zamanla bozuşup, fiziksel ve kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşurlar. Bitkilerde kimyasal ve fiziksel değişimlere yol açan doğa olayları arasında; bakteri ve mantar hücrelerinin faaliyetleri, oksitlenme, redüklenme, hidroliz ve damıtım ile ısı ve basıncın etkileri sayılabilir. Kömürleşme süreci biyokimyasal ve jeokimyasal evre olmak üzere iki gupta toplanır. Biyokimyasal evrede bitki artıkları, bakteri ve mantar hücresi gibi mikroorganizmaların etkisi altında çürüyerek karbonca zengin turbaları oluştururlar. Bu kömürleşmenin ilk aşamasıdır. Biyokimyasal kömürleşmeden sonra, jeokimyasal kömürleşme koşullarının geçerli olmasıyla linyit ve taş kömürleri oluşur. Jeokimyasal evrede de turbalar basınç ve ısının etkisi altında kalarak bu etkilerin şiddetine göre linyitten antrasite kadar çeşitli özellikte kömürler oluşurlar (Koca, 1995).

Kömürler organik ve inorganik maddelerden oluşmaktadır. Organik maddeler kömürlerin işe yarayan kısımlarını oluştururken, katı inorganik maddelerin kömür teknolojisi yönünden hiçbir yararları yoktur, çeşitli zenginleştirme yöntemleriyle uzaklaştırılmaları gerekir. Bu katı inorganik maddelerden başka kömürdeki rutubet de önemli safsızlıklardandır. Kömür yandığı zaman içinde bulunan katı inorganik maddelerden bir kısmı kül haline gelirken bir kısmı de ayrışarak veya oksitlenme sonucu SO₂, CO₂, Cl₂ gibi gazların çıkışına yol açar (Anonim, 2003).

Kömürleşme süreci ve yataklanma, nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler yönünden kömürler çok çeşitlilik

gösterirler. Bu durum birçok ülkede kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını zorunlu kılmıştır. Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde ileri ülkeler öncelikle kendi kömürlerinin özelliklerine göre bir sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirmişlerdir. Çizelge 3.3'te uluslararası genel bir sınıflama verilmektedir (Anonim, 2001).

Çizelge 3.3 Uluslararası genel kömür sınıflaması (Anonim, 2001).

| A. SERT KÖMÜRLER | B. KAHVERENGİ KÖMÜRLER |
|--|---|
| <p>1. Koklaşabilir kömürler (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)</p> <p>2. Koklaşmayan kömürler</p> <p>a) Bitümlü Kömürler</p> <p>b) Antrasit</p> | <p>Alt bitümlü kömürler (4.165–5.700 kcal/kg arasında ısı değerinde olup topaklaşma özelliği göstermez)</p> <p>Linyit (4.165 kcal/kg'ın altında kalorifik değerinde olup topaklaşma özelliği göstermez)</p> |

Türkiye, 6.975 milyon tonu görünür olmak üzere, toplam 8.340 milyon ton linyit rezervine sahiptir. Mevcut rezervin %66,2'si, 1000-2000 kcal/kg gibi düşük bir ısı değerine sahip olduğundan, üretilen linyitler ağırlıklı olarak termik santrallerde tüketiliyor. Son yıllardaki seyrine bakıldığında linyit üretiminin 1999 yılında 65 milyon ton ile en yüksek seviyesine ulaştığı, 2001 yılında 63,4 milyon tona gerilediği görülüyor. Üretimin büyük bir kısmı halen, Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) ve Elektrik Üretim A.Ş. (EÜAŞ) gibi kamu kuruluşları tarafından gerçekleştiriliyor. 2001 yılı linyit üretiminde TKİ'nin payı %58, EÜAŞ'nin payı %39, özel sektörün payı ise sadece %3'tür. Bugünkü verilere göre linyitten elektrik üretim kapasitesi, yılda 116 Milyar kWh civarında ve yerli kaynaklara tanınan öncelik çerçevesinde, bu değere 2018 yılında ulaşılması hedefleniyor. Ancak, kaynak çeşitlendirme ihtiyacına paralel olarak doğal gaz ve diğer kaynakların elektrik üretimindeki payı arttıkça, linyitin payında azalmalar bekleniyor. Son yıllarda talebin beklenenden az gerçekleşmesi, alım garantili doğalgaz santrallerinin daha fazla çalıştırılmasına, bu durum da linyit santrallerinin kapasite kullanım oranlarının düşmesine neden olmuştur (Anonim, 2003).

Türkiye'de linyit yatakları Alp Orojenezinin etkisiyle oluşmuş dağ silsilesinin arasında sıkışan çöküntü havzalarında gelişmiştir. Linyitlerimizin çökelim yaşları genellikle Miosen ve Pliosen'dir. Ancak Eosen ve Oligosende çökelmiş linyit yatakların da bulunmaktadır (Anonim, 1996).

Linyit üretimleri, özellikle 1970'li yılların başlarından itibaren, petrol krizlerine bağlı olarak elektrik üretimine yönelik linyit işletmeleri yatırımlarının başlaması ile hızlanmıştır. 1970 yılında yaklaşık 5,8 milyon ton olan linyit üretimi 1998 yılında yaklaşık 65 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Ancak, bu tarihten itibaren, özellikle enerji yönetimleri tarafından yapılan doğalgaz alım anlaşmaları nedeniyle, sürekli bir iniş yaşayan linyit üretimi 2004 yılında 46 milyon tona kadar düşmüştür. Linyit üretimindeki bu azalma, yerli linyitlerimizin elektrik enerjisi amacıyla kullanım oranındaki azalışla paralel gitmektedir (Tamzok ve Torun, 2005).

Ülkemizde tespiti yapılan Linyit kömürü rezervlerimizin parametrik değerlere göre dağılımı incelendiğinde kalori değeri 1500-2500 kcal/kg olan kömürlerin yüzdesi %64, 2500-3500 kcal/kg olan kömürlerin yüzdesi %27'dir. Çizelge 3.4'te linyit kömürü rezervlerimizin parametrik değerlere göre dağılımı verilmektedir. Kömür rezervlerimiz; petrol ve hidrolik kaynaklar hariç, yıllık enerji tüketimimizi 2005'te 187 yıl, 2010'da 173 yıl, 2015'te 152 yıl, 2020'de 132 yıl daha karşılayabilir (Şahin, 2004; Zikreden: www.ytukvk.org.tr).

Çizelge 3.4 Linyit kömürü rezervlerimizin parametrik değerlere göre dağılımı (Şahin, 2004, Zikreden: www.ytukvk.org.tr).

| Kalori (Ort.) | Ort. Kül | Ort. Nem | Tonaj (x1000) | % |
|----------------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------|
| +4000 | 15 | 12 | 169.202 | 2 |
| +3500 | 15 | 25 | 423.005 | 5 |
| +2500 | 20 | 35 | 2.284.230 | 27 |
| +1500 | 35 | 45 | 5.414.471 | 64 |
| +1000 | | | 169.202 | 2 |
| TOPLAM | | | 8.460.110 | 100 |

Seyitömer Linyit havzası Pliosen yaşlı olup, bir göl teşekkülüdür. Havzanın temeli serpantinleşmiş ultrabazik kayalardan (Gabro, diorit) oluşmaktadır. Sedimanlar

tabanda konglemera ile başlar, daha sonra mavi-yeşil taban killeri gelir. Bunun üzerinde (B) damarı olarak adlandırılan ana damar vardır. Ana damarın tavanında killi marnlardan ibaret tavan serisi bulunur. Daha sonra kil ve marnlarla birlikte (A) üst damar oluşmuştur (genellikle Seyitömer bölümünde). En üstte ise 0,5-1 metre kalınlığında bitkisel örtü mevcuttur (www.sli.gov.tr/genel/jeoloji.htm).

4. ADSORPSİYON VE ADSORPLAYICILAR

Adsorpsiyon teoremi, 1777 yılında Fontana ve Scheele tarafından saptanan bir olay olan komşu katı yüzeylerdeki gaz moleküllerinin konsantrasyonlarında meydana gelen artışı tanımlamak için 1881'de Keyser tarafından kullanılmıştır. Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktifleşmiş katı ile temas getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz ve buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilir veya katının yüzeyine tutunurlar. Birinci olay *adsorpsiyon*, ikinci olay *adsorpsiyon* olarak adlandırılır (Yörükoğulları, 1997).

Gaz veya buharın tutulduğu katıya adsorplayıcı (veya adsorban) katının yüzeyine tutunan gaz veya buhar da adsorplanan olarak adlandırılır. Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduklarından iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür (Yörükoğulları, 1997).

Adsorpsiyon, ayırma işleminin gelişimi için öncelikle aranan faktör, belirlenmiş zaman dilimi içerisinde ekonomik olarak arzulanan ayırma işlemini başarabilmek için yeterli seçiciliğe, kapasiteye ve kararlılığa sahip olan bir adsorplayıcının olmasıdır. Adsorplayıcıda istenen kapasitenin sağlanabilmesi için, çok özel bir yüzey alanına sahip olması gerekir. Ayrıca mükemmel gözeneklere sahip çok fazla gözenekli bir malzeme istenir. Örneğin zeolitler mikro gözenekli bir kristal yapıya sahip olmaları nedeniyle adsorplayıcılar sınıfı için eşsiz bir uygunluğa sahiptirler (Sakızcı, 2004). Çoğu katılarda makro-, mezo- ve mikrogözenekler birlikte bulunmaktadır. Makrogözeneklerin adsorplama gücü azdır (Sarıkaya, 1997). Çünkü mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon kanal çapları, adsorplanan moleküller ile kıyaslandığı için mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon yüzey işleminden çok hacim dolumu işlemidir. Adsorplayıcılar moleküler elek boyutlarının yani mikro gözeneklerin birbirine olan benzerliğinin bir sonucu olarak, artan moleküler büyüklüğü ile oldukça kesin bir sorpsiyon kesimi gösterir. Adsorpsiyon olayı malzemelerin karakterize edilmelerinde de güçlü bir araçtır. Çünkü özel bir molekülün adsorpsiyonu; mikro gözenek alanı ve hacmi, gözeneklerin büyüklüğü, adsorpsiyon enerjisi ve moleküler taşınım hakkında bilgi vermektedir (Sawyer and McCarty, 1994).

Gözenekli katılar toz, granüle ya da pelletlenerek şekillendirilmiş halde olabilirler. Tanecik büyüklüğü gözenekli yapıyı büyük ölçüde etkilemektedir. Bununla birlikte toz halindeki gözenekli katılardaki partikül boyut dağılımlarının bilinmesi gerekmektedir (Sarıkaya, 1997).

- a) 50 nm'den büyük genişlikteki gözenekler makrogözenekler
- b) 2 nm ve 50 nm arasındaki genişlikte gözenekler mezogözenekler
- c) 2 nm'den küçük olan gözenekler mikrogözenekler

olarak adlandırılmaktadır (Genç, 2005). Gözenek dolumu mekanizmaları, gözenek biçimine bağlı olmakta ve adsorplanan özelliklerinden ve adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki etkileşimlerden etkilenmektedir. Mikrogözeneklerde nüfuz edilebilen mevcut hacmin tümü, adsorpsiyon boşluğu olarak göz önüne alınmaktadır. Örneğin zeolit adsorplayıcılardaki gözenekler, birincil gözeneklilik ve ikincil gözeneklilik kavramları kullanılarak sınıflandırılmaktadır. Zeolitin çatısını oluşturan kovuklar ve kanallar (mikrogözenekler) birincil gözenekliliği, zeolit kristalleri arasında gelişen mezogözeneklilik ve makrogözeneklilik ikincil gözenekliliği açıklamaktadır. Zeolitin birincil gözenekliliğindeki adsorpsiyon, yüzey kaplanımını tabakadan tabakaya olarak değil, zeolitin mikrogözeneklilik adsorpsiyon boşluğunun hacim dolumu olarak göz önüne almaktadır (Sakızcı, 2004).

Adsorpsiyon işlemlerinin sayısal olarak tanımlanması, adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak yapılmaktadır. Adsorplanan veya sorplanan, ne zaman katıya (adsorplayıcı) temas ederse etsin katı tarafından adsorplanan gazdır. Adsorplanan moleküller, yüzey tabakaya nüfuz ettikleri ve katı hacminin yapısına girdikleri zaman adsorpsiyondan bahsedilir. Bazı durumlarda adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki farkı ayırt etmek zor, imkânsız veya gereksiz olmaktadır. Bu nedenle sorbent kavramını kullanmak ve her iki olayı da kapsayan daha geniş bir anlam içeren sorpsiyon terimini kullanmak daha uygun olacaktır. Bu işlemin tersi için daima desorpsiyon terimi kullanılır (Sakızcı, 2004).

Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır.

- a) Fiziksel
- b) Kimyasal

c) Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon ısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaştırma ısı mertebesindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır (Yücel, 1992). Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (Sawyer and McCarty, 1994).

Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklıklarda, kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıklarda oluşur.

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi ile oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorplanan yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Sawyer and McCarty, 1994).

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur (Sawyer and McCarty, 1994).

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltilerin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti

içerisindeki derişimine bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür (Sawyer and McCarty, 1994).

4.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Yörükoğulları, 1997)

- a) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma olayındaki kuvvetlere, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğuşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
- b) Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğuşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.
- c) Yeterli derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- d) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktifleştirme enerjisi belirler.
- e) Sıcaklık arttıkça gazlarda fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- f) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü şekilde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
- g) Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanan bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır (www.yunus.hacettepe.edu.tr).

pH; hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık; adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle

fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey alanı; adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

4.2 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit bir sıcaklıkta denge basıncı veya denge derişimine karşı, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının grafiği adsorpsiyon izotermi olarak bilinir. (Berkem ve Baykut, 1980).

Adsorpsiyon işlemi daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyon doğasının anlaşılmasıdır (Ho and McKay., 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. En yaygın kullanılan izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir. Freundlich denkleminde düşük basınçlarda adsorplanmış hacim, basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olup Henry yasasıyla özdeşleşir. Langmuir denklemi ise adsorpsiyonun kesin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir (Ng, et al., 2003; Aksu, et al., 1999).

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm³).

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g).

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm³)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorplananın adsorptivitesine bağlı olan sabit (dm³/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (dm³/mg).

Özellikle tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu and Yener, 2001; Başbüyük and Forster, 2003; Bayat, 2002).

4.3 Adsorpsiyon Testleri

Bir aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için farklı adsorplananların deney sonuçlarının karşılaştırılması gerekir. Bu adsorpsiyon testleri arasında şunlar sayılabilir.

- İyot adsorpsiyonu (iyot numarası),
- Metilen mavisi adsorpsiyonu (metilen numarası),
- BET N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon testleri.

Aşağıda bu testler kısaca açıklanmıştır (Küçükgül, 2004).

İyot Adsorpsiyonu (iyot numarası): İyot numarası, 0,02 N kalıntı iyot derişiminde 1 g aktif karbonun adsorplamış olduğu iyot miktarının ifadesi olup, aktif karbonun küçük moleküler yapıları adsorplama kapasitesinin bir ölçüsüdür. AWWA standardına göre bu değer 500 mg/g karbon'dan az olmamalıdır.

Metilen Mavisi Adsorpsiyonu: Bu test metilen mavisinin testte belirtilen çözeltilisinin adsorplayabildiği metilen mavisi moleküllerinin mg cinsinden değerini göstermekte ve aktif karbonun büyük moleküler yapıları adsorplama kapasitesinin bir ölçüsüdür.

BET N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Testleri: Langmuir adsorpsiyon modeli, çözünen maddenin tek tabaka oluşturduğu adsorpsiyon için geçerlidir. Oysa ki BET (Brunauer, Emmett, Teller) modeli, çok tabakalı adsorpsiyon için izoterm gösterir. Her iki eşitlik de adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri kabulü ile sınırlandırılmıştır (Küçükgül, 2004).

4.4 Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz (Sarıkaya, 1997). En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit, odun külü, silikajel, aktif alüminyum oksit (alümina), sentetik polimerler ve reçineler de kullanılmaktadır (Karapınar ve Kargı, 2000).

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı maddeler de içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar (Alyüz ve Veli, 2005).

Adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle doğru orantılı olduğundan adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olması gerekir. Bu yüzden adsorbanların özgül yüzey alanlarının büyük olması istenir. Bu özgül yüzey alanını sağlayabilmek için de, adsorbanın gözenekli yapıları vardır (Yücel, 1992).

Ağır metal gideriminde üstün metal bağlama kapasiteli, doğal bir adsorban olan kitosan çok kullanılmaktadır. Kitosan, Asya ülkeleri olan Tayland, Japonya ve Çin'de

karides, yengeç gibi bazı deniz ürünlerinin atıklarından elde edilmektedir (Alyüz ve Veli, 2005).

Adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbanlardan bir tanesi de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil, önemli inorganik bileşiklerdendir. Sorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkiler (Alyüz ve Veli, 2005).

Ticari kullanım için düşünülen yan ürün adsorbanların, sadece iyi adsorptif özelliğine sahip olması yeterli değildir, bunun yanında kolon veya kesikli sistemlerdeki uygulamalarında aşınma etkisine karşı yüksek direnç göstermelidir. Uzun süreli kullanımlarda tanecikler sağlamlığını korumalıdır. Ayrıca taneciklerin sağlamlığında veya adsorbsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma olmaksızın uzun süre hizmet edebilmelidir (Marshall and Johns, 1996).

Değişik doğal kömür türleri, çeşitli ön arıtma kömürleri, külü, metal oksitlerini, odun talaşlarını, çürümüş bitkileri ve birçok değişik silikat maddelerini içeren çok sayıda katı maddeler alternatif adsorban araştırmalarında denenmiştir (Küçükgül, 2004). Kömürün ve çeşitli biyokütle kaynaklarının doğrudan adsorplayıcı olarak denendiği çalışmalar da vardır. Örneğin, güneş ışığında dört gün kurutulup toz haline getirilen portakal kabukları ile yapılan kesikli sistem sorpsiyon denemeleri, bu atığın adsorban olarak kullanılabilceğini ortaya koymuştur (Sivaraj, et al., 2001). Bir başka çalışmada mısır koçanı ve arpa kabuğu boya gideriminde alternatif bir adsorban olarak ele alınmıştır (Robinson, et al., 2002). H_2SO_4 ile işlem görmüş talaşın, malahit yeşili boyar maddesini adsorplaması incelenmiştir (Garg, et al., 2003). Yapılan bir çalışmada da Pb(II) metal iyonunun gideriminde antep fıstığı kabuğunun ideal bir adsorban olduğunu göstermiştir (Demirel, et al., 2004). Seyitömer ve Afşin-Elbistan kömürlerinden elde edilen uçucu küllerin ağır metal (Ni(II), Cu(II), Zn(II)) giderimindeki etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada (Bayat, 2002), maksimum ağır metal gideriminde her iki çeşit kömür için pH aralıkları Ni(II) için 7-8, Cu(II) için 5-6, Zn(II) için 6-7 olduğu görülmüştür. Yüksek oranda kalsiyum içeren Afşin-Elbistan kömürünün aktif karbon kadar etkili bir metal adsorbantı olduğu görülmüştür. Bir adsorbandaki uçucu küllerin etkinliği CaO miktarının artmasıyla değerini artırmaktadır. Düşük ranklı bir kömür

(Leonardite) kullanılarak Cd(II) ve Pb(II) ağır metallerin gideriminin incelendiği başka bir çalışmada (Lao, et al., 2005) ikili sistemde maksimum adsorpsiyon kapasileri Cd(II) için 30,6 mg/g, Pb(II) için 118,7 mg/g bulunmuştur. Leonardite kömürünün Pb(II) gideriminde Cd(II)'den daha etkili olduğu görülmüştür.

4.4.1 Aktif Karbon

Karbon yeryüzündeki en çok bileşik yapan elementtir. Karbon tüm organik bileşiklerde temel yapı taşlarının oluşumunu sağlar. Aktif karbon üretiminde birçok organik hammadde kullanılır. Aktif karbon imalatında tercih edilen hammaddeler ve üretim yöntemi ilgili kullanım alanı, prosesin yapısı, ortamdan uzaklaştırılacak istenmeyen maddelerin özellikleri, maliyet unsurları faktörlerine göre tercih edilir. Üretim yöntemi temel olarak buharla veya kimyasal olarak aktifleştirme olarak ikiye ayrılabilir. Aktif karbon, sanayide bitkisel yağların, meyve sularının, şeker şerbetlerinin ağartılmasında ve koku giderilmesinde, sulardan kimi iyonların örneğin klorun uzaklaştırılmasında, moleküler elek gibi değişik alanlarda kullanılan bir üründür (Pozan, et al., 2005).

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu ve fındık kabuğundan elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler (www.kimyaevi.org).

1900'lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. 1920 yılından sonra, ilk olarak, aktif kömür su arıtılmasında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya'da içme suyundaki klorofenol kokusu büyük problem yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımı da büyük önem kazanmıştır. Aktif karbon, 1929 yılında Hamm Water Works'ta granüler formda, bundan bağımsız olarak 1930'da Harrison tarafından Michigan Bay City'de, yine 1929

yılında Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır (www.kimyaevi.org).

4.4.1.1 Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözültedeki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar (Küçükgül, 2004).

4.4.1.1.1 Yüzey Alanı

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (www.kimyaevi.org). Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmektedir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler (www.kimyaevi.org).

| | |
|--------------------|-------------------------------|
| Yüzey alanı: | 400-1600 m^2/g (BET N_2) |
| Gözenek hacmi: | >30 $cm^3/100g$ |
| Gözenek genişliği: | 0,3 nm-1000 nm |

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur, yani adsorbe eder. Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

- Belirli maddeleri tutabilmesi için çekici bir yüzeye,
- Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

Ticari aktif karbonların yüzey alanları ve metilen mavisi adsorpsiyon değerleri kullanılan hammaddelere ve aktivasyon yöntemine bağlı olarak değişebilmektedir. Çizelge 4.2 (Cao, et al., 2001) ve Çizelge 4.3'te (Bonsade, et al., 2003) bazı ticari aktif karbonların özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.2 Bazı ticari aktif karbonların özellikleri (Cao, et al., 2001).

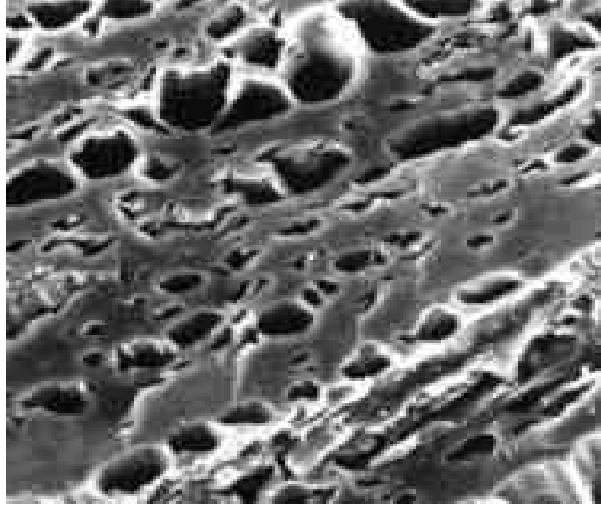
| Aktif Karbon | Hammadde | Aktivasyon Yöntemi | B.E.T Yüzey Alanı (m ² /g) | Metilen Mavisi Değeri (mg/g) |
|-----------------|----------|--------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Calgon F-300 | Kömür | Buhar | 901 | 105 |
| Asbery5597 | Odun | Buhar | 907 | 183 |
| BandS 207 A | Kömür | Buhar | 977 | 125 |
| Norit Darca KBB | Odun | Buhar | 1605 | 270 |
| Pica Px 714 | Odun | Buhar | 1730 | 300 |

Çizelge 4.3 Ticari amaçlı kullanılan aktif karbonun özellikleri (Bonsade, et al., 2003).

| Özellikler | Kömür kökenli F200 (Calgon) | Hindistan cevizi kabuğu kökenli GRC-20(Calgon) | Hindistan cevizi kabuğu kökenli 206C AW (Barneby ve Sutcliffe) | Bitümlü kömür kökenli F-400 (Calgon) | Bitümlü kömür kökenli Minotar (Calgon) |
|--|-----------------------------|--|--|--------------------------------------|--|
| Spesifik yüzey alanı (m ² /g) | 835 | 1038 | 898 | 944 | 750 |
| Görünür hacim yoğunluğu (g/cm ³) | 0,49 | 0,47 | 0,54 | 0,44 | 0,44 |
| Aşınma (%) | 3,26 | 7,27 | 7,26 | 21 | 46,8 |
| Kül (%) | 6,57 | 9,60 | 2,00 | - | - |
| pH (-) | 7,40 | 8,63 | 8,15 | 4,40 | 2,60 |
| İletkenlik (µS) | 5,85 | 9,08 | 12,0 | - | - |

4.4.1.1.2 Gözenek Büyüklüğü

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik olabilir (www.kimyaevi.org). Bir aktif karbon örneğinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen fotoğrafı Şekil 4.1'de verilmiştir (www.activated-carbon.com/carbon.html).



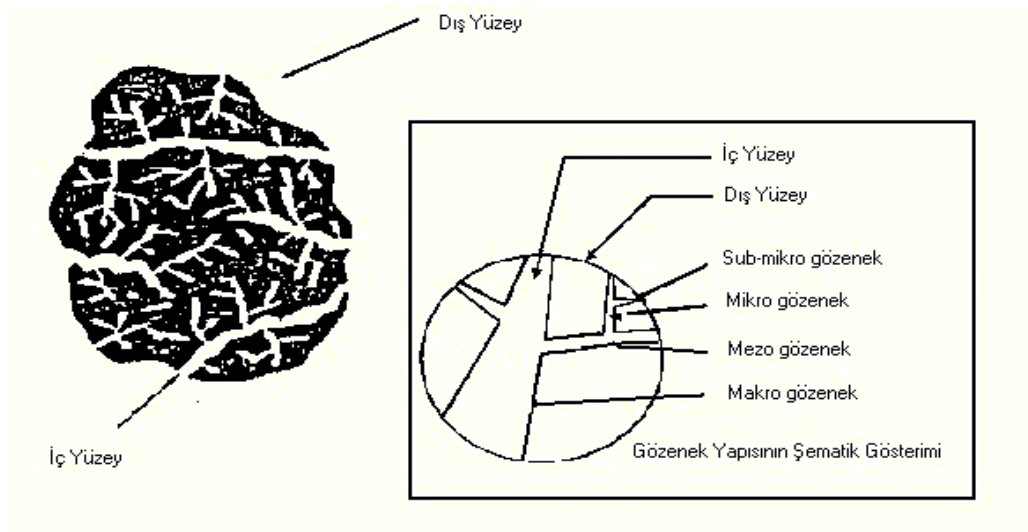
Şekil 4.1 Bir aktif karbon örneğinin SEM fotoğrafı (www.activated-carbon.com/carbon.html).

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

- a) Makro gözenekler ($r > 25 \text{ nm}$)
- b) Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)
- c) Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1 \text{ nm}$)
- d) Submikro gözenekler ($r < 0,4 \text{ nm}$) olarak sınıflandırılabilirler (www.activated-carbon.com/carbon.html).

Şekil 4.2’de ise şematik olarak aktif karbon modeli verilmiştir.

Mikro ve mezo gözenekler kimyasal ve yüksek sıcaklıktan etkilendiği halde, makro gözenekler yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yeterince yüksek sıcaklık uygulandığında taneciklerin birbiriyle kaynaşarak sinterleşmesinden dolayı önce mikrogözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kaldırılabilir. Taneciklerin küçülmesi sırasında ortaya çıkan dış yüzey alanı artışı gözeneklerin iç yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kalmaktadır. Partikül boyutu küçüldükçe az da olsa yüzey alanındaki artış bu kapalı gözeneklerden bir kısmının açılmasından da kaynaklanmaktadır (Sarıkaya, 1997).



Şekil 4.2 Şematik olarak aktif karbon modeli (www.kimyaevi.org).

4.4.1.2 Aktif Karbon Türleri

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar: taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik; Hindistan cevizi, fındık ve pirinç kabuğu; meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler (Küçükgül, 2004) ve bunlar,

- Toz halindeki aktif karbonlar,
- Granüle aktif karbonlar,
- Pelet halindeki aktif karbonlardır.

Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik

olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır (www.kimyaevi.org).

4.4.1.3 Aktivasyon Teknikleri

Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Bu aktifleştirme yöntemleri kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

4.4.1.3.1 Kimyasal Aktivasyon

Bu teknik genellikle turba ve odun temel kaynaklı ham maddelerin aktivasyonu için kullanılır. Ham maddeler çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra karbonu aktive etmek için 500-800°C sıcaklığa kadar ısıtılır. Aktive edilen karbon yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar ve oldukça geniş gözenek yapısı sergilerler (www.kimyaevi.org).

4.4.1.3.2 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyonda aktif karbon üretilecek hammadde önce piroliz edilir. Daha sonra elde edilen katı ürün su buharı veya CO₂ gibi reaktiflerle aktivasyona tabi tutulur. Bu tür aktivasyon yukarıda açıklandığı gibi iki kademede yapılabileceği gibi piroliz işlemi su buharı veya CO₂ varlığında yapılarak piroliz ve aktivasyon eş zamanlı gerçekleşebilir.

4.4.1.4 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbonun en büyük kullanılışı çözeltilerin temizlenmesi alanıdır (pancar, kamış şekeri çözeltilerinin temizlenmeleri, alkollü içkilerin tat ve kokularının giderilmesi gibi) (Sanıgök, 1987). Aktif karbonun uygulama alanları arasında şunlar sayılabilir;

Gaz adsorplayıcı aktif kömürler: Gaz maskeleri ve diğer aparatlarda adsorplayıcı, karbonizasyon gaz karışımlarından benzol geri kazanılması, hidrojen, azot, helyum, asetilen, amonyak, karbondioksit gibi gazlardan safsızlıkların giderilmesi.

Renk giderici aktif kömürler: Pancar şekeri, kamış şekeri, glikoz ve diğer şurupların temizlenmesi, bitkisel, hayvansal yağların ve vaksların temizlenmesi, su saflaştırılması (tat, koku, renk giderilmesi), çözeltilerden metallerin giderilmesi (gümüş, altın, nitrat gibi)

Katalizör taşıyıcı aktif kömürler: Vinil klorür yapımı için $HgCl_2$ katalizör taşıyıcısı, fosgen yapımı, vinil asetat yapımında çinko asetat katalizörü taşıyıcısı gibi (Sanıgök, 1987).

4.4.2 Aktif Alüminyum Oksit (Alümina)

Alüminyum yeryüzünde oksijen ve silisten sonra en bol bulunan maddelerden biridir. Metal olarak silisyumdan sonra yeryüzünde en bol bulunan metaldir. Alüminyum 1820 yılında keşfedilen ve yeryüzünde %8 oranında bulunan bir metaldir (Öztürk, 2005). Dünya alümina üretiminin %90'dan fazlası yüksek saflıkta son ürün temin eden Bayer teknolojisi ile yapılmaktadır. Bugün Bayer Prosesi ile boksitten üretilen alüminanın yaklaşık %93'ü metalurjik alüminadır yani alüminyum üretimi için kullanılmaktadır. Bazı Bayer Prosesi tesisleri, alüminyum üretimi için kullanılan alüminayı özel alümina kimyasallarına ve kalsine alüminaya dönüştürmektedir (Sarıdere ve Birol, 2005).

Hammadde olarak genellikle gibsitik ve böhmitik boksitler, nadiren de diyasporitik boksitler kullanılmaktadır. Dolayısıyla hammaddelerden Alüminyum üretimi dünyadaki bugünkü tüketim hızına göre 1000 yıl yetecek kadardır. Alüminyumun yeryüzündeki en önemli hammadde bileşiği boksittir ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$). Alüminyumun sembolü Al, atom ağırlığı 27 g/mol, yoğunluğu ise $2,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Ergime noktası 660°C , kaynama noktası ise 2300°C 'dir. Isıl iletkenliği (k), $2,37 \text{ W/cm/K}$ (25°C 'de), elektrik iletkenliği %64,94 ACS'dir (saf alüminyum ve 25°C sıcaklık için). Alüminyum sert, hafif ağırlıklı ve korozyona dayanıklı, düşük yoğunluklu bir metaldir. Alüminyum çelikten 1/3 oranında daha hafiftir. Alüminyum yüzeyinde oluşan alüminyum oksit; neme, sıcaklığa ve diğer kimyasallara karşı alüminyum malzemelerin daha dayanıklı olmasını sağlar. Alüminyum manyetik ve yanıcı olmayan elektronik sanayinde geniş olarak kullanılan bir metaldir (Öztürk, 2005).

4.4.3 Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbanlara duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir (Alyüz ve Veli, 2005).

4.4.4 Zeolit

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişimi yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, kristallerin küçük gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birden fazlasının istendiği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere beş ana bölümde toplanabilir. Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır (Anonim, 2001a).

4.4.5 Kil

Doğal bir adsorban olan kilin, smektitler (montmorillonit gibi), kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü olduğu bilinir. Montmorillonit yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Pazar fiyatı aktif karbonun fiyatından yaklaşık 20 kat daha ucuzdur. Bu nedenle özellikle montmorillonit ağırlıklı killerin, sulu çözeltilerdeki Zn^{2+} , Pb^{2+} gibi metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliklerini ortaya koymak için bazı çalışmalar yapılmıştır (Alyüz ve Veli, 2005).

4.4.6 Silikajel

Günümüzde yüksek kapasiteli adsorban olarak kullanılmaktadır. Silikajel, gözenekli, silikanın taneli halidir, sentetik olarak sodyum silikattan üretilmektedir.

Diğer adsorbanlarda da olduğu gibi, içyapısı mikroskobik gözeneklerden ve kendi içinde birbirine bağlı bir ağdan oluşmaktadır. Bu gözenekler sayesinde, fiziksel adsorpsiyon ve kılcak yoğunlaşma ile nemi çeker ve tutar. İnert olan ve zehirli olmayan bu malzemeler, yiyecekleri, ilaçları, hassas malzemeleri, elektronik aletleri, fotoğrafları ve daha birçok malzemeyi kuru ve nemsiz tutmak için kullanılır (www.altek.com.tr).

4.5 Boyar Madde Adsorpsiyonu

Boyar madde; bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde ilgisi olan, renk verici maddelerdir. Birlikte muamele edildikleri cisme renklilik kazandırır. Bugün kullanılan bütün boyar maddeler sentez ürünleridir. Yüzbinden fazla ticari boyar madde üretilmektedir. Bunların üretimi yaklaşık yıllık olarak 7×10^5 ton civarındadır (Robinson, et al., 2001).

Bitkilerden veya hayvansal kaynaklardan üretilen boyar maddeler de vardır. Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir: rengi veren kromofor ve boyayı işlem gören maddeye bağlayan fonksiyonel gruplardır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boyar madde çözeltisi ile temasta olan katı yüzeyin tümü bir tabaka şeklinde örtülür. Bu tabakanın bileşimi ise sıvı evrenin bileşimi ile dengelidir. Katı yüzeyini sürekli örten tabakanın bileşimi, sıvı evrenin bileşimi ve sıcaklık yanında, boyar maddenin adsorplanabilme eğilimine de bağlıdır (Kayıkçı, 1989).

Suda boyar maddelerin bulunuşu güneş ışınının etkisiyle bakterilerin büyümesi ve bitkilerin fotosentez yapması engellenmektedir. Boyar maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasının gerekliliği açıkça görülmektedir (Kayıkçı, 1989). Boyar maddelerden bazıları iyonlaştıklarında bazik katyon (metilen mavisi), bazıları ise asidik anyon (metilen sarısı) vermektedir. Çözeltiden katı adsorpsiyonu genellikle sıcaklık arttıkça azalmasına rağmen, bazı boyar madde adsorpsiyonlarında bunun tersi gözlenir (Aşkın, 1994).

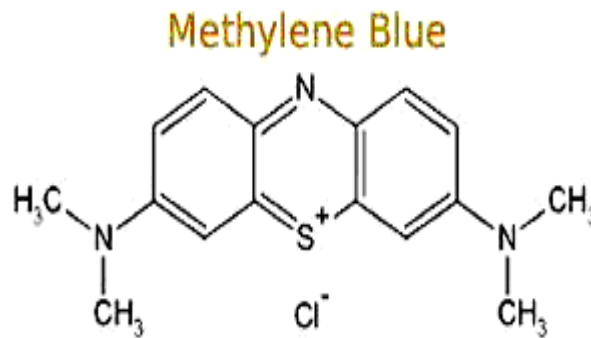
Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar için etkili iken dispers, direkt, küp, pigment ve reaktif boyalar için daha az renk giderimi söz konusudur. Boyar madde adsorpsiyonunun performansı kullanılan karbonun tipine ve

atığın karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ayrıca ağaç kırıntıları, silikajeller, uçucu kül+kömür karışımı, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Günümüzde, boyaların zehirli özellik taşıdığı ve metabolizmalar üzerinde kanserojen etkileri olduğu saptanmıştır. Birçok boyalar, direkt temas halinde deri hastalıkları ve alerjik durumlar oluşturabilir. Boyalar ayrıca yapılarındaki bileşenlere göre de tehlike oluşturmaktadırlar. Örneğin, kurşun içeren boyalarla uzun süreli temas halinde kurşun zehirlenmeleri görülmektedir (Bektaş, 2000).

4.6 Metilen Mavis (MM)

Bazik ve katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin kimyasal adı “3.9 bisdimethylaminophenazothioniumchlorid” olup kapalı formül $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$, molekül ağırlığı 355,89 ve C.I.Nr.52015’dir (Kayıkçı, 1989). Şekil 4.3’te metilen mavis katyonunun yapısı verilmiştir (www.nilesbio.com).



Şekil 4.3 MM katyonunun yapısı (www.nilesbio.com)

Endüstriyel su kirliliğinde az miktardaki organik boyaların suda ürettiği renk çok önemlidir. Çünkü bunlar muhtemelen insan sağlığına zararlı etkilerin yanında sularda renk görünüşü olarak arzu edilmeyen bir durumdur. Metilen mavis her ne kadar çok kuvvetli ve tehlikeli bir kimyasal olmasa da değişik zararlı etkileri de vardır. Teneffüs

edildiğinde kısa periyotlarda hızlı solunuma veya solunum güçlüklerine yol açabilir. Ağız yoluyla yutulduğunda yanma hissi verir ve gastrit gibi mide rahatsızlıklarına yol açabilir. Yüksek dozlarda alındığında ise göğüs, karın ve baş ağrılarına yol açar (Karaca, et al., 2004).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammaddeler ve Hazırlanması

Deneysel bir fosil yakıt ve bir biyokütle kaynağı kullanılmıştır. Fosil yakıt kaynağı olarak Seyitömer linyiti (SL), biyokütle kaynağı olarak Kütahya ilinden temin edilen kızılçam odunu kabuğu (ÇK) kullanılmıştır.

Hammaddeler önce boyut küçültme (Retsch marka SK-1 TYPE) ve elek analizine (Retsh Vibra AS 200 Basic ASTM) tabi tutulmuştur. Deneysel kullanılan linyit örneğinin tanecik boyutu $0,2 < D_p < 0,3$ mm, kızılçam odunu kabuğu örneğinin tanecik boyutu $0,85 < D_p < 1,0$ mm'dir. Bu boyutlara sahip örnekler elek analizi sonrası kapalı kaplarda deneyler için saklanmıştır.

Hammaddelerin nem, kül ve uçucu madde tayinleri yapılarak kaba analizleri belirlenmiştir. Nem tayini linyitte TS 4744'e göre, kızılçam odunu kabuğu için ASTM D 2016-74 no'lu standartlara göre yapılmıştır. Kül tayini linyitte TS 1042'e, kızılçam kabuğu talaşı için ASTM D 1102-84'e göre, uçucu madde tayini linyitte TS 711 ISO 562'e göre, kızılçam odunu kabuğu için ASTM E 897-82'e göre yapılmıştır. Sabit karbon içerikleri farktan hesaplanmıştır.

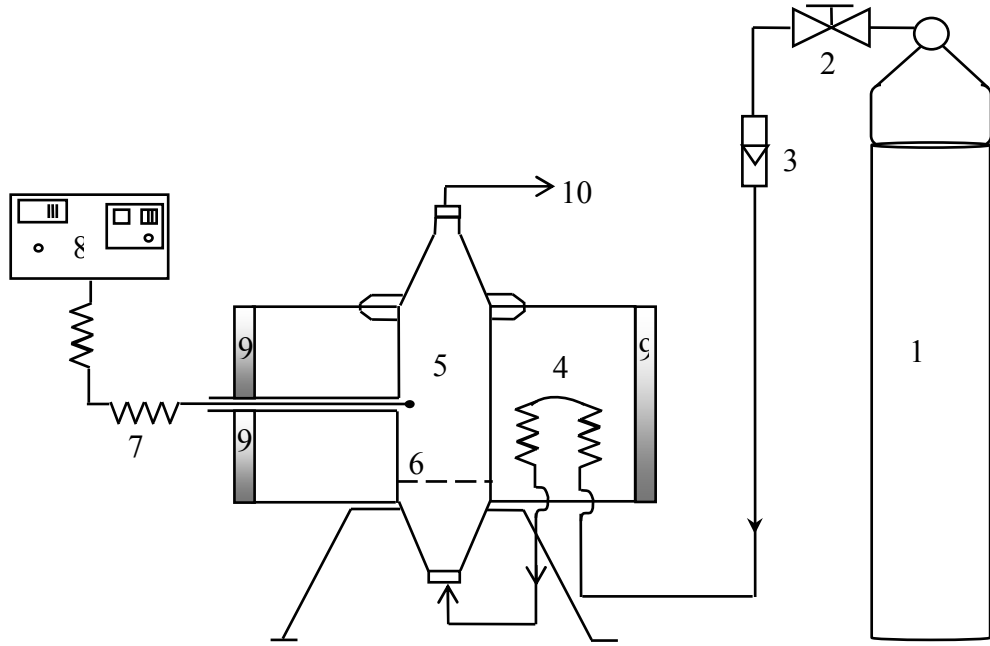
5.2 Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri elektrikle ısıtılan sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sabit yataklı reaktör, ısıtma bölgesi 64 cm uzunluğunda, 4,6 cm iç çapına sahip olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörün ısıtılması elektrikli bir fırında gerçekleştirilmiştir. Reaktörde sıcaklık ölçümü ve kontrolü reaktörün tam orta kısmından reaktörün iç duvarına kadar sokulan bir Ni-Cr ısı çift ve kontrol ünitesi ile sağlanmıştır. Sabit yatak modunda kullanılan reaktöre numune, ısıtma bölgesinin bitiminden 5,8 cm yukarıda yerleştirilen bir elek destek üzerine konulmuştur.

Her bir deney için çalışılacak numune reaktördeki destek eleğe yüklenip reaktör fırına yerleştirilmiştir. Sistemde inertliği sağlamak için 1 L/dk debi ile azot gazı 15 dk süre ile geçirilmiştir. Aynı debide azot gazı geçişi piroliz süresince ve soğutma boyunca sürdürülmüştür. Tüpten alınan azot gazı, reaktör ortamını soğutmaması için, fırın içerisine yerleştirilen spiral borudan geçirilip ısıtmaya tabi tutulduktan sonra reaktöre alttan beslenmiştir. 15 dk'lık azot geçişinden sonra, çalışılacak sıcaklığa ayarlanan fırın,

ısıtmaya alınmıştır. Deneyleerde ısıtma hızı yaklaşık $6,35^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak sabit tutulmuştur. Bu ısıtma hızı ile çalışılan piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, pirolizi sonlandırmak için 2 st süre beklenilmiş, bu süre sonunda reaktör fırından çıkarılıp, N_2 akışı altında soğutulmuştur. Soğutma sonunda katı ürün (char) alınıp tartılarak verimi hesaplanmıştır.

Piroliz deneylerinde kullanılan deney sistemi Şekil 5.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Piroliz çalışma düzeni (1-Azot gazı, 2-Vana, 3-Akış ölçer, 4-Spiral boru, 5-Reaktör, 6-Destek-elek, 7-Isıl çift, 8-Kontrol ünitesi, 9-Yalıtım, 10-Gaz çıkışı).

Çalışma piroliz sonucu elde edilen katı ürüne yönelik olduğu için reaktörü terk eden uçucu piroliz ürünleri doğrudan atmosfere bırakılmıştır.

Piroliz deneyleri 450°C , 650°C ve 850°C sıcaklık değerlerinde hem orijinal örnekler hem de karışım halindeki örneklerle yapılmıştır. Ortak piroliz için karışımlar kabuk/kömür (ÇK/SL) oranı ağırlıkça 1/2, 1/1, 2/1 ve 3/1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Gerek orijinal numunelerle gerekse karışımlarla çalışılırken reaktöre 10 g hammadde yüklenmiştir.

5.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Piroliz ve ortak piroliz sonunda elde edilen katıların yüzey özelliklerini belirlemek için, literatürde önerilen bazı standart fizikokimyasal adsorpsiyon testleri ve yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla orijinal ve 1/1 ve 2/1 oranındaki karışımların 450°C ve 850°C'ta elde edilen katı ürünleri seçilmiştir. Bu katılarda metilen mavisi adsorpsiyonu, iyot numarası tayinleri ve yüzey alanı ölçümleri yapıp taramalı elektron mikroskopunda görüntüleri alınmıştır.

5.3.1 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Metilen mavisi adsorpsiyonu için TS 11572 standardından yararlanılarak aşağıdaki yöntem izlenmiştir:

0,1 g metilen mavisi 1 L suda çözülerek elde edilen 100 mg/L derişimdeki stok çözeltiden 5, 10, 15 ve 20 mg/L derişimlerinde çalışmada kullanılacak çözeltiler hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon için, katı üründen 0,2 g alınarak çalışılacak çözeltinin 50 cm³ü içine konulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri çalkalamalı bir su banyosunda 25°C'ta yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon süresi 3 st olarak sabit tutulmuştur. Bu sürenin sonunda çözeltinin denge derişimi Shimadzu Spectro Photometer UV-120-01 spektrometresinde 663 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ek 1'de verilen çalışma doğrusu kullanılarak absorbans değerleri derişime çevrilmiştir. Eşitlik (5.1) kullanılarak katının birim kütlesi başına adsorplanan metilen mavisi miktarı hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_o - C_d) V}{m} \quad (5.1)$$

q : Adsorbanın birim kütlesinde adsorbe edilen MM miktarı, (mg/g)

C₀ : Çözeltinin başlangıç derişimi, (mg/L)

C_d : Çözeltinin denge derişimi, (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi, (L)

m : Numunenin miktarı, (g)

5.3.2 İyot Numarası Belirlenmesi

İyot numarası belirlenmesinde TSE 4942 standardından yararlanılmıştır. Karbon siyahı için geliştirilen bu standarda göre iyot adsorpsiyon sayısı, karbon siyahının 1 gramının adsorpladığı mg iyot miktarı olup, bu miktar iyot numarası olarak verilir.

İyot numarası belirlenmesi için aşağıda hazırlanışı verilen çözeltiler kullanılmıştır.

5.3.2.1 Nişastalı İndikatör Çözeltisi

2,5 g suda çözünebilen toz nişasta 25 cm³ su ile 50 cm³'lük bir beherde karıştırılıp elde edilen nişasta süspansiyonu bekletilmeden kaynamakta olan 1 L suya karıştırılarak ilave edilir. Bu süspansiyon yeterince çözünme oluncaya kadar en az 10 dk süre ile kaynatılır. Süspansiyon ortam sıcaklığına gelinceye kadar bekletilir ve çökme meydana geldikten sonra berrak kısım cam kapaklı şişelerin içine aktarılır.

5.3.2.2 Potasyum İyodat (KIO₃) / İyodür Standart Referans Çözeltisi (0,03941N)

Yeterli miktarda potasyum iyodat etüvde 1 st süre ile 125±1°C sıcaklıkta kurutulup, ortam sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğumaya bırakılır. 45 g potasyum iyodür (KI), 1000 cm³'lük ölçülü balonda 200 cm³ su içinde çözülür. Yeni kurutulmuş potasyum iyodattan 1,4057 g alınıp çözeltilere ilave edilerek çözünme tamamlandıktan sonra su ile 1000 cm³'e tamamlanır.

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

9,79 g sodyum tiyosülfat pentahidrat tartılarak yaklaşık 500 cm³ su ile 1000 cm³'lük işaretli ölçü balonunda çözülür. 1000 cm³'e kadar su ile seyreltilir ve çözelti homojen bir seyrelme oluncaya kadar kuvvetli bir şekilde çalkalanır. Hazırlanan bu çözeltilerden 25 cm³ alınır ve potasyum iyodat-iyodür çözeltisi ve nişastalı indikatör çözeltisi kullanılarak titre edilip eşitlik (5.2) yardımıyla normalitesi hesaplanır.

$$N_1 = \frac{(25)(0,03941)}{V_1} \quad (5.2)$$

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

N₁ : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi, (N)

5.3.2.4 İyot Çözeltisi (0,047292 N)

57 g potasyum iyodür tartılıp 1000 cm³'lük balon jöjeye alınır, çözünmesi için üzerine 30 cm³ su ilave edilir. 6,01 g iyot tartılarak hemen aynı kaba ilave edilir. Çözelti yavaş yavaş su ilave edilerek ve çalkalanarak 1000 cm³'e seyreltilir. Hazırlanan bu çözelti 24 st bekletildikten sonra 25 cm³ alınır ve ayarlı sodyum tiosülfat çözeltisi ile titre edilerek eşitlik (5.3) yardımıyla derişimi hesaplanır.

$$N_2 = \frac{(V_2)(N_1)}{25} \quad (5.3)$$

V_2 : Titrasyonda harcanan sodyum tiosülfat çözeltisinin hacmi (cm³)

N_2 : İyot çözeltisinin (standart çözelti) normalitesi (N)

İyot numarası tayini için katı üründen 0,5 g alınıp büyük santrifüj tüpüne konulduktan sonra üzerine 25 cm³ iyot çözeltisi eklenip ağzı kapatılarak 1 dk süre ile elde çalkalanmıştır. Daha sonra 4 dk santrifüjlenmiştir. Santrifüjlemeden hemen sonra iyot çözeltisi 50 cm³'lük bir behere yavaş ve düzgün bir hareketle boşaltılarak çözelti katıdan ayrılmıştır.

Çözelti önce kalıcı açık sarı renk gösterene kadar sodyum tiosülfat çözeltisi ile sonra 5 cm³ indikatör çözeltisi (nişasta çözeltisi) ilave edilerek oluşan mavi renkli çözelti yeniden sodyum tiosülfat çözeltisi ile ortamın mavi rengi renksiz oluncaya kadar titre edilmiştir.

Ayrıca deneyler numune kullanılmadan (kör deney) tekrarlanıp eşitlik (5.4) yardımıyla iyot numarası (I) hesaplanmıştır.

$$I = 158,6(V_4 - V_5)\left(\frac{N_1}{m}\right) \quad (5.4)$$

V_4 : Kör deneyde harcanan sodyumtiosülfatın hacmi, (cm³)

V_5 : Katı ile temas etmiş olan iyot çözeltisinin titrasyonunda harcanan sodyum tiosülfat miktarı, (cm³)

N_1 : Sodyumtiosülfatın normalitesi, (N)

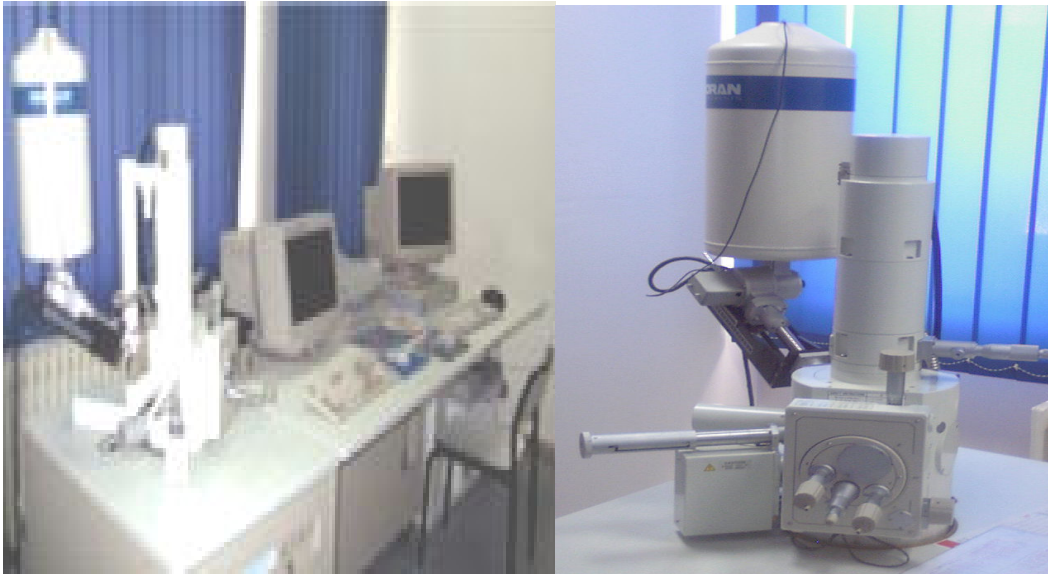
m : Katı miktarı, (g)

5.3.3 Yüzey Alanı Ölçümleri

Yüzey alanı ölçümleri ESOGÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quantachrome Autosorb 1-C cihazında 77 K'de azot gazı adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Bu amaçla orijinal ve 1/1 ile 2/1 oranındaki karışımların 450°C ve 850°C'da piroliz ile elde edilen katı ürünlerinin ve saf haldeki linyit ve çam kabuğu örneklerinin yüzey alanları ölçülmüştür. Adsorpsiyondan önce orijinal numuneler 100°C vakumda 1 gün süre ile; piroliz ürünleri ise 250°C'ta yine 1 gün süre ile "degassing" edilmiştir.

5.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Yüzey alanı ölçümleri yapılan katıların SEM görüntüleri ESOGÜ Metalurji Enstitüsünde bulunan Jeol Scaning 5600-LV Electron Microscope cihazında yapılmıştır. Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenmiştir. Bu amaçla orijinal ve 1/1 ile 2/1 oranındaki karışımların 450°C ve 850°C'da piroliz ile elde edilen katı ürünlerinin ve saf haldeki linyit ve çam kabuğu örneklerinin SEM görüntüleri incelenmiştir. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numunelere altın kaplama işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.2'de SEM cihazının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.2 SEM cihazının fotoğrafı.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri

Seyitömer linyiti ve çam kabuğunun kaba analizi sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Seyitömer linyiti ve çam kabuğunun kaba analizleri (% ağırlıkça)*.

| | Nem | Kül | Uçucu Madde | Sabit Karbon |
|-------------------------------|------|-----|-------------|--------------|
| Seyitömer Linyiti (SL) | 26,9 | 6,2 | 33,1 | 33,8 |
| Çam Kabuğu (ÇK) | 6,6 | 1,1 | 63,8 | 28,5 |

*Havada kuru temel

6.2 Piroliz Sonuçları

Hammaddelerin ve karışımların 450°C, 650°C ve 850°C’de pirolizleri sonucu elde edilen katı ürün (char) verimleri Çizelge 6.2’de verilmiş ve Şekil 6.1’de grafik edilmiştir.

Çizelge 6.2 Numunelerin 450°C, 650°C ve 850°C’da pirolizleri sonucu elde edilen katı ürün (char) verimleri (ağırlıkça, %).

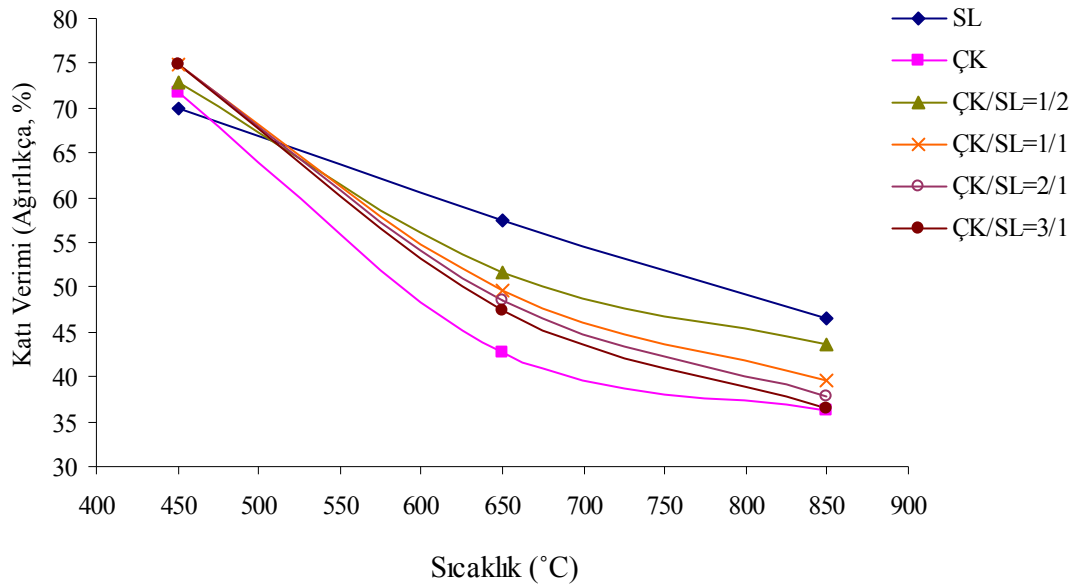
| Numune | | 450°C | 650°C | 850°C |
|-----------------|------------|-------|-------|-------|
| SL | | 69,97 | 57,42 | 46,52 |
| ÇK | | 71,70 | 42,66 | 36,27 |
| (ÇK/SL)* | 1/2 | 72,93 | 51,61 | 43,72 |
| | 1/1 | 74,90 | 49,71 | 39,57 |
| | 2/1 | 74,90 | 48,47 | 37,79 |
| | 3/1 | 74,89 | 47,34 | 36,58 |

* (Çam kabuğu/Seyitömer linyiti) ağırlıkça oranı

Şekil 6.1’den görüldüğü gibi piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürün (char) verimi gerek orijinal örneklerde gerekse karışımlarda azalmaktadır. Bu olgu piroliz-sıcaklık ilişkisinin alışılmış bir sonucudur. Piroliz sıcaklığının artışı ile hammaddedeki bağların kırılması yani bozunma artmakta ve buna paralel olarak uçucu ürün (gaz ve sıvı) verimi

artarken katı ürün verimi azalmaktadır. Benzer bulgu literatürde de elde edilmiştir. Lignin ile yapılan bir çalışmada (Sharma, et al, 2004) 400°C'da %62 olan katı ürün verimi 750°C'de %40'a düşmüştür. Pamuk sapları ile yapılan bir çalışmada (Mobarak, 1983) katı verimi 400°C'da yaklaşık %40 iken 700°C'da yaklaşık %15'e düşmüştür. Çeşitli ağaçların kabukları ile odunların karışımının (kabuklar 2/3, odun 1/3 oranında) vakumda yapılan pirolizinde 450°C'da %32,1 olan katı verimi 800°C'da %20,9'a düşmüştür (Cao, et al., 2001).

Aynı bir piroliz sıcaklığında karışımların katı verimleri incelendiğinde 650°C ve 850°C'da karışımdaki ÇK miktarı attıkça katı ürün verimi düşmektedir. Bu durum orijinal çam kabuğunun katı verimin orijinal kömüre göre bu sıcaklıklarda daha düşük olması ile paralellik göstermektedir. 450°C'de ise orijinal örneklerin katı verimleri birbirine oldukça yakın olduğundan bu durum karışımların katı veriminde de gözlenmektedir.

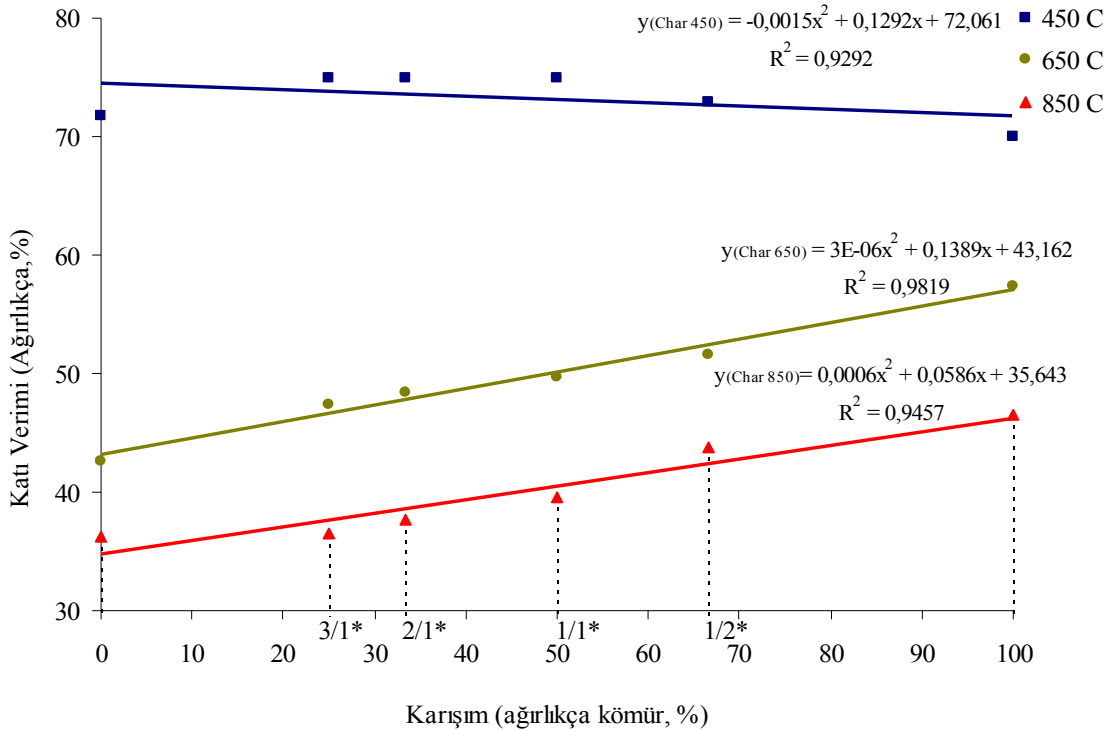


Şekil 6.1 Farklı piroliz sıcaklıklarında orijinal numunelerin ve karışımların katı ürün verimi.

Şekil 6.2'de ağırlıkça yüzde kömüre göre karışımların, denenen sıcaklıklarda, katı ürün verimleri verilmiştir (yatay ekseninde karışımlar için ÇK/SL oranları da işaretlenmiştir). Şekildeki grafiklerde ilişkilerin denklemleri de verilmiştir. Bu

denklemlerde “y” katı verimi, “x” ise karışımdaki ağırlıkça % kömür miktarıdır. Şekil 6.2’den görüldüğü gibi, 650°C ve 850°C piroliz sıcaklıklarında ilişkiler, yüksek regresyon katsayısı ile doğrusaldır. Bu durum 450°C’da ise tam olarak gözlenmemektedir.

Bu sonuçlara göre, karışımların katı verimi orijinal örneklerinin katı verimlerinin, hemen hemen cebirsel toplamlarına eşittir. Aynı sonuç Şekil 6.3’te verilen deneysel/teorik (d/t) katı verimi-sıcaklık grafiğinde ve Çizelge 6.3’te de görülmektedir. Karışımların teorik katı verimi değerleri, saf kömür ve kabuğun çalışılan sıcaklıklardaki katı verimlerinin ilgili karışımdaki bileşenlerin ağırlık kesirlerinin çarpımları toplanarak hesaplanmıştır. Çizelge 6.3’te görüldüğü üzere d/t oranının çalışılan koşullarda, deneysel hata sınırları da göz önüne alınırsa genellikle 1 civarında olduğu söylenebilir. Buna göre, denenen koşullarda hammaddelerin katı verimi açısından sinerjik etki yaratmadıkları; her birinin birbirinden bağımsızca pirolize uğradıkları çıkarımı yapılabilir.

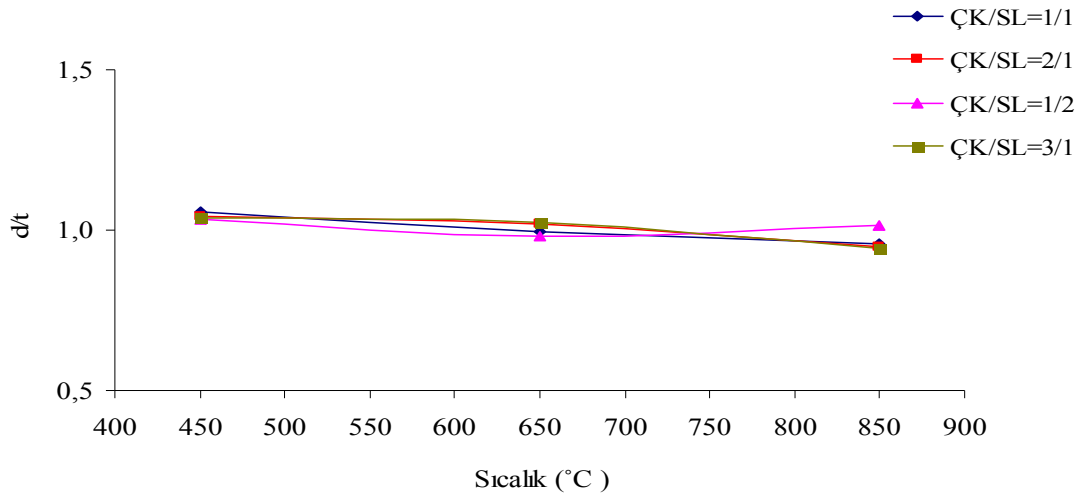


Şekil 6.2 Farklı piroliz sıcaklıklarında karışımdaki kömür miktarının katı verimlerine etkisi (*ÇK/SL oranı).

Çizelge 6.3 Farklı piroliz sıcaklarında katı ürünlerin deneysel/teorik (d/t) oranları.

| d/t | | 450°C | 650°C | 850°C |
|----------|-----|-------|-------|-------|
| (ÇK/SL)* | 1/2 | 1,034 | 0,983 | 1,014 |
| | 1/1 | 1,056 | 0,993 | 0,956 |
| | 2/1 | 1,045 | 1,019 | 0,950 |
| | 3/1 | 1,040 | 1,021 | 0,941 |

* (Çam kabuğu/Seyitömer linyiti) ağırlıkça oranı



Şekil 6.3 Karışımların deneysel/teorik (d/t) katı ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi.

Literatürdeki ortak piroliz çalışmalarında da benzer bir durum gözlenmektedir. Örneğin çam talaşı ve kömürle yapılan bir çalışmada (Meesri and Moghtaderi, 2002); linyit kömürü ve zeytin çekirdeği, badem kabuğu, çam talaşı, buğday sapları ile yapılan başka bir çalışmada (Cordero et al., 2004); Drayton kömürü ve çam talaşı ile yapılan çalışmada (Moghtaderi et al., 2004); Collie kömürü ve odun atıkları, buğday sapları ile yapılan başka bir çalışmada (Vuthaluru, 2003); çam talaşı, arıtım çamuru ve iki kömür (birisi düşük diğeri yüksek uçuculu) ile yapılan çalışmada (Biagini, et al., 2002) ortak pirolizin katı verimi üzerine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Öte yandan, Dayan linyiti

ve bakla (legume) sapları ile yapılan bir hızlı ortak piroliz çalışmasında (Zhang, et al., 2007) karışımda biyokütle miktarının yüksek olduğu durumda katı verimi düşük çıkmış ve en yüksek sinerjik etki ağırlıkça %73 biyokütle içeren karışımda gözlenmiştir. Petrol atığı ve şeker kamışı küspesi ile yapılan bir çalışmada (Perez, et al., 2002) karışımdaki petrol atığı miktarı %15'e kadar arttıkça katı veriminin arttığı gözlenmiştir.

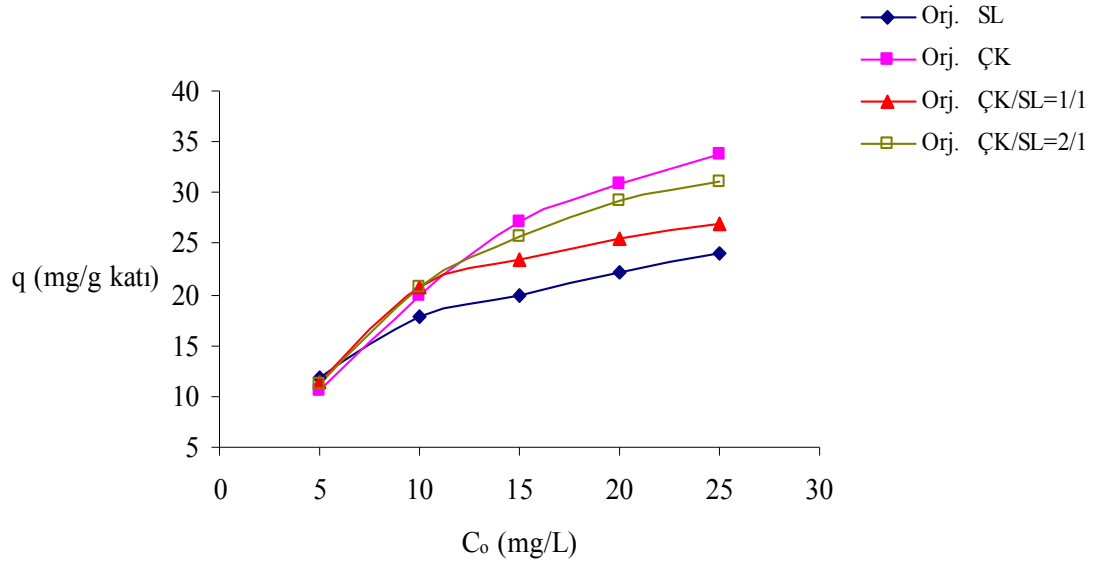
Bu çalışmada ortak pirolizin katı verimine sinerjik bir etkisinin olmadığı belirtilmişti. Bu çalışma katı ürüne yönelik olduğundan piroliz ürünlerinden gaz ve sıvı verimleri ve bunların bileşimleri üzerinde durulmamıştır. Dolayısıyla ortak pirolizin bunlar üzerine sinerjik etkisinin olup olmadığı söylenemez. Literatürde ortak pirolizin gaz ve sıvı ürün bileşimine etkisinin incelendiği çalışmalar da vardır. Örneğin atık yağlama yağı ve kömür ile yapılan bir çalışmada (Lazaro, et al., 2001) karışımdan elde edilen katranın yağdan elde edilen katrana daha çok benzediği gözlenmiştir. Yüksek kükürt içeren bir linyit kömürü ile buğday sapları, zeytin çekirdeği, badem kabuğu ve çam talaşının kullanıldığı bir çalışmada (Cordero, et al., 2004) katı üründe kükürt içeriğinin azaldığı; şeker kamışı ve petrol artığı ile yapılan bir çalışmada (Perez, et al., 2002) karışımda artan petrol artığı miktarı ile gaz ürünlerde CO ve CO₂'nin azaldığı, H₂ ve CH₄'ün arttığı gözlenmiştir.

6.3 Adsorpsiyon Sonuçları

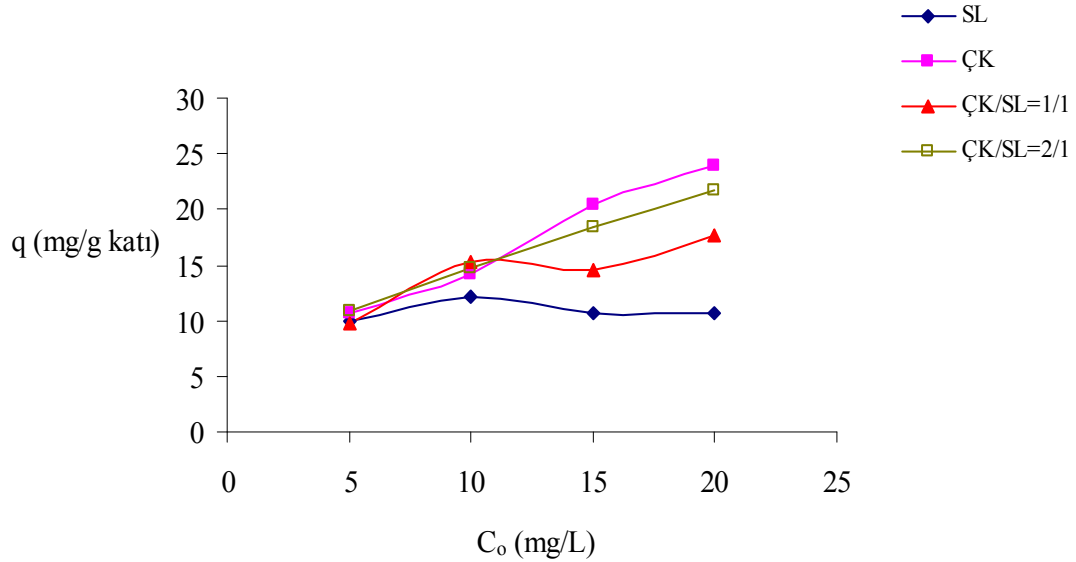
6.3.1 Metilen Mavisi Sonuçları

Hammaddelerin orijinalleri ile bu hammaddelerin 1/1 ve 2/1 oranındaki karışımlarının ve 450°C ve 850°C'da pirolizleri sonucu elde edilen katı ürünlerinin metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçları başlangıç derişimlerine (C₀) karşılık adsorpsiyon miktarı (q) olarak Şekil 6.4, Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9'da verilmiştir.

Şekil 6.4'te orijinal kömür, orijinal çam kabuğu ve orijinal karışımların MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimleri grafiğe geçirilmiştir. Orijinal çam kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre daha yüksek linyitinki ise en düşüktür. Adsorpsiyon kapasiteleri sıralanırsa çamkabuğu>ÇK/SL=2/1>ÇK/SL=1/1>kömür olduğu görülmektedir.



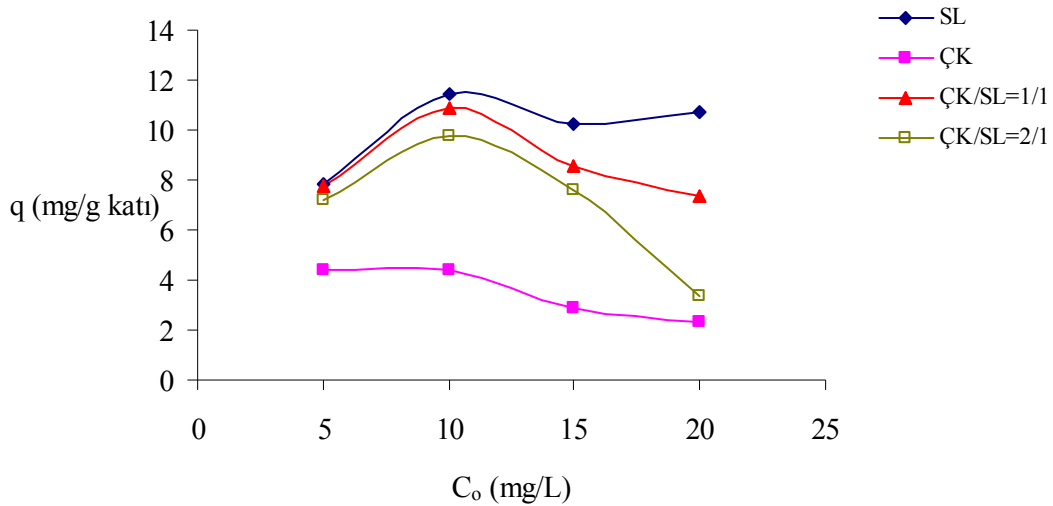
Şekil 6.4 Orijinal kömür, orijinal çam kabuğu ve orijinal karışımların MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi.



Şekil 6.5 450°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömür, çam kabuğu ve karışımların katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi.

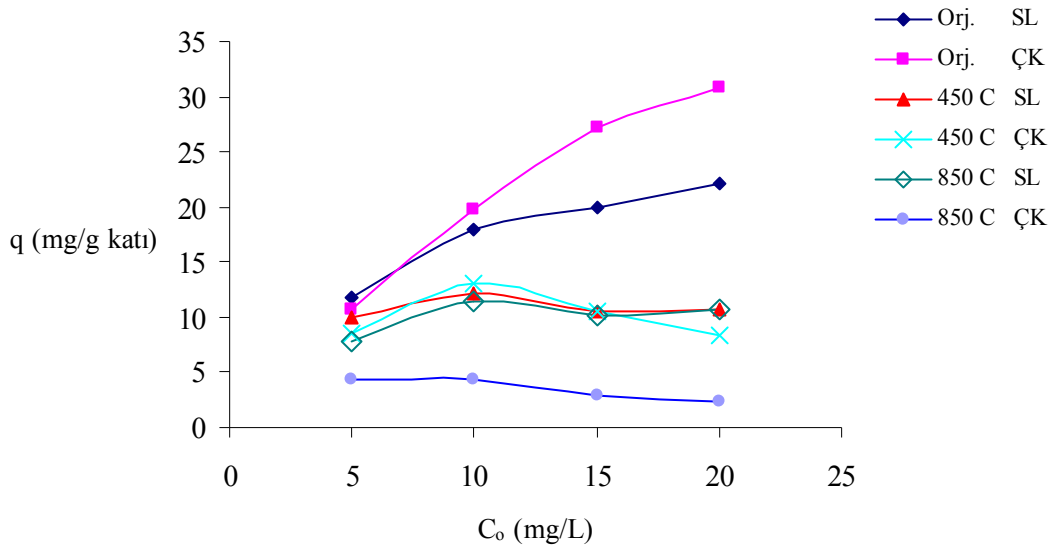
Şekil 6.5'te 450°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömür, çam kabuğu ve karışımların katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi grafiğe geçirilmiştir. 450°C sıcaklıkta piroliz edilmiş çam kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi diğer katılarınkine göre daha yüksek linyitinki ise en düşüktür. Bu sıcaklıkta elde edilmiş katıların adsorpsiyon kapasiteleri, Şekil 6.4'te verilen orijinal örneklerdeki durumla paralellik göstermektedir. Buna göre bu sıcaklıkta yapılan piroliz işleminin katıların adsorpsiyon eğilimlerini değiştirmediği söylenebilir. Ancak Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 birlikte incelendiğinde 450°C piroliz sonucu tüm katıların adsorpsiyon kapasitelerinin orijinallerine göre azaldığı görülmektedir.

Şekil 6.6'da 850°C sıcaklıkta piroliz edilmiş orijinal kömür ve çam kabuğu ile karışımlarının katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi grafiğe geçirilmiştir. 850°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömürün adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu; bunu 1/1, 2/1 oranındaki karışımların izlediği, en düşük adsorpsiyon kapasitesinin çam kabuğunda olduğu görülmektedir.



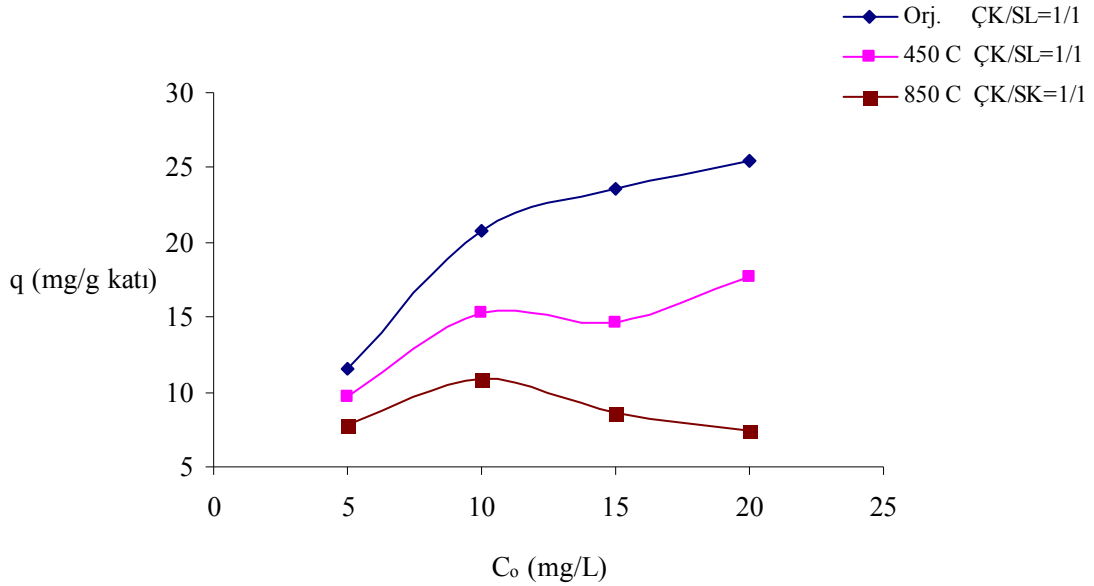
Şekil 6.6 850°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömür, çam kabuğu ve karışımların katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi.

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'daki grafikler karşılaştırıldığında 450°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömürün adsorpsiyon kapasitesinin en düşük olduğu, 850°C'da ise en yüksek olduğu görülmektedir. Çam kabuğunda ise sıcaklığın etkisi kömürün tam tersidir. Her iki şekil birlikte değerlendirildiğinde kömürün adsorpsiyon kapasitesi hem 450°C hem de 850°C'da yaklaşık 10 mg/g civarında iken, çam kabuğunun 450°C'da 20 mg/g civarında olan adsorpsiyon kapasitesi 850°C'da 4 mg/g civarına düşmektedir. Bu durum katı verimleri ile de paralellik göstermektedir. 450°C'da çam kabuğu daha az pirolize uğrarken 850°C'da piroliz dönüşümü daha yüksektir. Kömürde ise piroliz dönüşümü değişimi 450°C'dan 850°C'a, kabuğa göre daha ılımlıdır. Bu bulgular, Şekil 6.7'de verilen piroliz edilmiş ve edilmemiş örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimini veren grafikte de görülmektedir. Piroliz edilmiş ve edilmemiş orijinal örneklerin metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerini topluca gösteren bu şekilden de, orijinal çam kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek, 850°C'da piroliz edilmiş çam kabuğunun en düşük olduğu görülmektedir. Yine bu şekle göre, 450°C'da piroliz edilmiş çam kabuğu ve linyit ile 850°C'da piroliz edilmiş linyitin adsorpsiyon kapasiteleri birbirine oldukça yakındır.

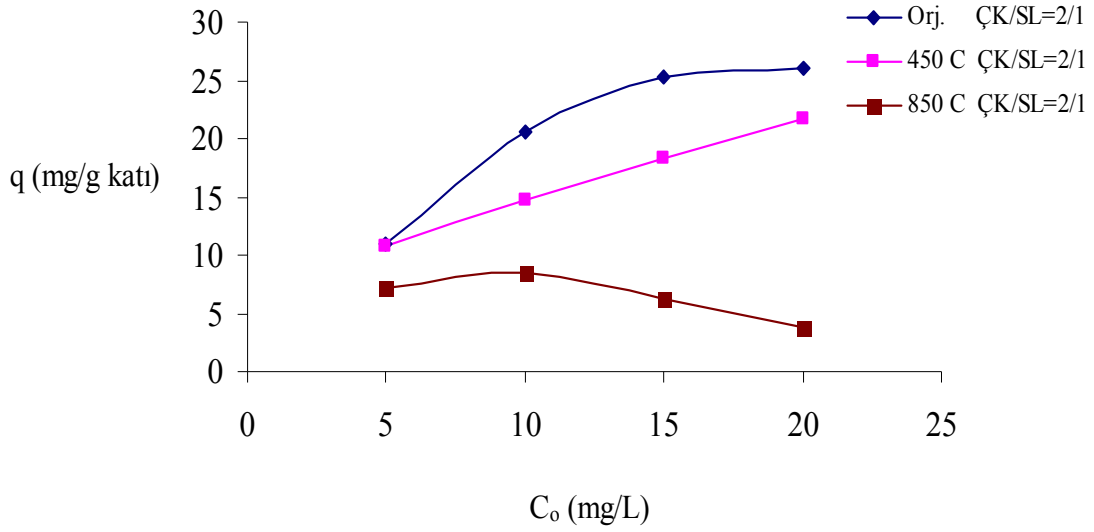


Şekil 6.7 Orijinal kömür ve orijinal çam kabuğunun piroliz edilmemiş ve pirolizden elde edilmiş katılarının MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi.

Orijinal ve 450°C ve 850°C sıcaklıkta piroliz edilmiş ÇK/SL=1/1 ve ÇK/SL=2/1 karışımlarının katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da verilmiştir. Her iki şekilden de görüleceği gibi hem 1/1 hem de 2/1 oranındaki karışımlar için piroliz edilmemiş örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri yüksek olup, piroliz sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Ayrıca, 850°C’da çam kabuğundan elde edilmiş katının metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin en düşük olması olgusu karışımlara da yansımakta ve en düşük adsorpsiyon kapasitesi karışımlarda da 850°C’da gözlenmektedir.



Şekil 6.8 ÇK/SL=1/1 karışımının orijinal ve pirolizden elde edilmiş katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi.



Şekil 6.9 ÇK/SL=2/1 karışımının orijinal ve pirolizden elde edilmiş katı ürünlerinin MM adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç derişimi ile değişimi.

6.3.2 İyot Numarası Sonuçları

Hammaddelerin ve 1/1, 2/1 oranındaki karışımalarının 450°C, 850°C'ta pirolizleri sonucu elde edilen katı ürünlerin iyot numarası sonuçları Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 450°C ve 850°C'da elde edilmiş katıların iyot numarası (mg/g) sonuçları.

| Kati ürün Sıcaklık | SL | ÇK | (ÇK/SL)* | |
|-----------------------|-------|-------|----------|-------|
| | | | 1/1 | 2/1 |
| 450°C | 19,24 | 37,20 | 35,48 | 38,48 |
| 850°C | 25,01 | 32,46 | 36,22 | 24,43 |

*(Çam kabuğu/Seyitömer linyiti) ağırlıkça oranı

Çizelge 6.4'teki sonuçlara göre katıların iyot numaraları 20-38 mg/g aralığındadır. Ticari aktif karbonlar için iyot numaralarının yaklaşık 1000 mg/g'a kadar çıktığı (Ania, et al., 2002) göz önüne alınırsa bu çalışmadaki katıların iyot numaralarının oldukça düşük olduğu açıktır. Çam kabuğu ve Seyitömer linyitinden elde edilen katıların iyot numaralarının piroliz sıcaklığı ile değişimleri incelenirse, tıpkı

metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinde olduğu gibi çam kabuğunda artan sıcaklıkla azaldığı, linyitte ise arttığı görülmektedir.

Literatürde piroliz katılarının iyot numaralarında ve metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarında çeşitlilik gözlenmektedir. Örneğin, pirinç kabuğu, sıtma ağacı talaşı ve kayısı çekirdeğinin 500°C'ta (15°C/dk ısıtma hızında) pirolizi sonucu elde edilen katıların iyot sayıları sırasıyla 126 mg/g, 179 mg/g ve 50 mg/g; metilen mavisi testleri %91,5, %95,2 ve %96,7 bulunmuştur (Martins, et al., 2007). Aynı çalışmada ticari bir aktif karbonun iyot sayısı 409 mg/g ve metilen mavisi testi % 98 bulunmuştur.

Kömürle yapılan ve piroliz sıcaklığı ile metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin incelendiği bir çalışmada (Karaca, et al., 2005) CO₂ altında 500°C, 600°C ve 700°C'ta piroliz sonucu elde edilen katıların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine artan piroliz sıcaklığının olumsuz etki yaptığı gözlenmiştir. Bu durum araştırmacılar tarafından artan piroliz sıcaklığı ile yüzey morfolojisi ve gözenek boyut dağılımındaki değişmelere ve metilen mavisi adsorpsiyonu için mevcut bölgelerin sayısının azalmasına bağlanmıştır. Benzer bir sonuç pamuk sapları ile yapılan bir çalışmada da (Mobarak, 1983) gözlenmiş olup, piroliz sıcaklığı 400°C-700°C arasında seçilmiş ve metilen mavisi adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Sadece pirolize uğratılmış katılarda iyot numarası ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi düşük çıkarken aktivasyonun, bu özellikleri etkilediği literatürde görülmektedir. Badem ve fındık kabukları ile yapılan bir çalışmada (Balci, et al., 1994) 350°C'da iyot sayısı 205 mg/g ve 212 mg/g iken, %16 oranında NH₄Cl emdirilip yine 350°C'da piroliz edilen katılarınki 401 mg/g ve 412 mg/g ölçülmüştür. Benzer bir sonuç atık su arıtım çamuru ile yapılan bir çalışmada da gözlenmiş olup, ZnCl₂ ile aktive edilip sonra piroliz edilen katının metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi sadece piroliz sonucu elde edileninkinden yüksek bulunmuştur (Rozada, et al., 2007).

6.4 Yüzey Alanı Sonuçları

Hammaddelerin orijinaleri ile bunların ve 1/1, 2/1 oranındaki karışımlarının 450°C, 850°C'da pirolizleri sonucu elde edilen katı ürünlerin yüzey alanı ölçüm sonuçları Çizelge 6.5'te verilmiştir. Sonuçlar (P/P₀)≈0,28 olduğu doygunluk basıncında tek nokta yöntemi ile hesaplanan yüzey alanlarıdır.

Çizelge 6.5 Örneklerin BET yüzey alanı sonuçları (m²/g).

| Numune Sıcaklık | Orijinal SL | Orijinal ÇK | (ÇK/SL)* | |
|--------------------|-------------|-------------|----------|-------|
| | | | 1/1 | 2/1 |
| - | 1,29 | 4,61 | - | - |
| 450°C | 6,49 | 8,03 | 3,72 | 8,56 |
| 850°C | 33,29 | 258,83 | 82,61 | 30,92 |

Gerek linyit gerekse çam kabuğunun orijinal örneklerinin yanı sıra 450°C'de elde edilen katıların yüzey alanları oldukça düşüktür. Yüzey alanı değerleri linyitte 850°C'de nispeten artarken, çam kabuğunda artış daha belirgin ve anlamlıdır. 450°C'de karışımlardan elde edilen katıların yüzey alanları saf haldeki hammaddelerden elde edilen katılarınkine paralellik göstermemektedir. Bu durum deneysel hata sınırları içinde değerlendirilebilir, çünkü yüzey alanı değerleri oldukça küçüktür. Benzer durum 850°C'de 2/1'lik karışımda da gözlemlenmiş olup, bu karışımda da çam kabuğu miktarı baskın olmasına rağmen yüzey alanı orijinal linyitten bile düşük çıkmıştır. Şekil 6.7'de görüldüğü üzere 850°C'da piroliz edilmiş çam kabuğunun metilen mavisini adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre en düşük iken Çizelge 4.5'ten de görüleceği üzere denenen örnekler içerisinde en yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu zıtlık metilen mavisinin molekül büyüklüğünden kaynaklanabilir. Artan piroliz sıcaklığı ile çam kabuğunun yüzey alanı artışının gözenek boyutunun küçülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumda metilen mavisini büyük molekül yapısı nedeniyle gözeneklere girememekte ve adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Oysa N₂; metilen mavisine göre gözeneklere daha fazla nüfuz edebilmekte ve yüzey alanı yüksek çıkmaktadır.

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanı ile gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlıdır. Genel olarak aktif karbonun yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artar (Guo and Lua, 2000).

Literatürde çeşitli ağaç kabukları ve odunla yapılan ve hammaddeye sadece piroliz uygulandığı çalışmalarda elde edilen katıların yüzey alanlarının oldukça düşük veya nispeten büyük olduğu görülmektedir. Örneğin 2/3 oranında köknar, ladin ve

karaçam kabuklarının karışımı ile 1/3 oranında bunların odunlarını içeren hammadde karışımının kullanıldığı bir çalışmada (Cao, et al., 2001) 450°C'da ve vakumda (20 kPa) yapılan piroliz sonucunda katının D-R'e göre yüzey alanı 307 m²/g; 700°C'ta atmosferik basınçta yapılan pirolizde ise (D-R'e göre) 580 m²/g bulunmuştur. Ladin, köknar ve çam kabuklarından oluşan bir karışımın 500°C ve vakumda (4-6 kPa), 10°C/dk ısıtma hızı ile yapılan pirolizi sonucunda katının BET yüzey alanı 206 m²/g, katı verim % 28,4 elde edilmiştir (Darmstadt, et al., 2000). Türü belirtilmeyen bir odun talaşının 650°C'da, 20°C/dk ısıtma hızı altında ve son piroliz sıcaklığında bekleme süresinin 2 st olduğu bir çalışmada (Hamadi, et al., 2001) katının BET yüzey alanı 320 m²/g bulunmuştur. Bunlara karşılık; çam odunu (*Pinus Brutia*) ile 20°C/s ısıtma hızında 950°C'da yapılan bir çalışmada N₂ adsorpsiyonu ile yüzey alanı 57 m²/g (Çetin, et al., 2005); sıtma ağacı (*eucalyptus*) talaşı ile 15°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'da yapılan piroliz sonucu elde edilen katının BET yüzey alanı 2,7±1,4 m²/g bulunmuştur (Martins, et al., 2007). Keten lifi atıklarıyla yapılan bir çalışmada (Sharma and Reed, 2006) hammaddenin 450°C, 550°C ve 650°C'da pirolizi sonucu elde edilen katıların yüzey alanları sırasıyla 5 m²/g, 13 m²/g ve 28 m²/g olarak rapor edilmiştir.

Kömürle yapılan çalışmalarda da yüzey alanının genellikle düşük olduğu gözlenmektedir. Örneğin, Saskatchewan linyitinin N₂ yüzey alanı 3 m²/g iken 8°C/dk ısıtma hızı ve son piroliz sıcaklığında 120 dk beklemek koşuluyla bu linyitten 350°C, 410°C, 475°C ve 550°C'da elde edilen katıların CO₂ yüzey alanları sırasıyla 67 m²/g, 90 m²/g, 136 m²/g ve 114 m²/g bulunmuştur (Chattopaghyaya, et al., 2006). Aynı çalışmada denenen farklı aktivasyonlar sonucu, en yüksek yüzey alanı 220 m²/g olarak 650°C'da 15 dk süre ile CO₂ aktivasyonu ile elde edilmiştir.

Balkaya linyiti ile yapılan bir çalışmada (Karaca, et al., 2005) orijinal linyitin BET yüzey alanı 7,6 m²/g; CO₂ ortamında 350°C, 450°C, 500°C, 600°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen katıların yüzey alanları sırasıyla 2,82 m²/g, 1,05 m²/g, 0,25 m²/g, 0,14 m²/g ve 0,0 m²/g elde edilmiştir. Başka bir çalışmada (Linge, 1989) denenen yedi farklı kömür örneğinin N₂ adsorpsiyonu yüzey alanları 1-7 m²/g, CO₂ yüzey alanları 165-311 m²/g arasında ölçülmüştür. İki farklı İspanya linyiti ile yapılan bir çalışmada (Serrano, et al., 2004) BET yüzey alanları 2,4 m²/g ve 18,4 m²/g bulunmuştur.

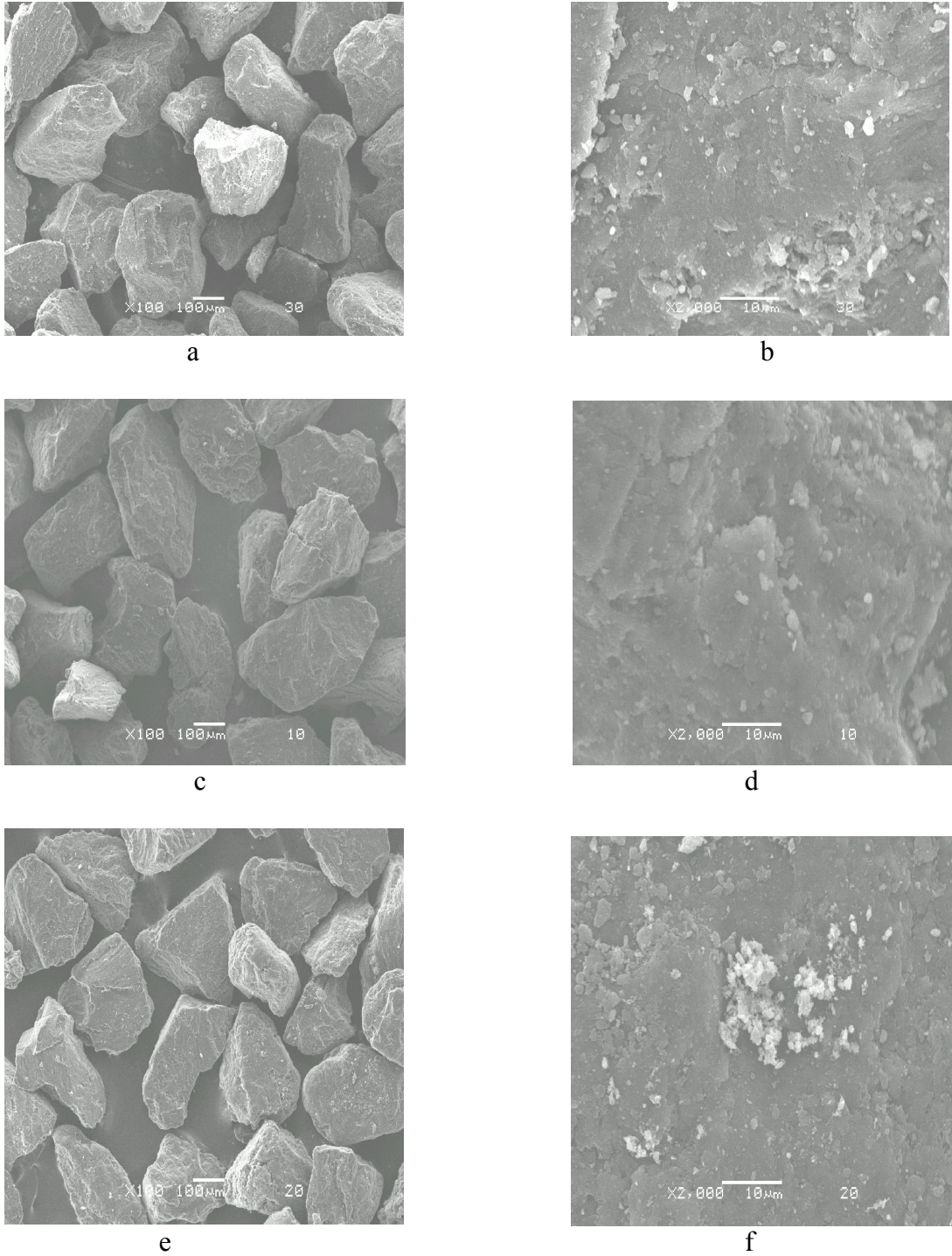
Bu çalışmada gerek orijinal, gerekse piroliz sonucu elde edilen katıların, 850°C'da odun kabuktan elde edilen hariç, yüzey alanları oldukça düşük çıkmıştır. Bu durum yukarıda özetlenen oldukça düşük yüzey alanı bulgularını sergileyen çalışmalarla uyumludur. Bu olgu, örneklerimizde her ne kadar gözenek dağılımı çalışması yapılmassa da, başka bir çalışmada da (Sharma, et al., 2004) vurgulandığı gibi katıların ya mikrogözenekli olmadıkları veya gözeneklerin çok çok küçük ve kapalı uçlu olup, adsorplanan gazın ulaşmasını engellemeleri ile açıklanabilir. İyot numarasının esasen katının mikrogözenekliliğini karakterize ettiği göz önüne alınırsa (Martins, et al., 2007) elde ettiğimiz katıların düşük iyot numaraları da mikrogözenekliliğin düşük olduğu ihtimalini kuvvetlendirmektedir. 850°C piroliz sıcaklığında kabuktan elde edilen katıların yüzey alanı (258,83 m²/g) nispeten yüksektir. Buna göre, bu katının aktif karbon üretimine kaynak olması bakımından ilginç olduğu söylenebilir (Darmstadt, et al., 2000).

Bu çalışmada katılar tek aşamada yani sadece piroliz sonucu elde edilmiştir. Tek aşama sonuçlarına göre yüzey alanlarının düşük çıkması daha yüksek yüzey alanı hedefi için aktivasyonun gerekli olduğunu göstermektedir. Nitekim literatürde de piroliz sonucu elde edilen katıların daha sonra aktive edilmesiyle yüzey alanı artışı görülmektedir. Keten lifi atıklarının kullanıldığı bir çalışmada (Sharma, et al., 2006) 450°C, 550°C ve 650°C piroliz sıcaklığında elde edilen katıların yüzey alanları sırasıyla 5 m²/g, 13 m²/g ve 28 m²/g iken 800°C'da buhar ile aktivasyon sonucu 840 m²/g elde edilmiştir. Çinko klorür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon sonucu ise, çinko klorür konsantrasyonuna bağlı olarak 700-2400 m²/g aralığında yüzey alanı elde edilmiştir. Köknar, ladin ve kara çam ağaçlarının kabuklarının 2/3, odunlarının 1/3 oranında karışımının hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada (Cao, et al., 2001) 450°C piroliz sıcaklığında vakumla elde edilen katının D-R'e yüzey alanı 307 m²/g iken 800°C'da 2 st süre ile buhar aktivasyonu sonucu 954 m²/g ölçülmüştür. Aynı çalışmada atmosferik basınçta 700°C'da elde edilen katının D-R yüzey alanı 580 m²/g iken 800°C'da 2 st buhar aktivasyonu sonucu 758 m²/g olmuştur. Badem kabuğu ile yapılan bir çalışmada (Balci, et al., 1994) 350°C'da elde edilen katının yüzey alanı 244 m²/g iken %16 oranında NH₄Cl emdirilmiş hammaddeden aynı sıcaklıkta elde edilen katının

yüzey alanı 515 m²/g ölçülmüştür. Bu durum fındık kabuğunun hammadde seçildiği durumda da gözlenmiş ve 241 m²/g olan yüzey alanı 508 m²/g'a çıkmıştır.

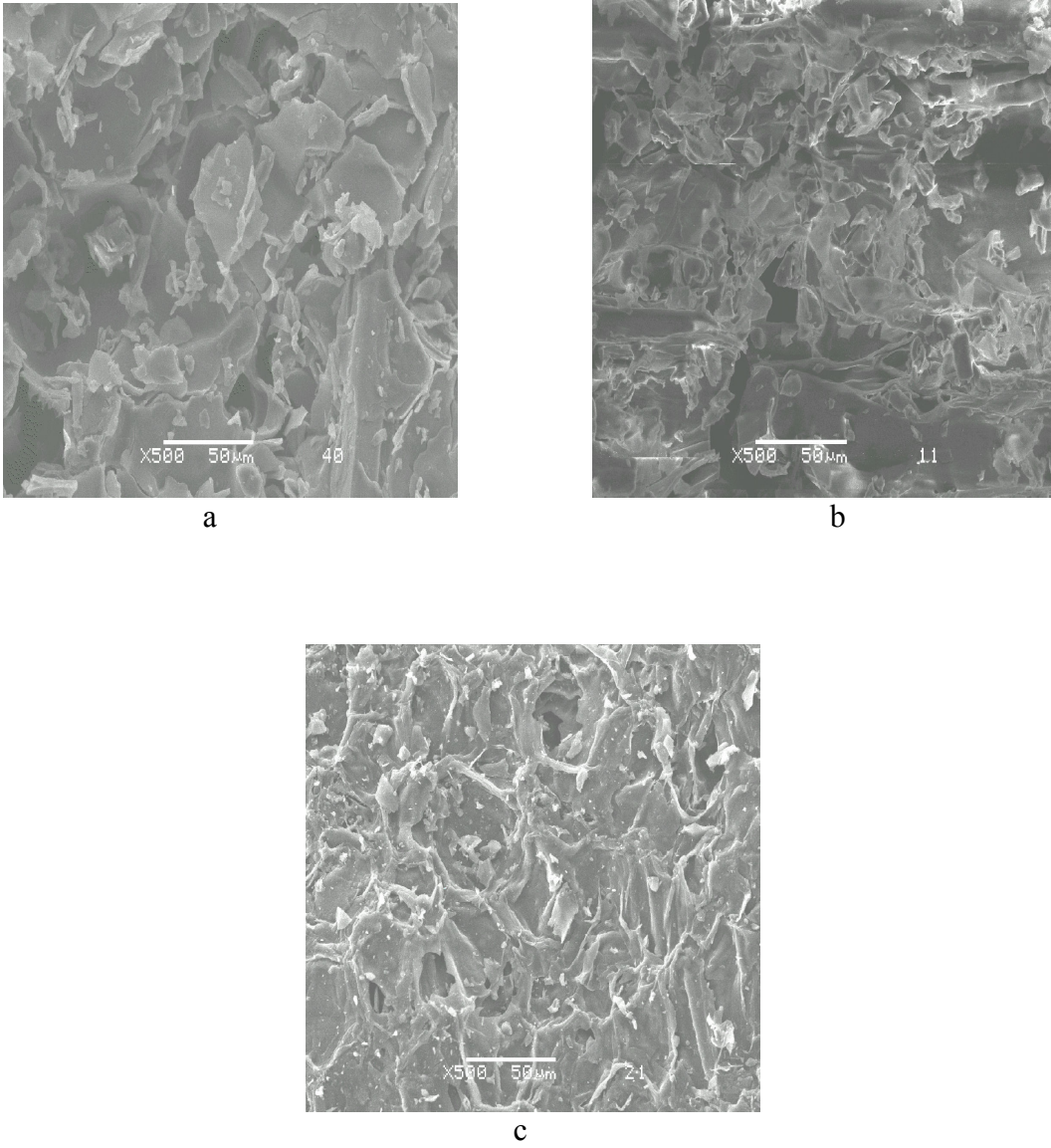
6.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Hammaddelerin orijinalleri ve bunların 450°C ve 850°C'de pirolizleri sonucu elde edilen katı ürünlerin SEM fotoğrafları Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de verilmiştir. Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de sırasıyla ÇK/SL oranları 1/1 ve 2/1 olan karışımların pirolizleri ile elde edilen katıların SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.10 Orijinal kömür ve piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri (a: orijinal kömür (x100), b: orijinal kömür (x2000), c: 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x100), d: 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x2000), e: 850°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x100), f: 850°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x2000)).

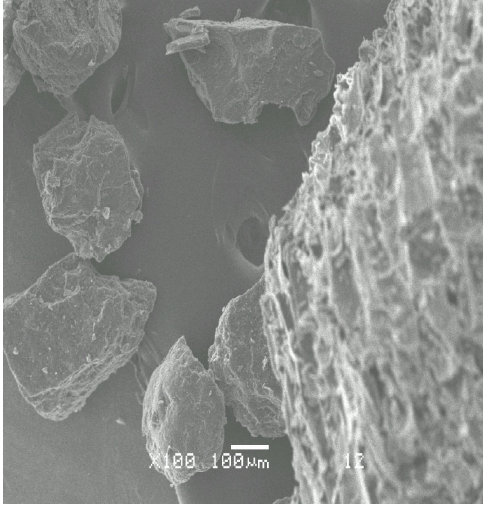
Şekil 6.10'da görüldüğü gibi orijinal kömür ile katı ürünlerin görüntülerinde belirgin bir farklılık görülmemektedir. Buna göre piroliz ile gözenek yapısında gelişme-değişme olmadığı söylenebilir. Bu durum yüzey alanı sonuçları ile de uyumludur.



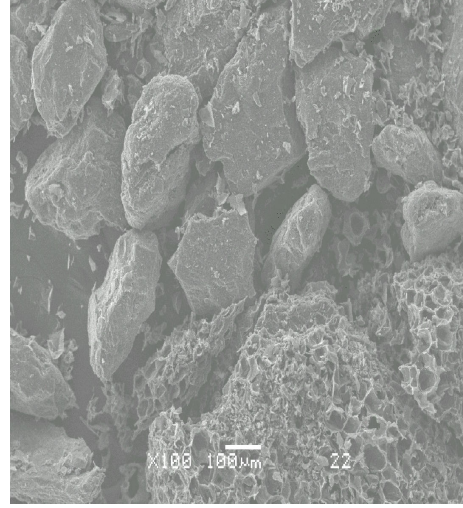
Şekil 6.11 Orijinal kabuk ve piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri (a: orijinal kabuk (x500), b: 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x500), c: 850°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x500)).

Şekil 6.11'e göre, orijinal kabuk ile 450°C ve 850°C katı ürünlerin görüntüleri kıyaslanırsa, gözenek gelişimi gözlenmektedir. Bu olgu yüzey alanı ölçümlerine de

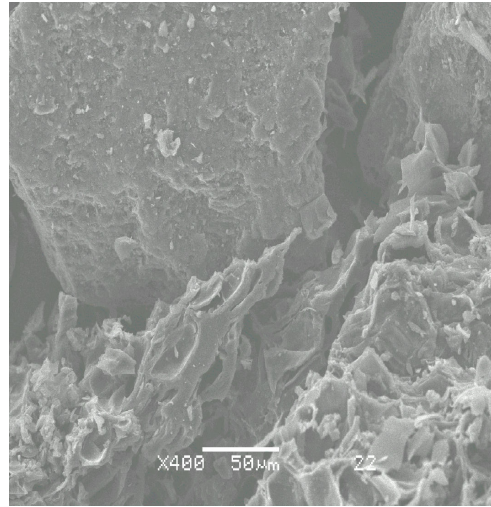
yansımış olup, orijinal kabuğun yüzey alanı $4,61 \text{ m}^2/\text{g}$ iken 850°C 'deki çam kabuğu charının yüzey alanı $258,83 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a çıkmaktadır.



a

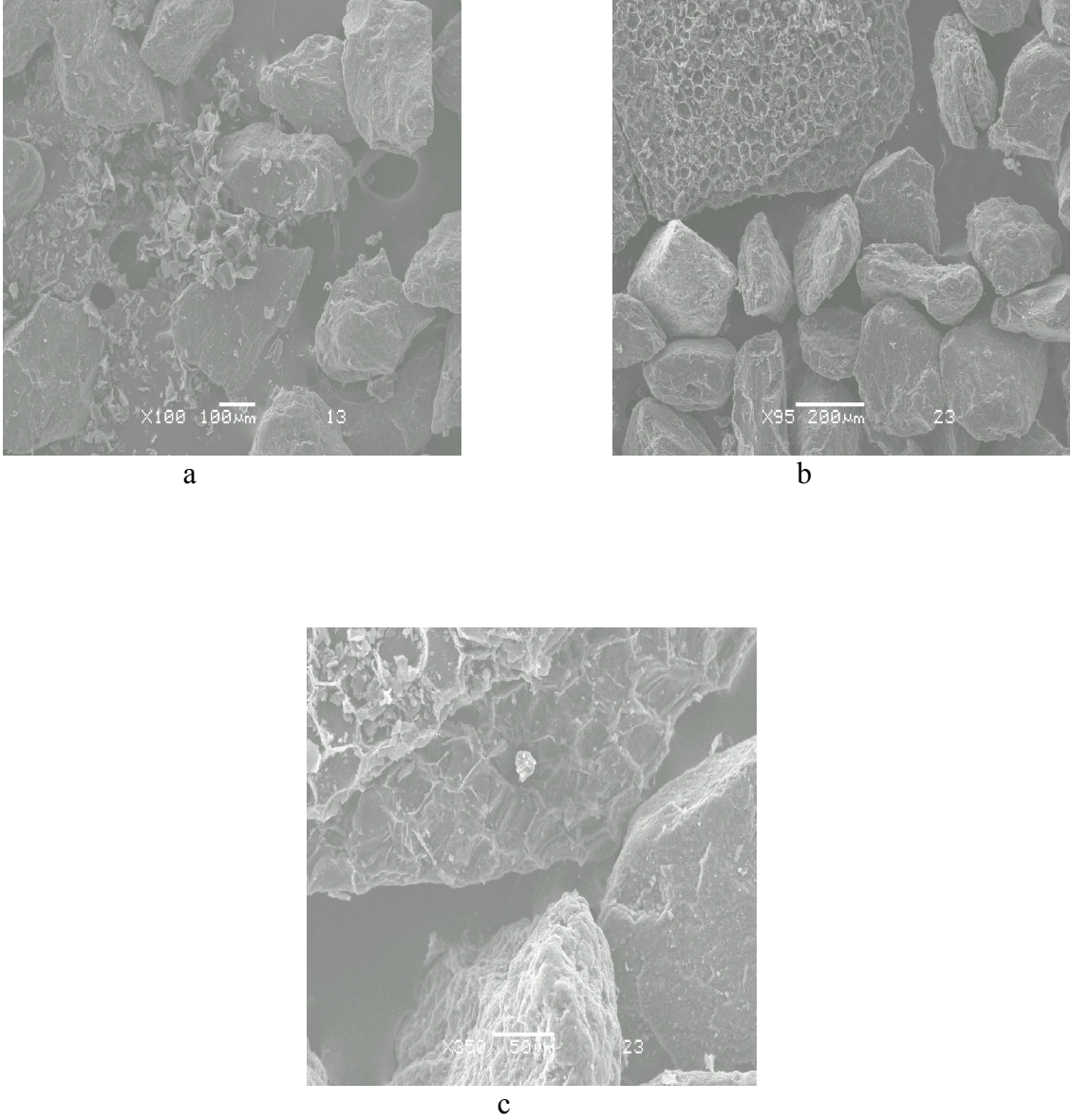


b



c

Şekil 6.12 ÇK/SL=1/1 olan karışımların 450°C ve 850°C 'de piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri (a: 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x100), b: 850°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x100), c: 850°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x400)).



Şekil 6.13 ÇK/SL=2/1 olan karışımların 450°C ve 850°C’de piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri (a: 450°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x100), b: 850°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x100), c: 850°C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürün (x400)).

Şekil 6.12 ve 6.13’de verilen 1/1 ve 2/1’lik karışımlara ait görüntülere göre ortak pirolizde kabuk ve linyitin müstakil davrandıkları, birbirleriyle kaynaşma v.b. etkileşmelere uğramadıkları söylenebilir. Çünkü fotoğraflarda her iki materyelin de kendisine ait karakteristikleri ayrı ayrı görülmektedir. Bu duruma göre ortak pirolizin bu materyaller üzerinde sinerjik bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Kütahya ilinden temin edilen kızılçam kabuğu ve Kütahya Seyitömer bölgesinden temin edilen linyit kömürünün sabit yataklı bir reaktörde pirolizi ve ortak pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ısıtma hızı, parçacık boyutu ve inert gaz akışı sabit tutulmuştur. Çam kabuğu ve Seyitömer linyiti kullanılarak 450°C, 650°C, 850°C piroliz sıcaklıklarında orijinal örnekler, yine aynı sıcaklıklarda çam kabuğu/liniyit (ÇK/SL) 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 oranındaki karışımları ortak pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz sonucunda elde edilen katıların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri, iyot numaraları belirlenmiş, taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafları çekilmiş ve BET N₂ yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan piroliz ve ortak piroliz çalışmaları sonuçlarına göre, piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürün (char) verimi gerek orijinal örneklerde gerekse karışımlarda azalmaktadır. 450°C piroliz sıcaklığında orijinal kömürün ve çam kabuğu char verimleri 650°C ve 850°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen char verimlerinden daha yüksektir. Farklı karışımların katı ürün verimlerinde de sıcaklık arttıkça katı verimi düşmektedir. Ayrıca karışımda çam kabuğu miktarı arttıkça katı veriminin, özellikle 650°C ve 850°C'da yapılan ortak pirolizlerde düştüğü, 450°C'ta ise hemen hemen değişmediği görülmektedir.

Deneysel/teorik (d/t) katı verimi-sıcaklık grafiğinde de belirlendiği üzere d/t oranının çalışılan koşullarda, deneysel hata sınırları da göz önüne alınırsa, genellikle 1 civarında olduğu belirlenmiştir. Buna göre çalışılan koşullarda hammaddelerin katı verimi açısından sinerjik etki yaratmadıkları belirtilebilir.

Yapılan metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonucunda, orijinal numunelerin ve bunların karışımlarının MM adsorpsiyon kapasiteleri çamkabuğu>ÇK/SL=2/1>ÇK/SL=1/1>kömür şeklinde sıralanmaktadır. 450°C sıcaklıkta piroliz edilmiş kömürün adsorpsiyon kapasitesinin en düşük olduğu, 850°C'da ise en yüksek olduğu görülmektedir. Piroliz sıcaklığının MM adsorpsiyon kapasitesine etkisi kömürde ve çam kabuğunda farklı bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça çam kabuğundan elde edilen katıların adsorpsiyon kapasitesi düşerken kömürde hemen hemen değişmemektedir. Kömürün adsorpsiyon kapasitesi hem 450°C hem de 850°C'da

yaklaşık 10 mg/g civarında iken, çam kabuğunun 450°C’da 10 mg/g civarında olan adsorpsiyon kapasitesi 850°C’da 4 mg/g civarına düşmektedir. Bu durum katı verimleri ile de paralellik göstermektedir.

Piroliz edilmiş katıların iyot numaraları sonuçları 20-38 mg/g aralığındadır. Çam kabuğu ve Seyitömer linyitinden elde edilen katıların iyot numaralarının piroliz sıcaklığı ile değişimleri incelendiğinde, çam kabuğunda artan sıcaklıkla az da olsa azaldığı, linyitte ise arttığı görülmektedir.

Bu çalışmada gerek orijinal, gerekse piroliz sonucu elde edilen katıların, 850°C’da kabuktan elde edilen hariç, yüzey alanları oldukça düşük çıkmıştır. 850°C piroliz sıcaklığında kabuktan elde edilen katıların yüzey alanı (258,83 m²/g) nispeten yüksektir. Buna göre, bu katının aktif karbon üretimine kaynak olması bakımından ilginç olduğu söylenebilir. Yüzey alanı değerleri linyitte 850°C’de nispeten artarken, çam kabuğunda artış daha belirgin ve anlamlıdır. Gerek linyit gerekse çam kabuğunun orijinal örneklerinin yanı sıra 450°C’da elde edilen katıların da yüzey alanları düşüktür.

SEM fotoğraflarına göre, orijinal kömür ile charlarının görüntülerinde belirgin bir farklılık görülmemektedir. Oysa orijinal kabuk ile 450°C ve 850°C kabuktan elde edilen katıların görüntüleri kıyaslanırsa artan piroliz sıcaklığı ile gözenek gelişimi olduğu söylenebilir. Karışımların ortak pirolizi ile elde edilen katıların SEM fotoğraflarında her iki materyalin de kendisine ait karakteristikleri ayrı ayrı görülmektedir. Buna göre hammaddelerin ortak piroliz esnasında birbiriyle kaynaşma gibi etkileşme yapmadıkları, adeta bağımsız davrandıkları söylenebilir.

Bu çalışmanın bulgularına göre ilerideki çalışmalar için aşağıdaki öneriler yapılabilir.

- ✓ Katıların daha yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları için aktive edilmeleri şarttır.
- ✓ Fiziksel ve kimyasal aktivasyondan hangisinin daha etkili olacağı denenebilir.
- ✓ Akışkan yatak, sürüklemeli akış ve serbest düşmeli reaktör gibi farklı reaktörler denenerek reaktörün katı verimine ve katının özelliklerine etkisi incelenebilir.
- ✓ Kömürle ortak pirolize tabi tutulan çam kabuğunun yerine başka biyokütle kaynakları ve çeşitli atıklar denenebilir.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acemioğlu, B., 2005, Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite, *Chemical Engineering Journal*, 106:73-81.
- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A.Y., Demircan, Z., 1999, Adsorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms, *Process Biochem.*, 34:483-491.
- Aksu, Z., Yener, J.A., 2001, comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenol onto various sorbents, *Waste Mananagement*, 21: 695-702.
- Alyüz, B., Veli, S., 2005, Ağır Metal İçeren atık su arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler, *Kocaeli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 94-105.
- Ania, O., Para, J.B., Pis, J.J., 2002, Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal, *Fuel Processing Technology*, 77-78:337-343.
- Anonim, 1996, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu Raporu, DPT:2440 - ÖİK.496, Ankara, 69.
- Anonim, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu Raporu ., DPT.2605 - ÖİK.616, Ankara., 6.
- Anonim, 2001a, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu DPT.2619- ÖİK.630, Ankara., 56.
- Anonim, 2003, Tübitak, Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli-Vizyon 2023 Teknoloji Öngörüsü Projesi, Ankara, 1-35.

- Araguz, A.Z., 2006, Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600°C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.), *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3):100-105.
- Aroğuz, A.Z., Karakuş, S., 2005, İşlem görmüş ağaç kabuğunda bazik boyar maddenin adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, FKB 20.
- ASTM, 1983, Standart test method for ash in wood, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Metarials Standart*, Easton, M.D., USA, D-1102-84.
- ASTM, 1983, Standart test method for moisture content of wood, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Metarials Standart*, Easton, M.D., USA, D-2016-74.
- ASTM, 1983, Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Metarials Standart*, Easton, M.D., USA, E-897-82
- Aşkın, A., 1994, Mezogözenekli katılarda boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 53-55 s.
- Ateş, F., Pütün, E., 2003, Azotlu ortamda biyokütlenin katalitik pirolizi, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4:2,295-300.
- Atımtay, A.T., Topal, H., 2004, Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed, *Fuel*, 83:859-867.
- Balci, S., Doğu, T., Yücel, H., 1994, Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 60:411-426.
- Ballice, L., 2002, Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 63, 267-281.

- Bandosz, T.J., Block K., 2006, Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents *Applied Catalysis. B : Environmental*, 67:77-85.
- Barbooti, M., Mohamed, T., Hussain, A.A., Abas, O.F., 2004, Optimization of pyrolysis conditions os scrap tires under inert gas atmosphere, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 72,165-170.
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao R.M., Portier R.J., 2003, Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons, *Bioresource Technology*, 90:175-184.
- Başıbüyük, M., ve Forster, C. F., 2003, An Examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system, *Process Biochemistry.*, 38:1311-1316.
- Bayat, B.; 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nicel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, 95(3):251-273.
- Bektaş, T.E., 2000, Boyarmadde ve bazı anyonların gideriminde sepiolit ve diğer adsorbanların etkinliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 6 s.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi yayımları, İstanbul, 792 sf.
- Biagini, E., Liggi, F., Peterca, L., Tognotti, L., 2002, Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation, *Fuel*, 81:1041-1050.
- Blick, A., Van Poelje, W.M., Van Swaaij, W.P.M., Van Beckum, F.P.M., 1985, Effects of intraparticle heat and mass transfer during devolatilization of a single coal particle, *AIChE Journal*, 31(10):1666-1681.

- Boateng, A.A., Jung, H.G., Adler, P.P., 2006, Pyrolysis of energy crops including alfalfa stems, reed canarygrass, and eastern gamagrass, *Fuel*, 85:2450-2457.
- BP Statistical Review of World Energy, June 2005, (Zikreden:Zhang, L., Xu, S., Zhao, W., Liu, S., 2007, Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor, *Fuel*, 86:353-359.
- Can, M., 2001, Orman biyokütlesinin (kızılcıam, pinus brutia ten.) pirolizi ve ürünlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 56-61.
- Canel, M., Mısırlıoğlu, Z., Sınağ, A., 2005, Hydrolysis of a Turkish lignite (Tunçbilek) and effect of temperature and pressure on product distribution, *Energy and Conversion Management*, 46:2185-2197.
- Cao, N., Darmstadt, H., Roy, C., 2001, Activated carbon produced from charcoal obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues, *Energy and Fuels*, 15: 1263-1269.
- Chattogadhyaya, G., Macdonald, D.G., Bakhchi, N.N., Mohammadzadeh, J.S.S., Dalai, A.K., 2006, Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite, *Fuel*, 87:997-1006.
- Chejne, F., Hernandez, J.P., 2002, Modelling and simulation of coal gasification process in fluidized bed, *Fuel*, 81:1687-1702.
- Conti, L; Enricerche, R.R., 1987, Flash pyrolysis of an Italian low rank coal, *Fuel Processing Technology*, 17:107-115.
- Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Pastrana, J., Rodriguez, J. J., 2004, Improved solid fuels from co-pyrolysis of a high sulphur content coal and different lignocellulosic wastes, *Fuel*, 83:1585-1590.
- Çağlar, A., 2004, Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi, *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 12(2), 385-392.

- Çetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F., 2004, Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, *Fuel*, 83:2139-2150.
- Çetin, E., Gupta, R., Moghtaderi, B., 2005, Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity, *Fuel*, 84:1328-1334.
- Darmstadt, H., Pantea, D., Sümchen, L., Roland, U., Kaliaguine, S., Darmstadt, C. R., 2000, Surface and bulk chemistry of charcoal obtained by vacuum pyrolysis of bark: influence of feedstock moisture content, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 53:1-17.
- Demirbaş, A., 2005, Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 73:39-43.
- Demirel S., Şahin Ö., Selçuk B., Dilekoğlu M.F., 2004, Antep fıstığı kabuğu ile kurşun (II)'nin adsorblanma özelliklerinin incelenmesi, 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 195-203.
- Desbène, P. L., Essayegh, M., Desmazieres B., Basslier, J.J., 1991, Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils, *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgewater and G.Grassi (Eds) Elsevier Applied Science, London, 155-176.
- El Quada E.N., Stephan, A.J., Walker, G.M., 2006, Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm, *Chemical Engineering Journal*, 124:103-110.
- Erşahan, H., Şara, O.N., 1996, Kömürlerin flash pirolizi ve kullanılan deneysel teknikler, *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9:2; 53-68
- Garg V.K., Gupta R., Yadav A.B., Kumar, R., 2003, Dye removal from solution by adsorption on treated sawdust”, *Bioresource Technology* , 89, 121-124.

- Garzia-Pèraz, M., Chaala, A., Yang, J., Roy., C., 2001, Co-pyrolysis sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis, *Fuel*, 80:1245-1258.
- Genç, N., 2005, Tarımsal yan ürünlerin atık su arıtımında adsorbant olarak kullanılabilirliği, *Kocaeli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2:111-116.
- Gerçel, F., 1997, Euphorbia Rigida ve ayçiçeği küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 36 s.
- Gerçel, F., Koruyucu, F., 2003, Yenilenebilir enerji kaynağı olarak Euphorbia Macroclada'nın pirolizi, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Eskişehir, 53-54 s.
- Gersten, J., Fainberg, V., Garbar, A., Hetsroni, G., Shindler, Y., 1999, Utilization of waste polymers through one-stage low-temperature pyrolysis with oil shale, *Fuel*, 78:987-990.
- Gode, F., Pehlivan, E., 2005, Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coal, *Fuel Processing Technology*, 86:875-884.
- Grace, X., Li., J.R., Watkinson, A.P., Lim, C.J., Ergüdenler, A., 2001, Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed gasifier, *Fuel*, 80:195-207.
- Guo, J., Lua, A.C., 2000, Textural characterization of activated carbons prepared from oil-palm Stones pre-treated with various impregnating agents, *Journal of Porous Materials*, 7, 491-497.
- Gürses, A., Yalçın, M., Sözbilir, M., Doğar, Ç., 2003, The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon, *Fuel Processing Technology*, 81:57-66.

- Hamadi N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q., 2001, Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 84:954-105.
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., 2007, Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis, *Fuel*, 86:373-280.
- Ho, T. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34:451-465.
- Ishag, M., Ahmad, I., Shakirullah, M., Khan, M.A., Rehman, H., Bahader, A., 2006, Pyrolysis of some whole plastics and plastics-coal mixtures, *Energy Conversion and Management*, 47:3216-3223.
- Jakab, E., Varheggi, G., Faix, O., 2000, Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56:273-285.
- Jones, J.M., Kubacki, M., Kubica, K., Ross, A.B., Williams, A., 2005, Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1-2):502-511.
- Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika, M., Vennilamani N., Pattabhi, S., 2003, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 87, 129-132.
- Kanan, N., Sundaram, M. M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51: 25-40.
- Karaca, S., Gürses A. and Bayrak, R., 2004, Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite, *Energy Conversion and Management*, 45:11-12, 1693-1704.

- Karaca, S., Gürses A. and Bayrak, R., 2005, Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface, *Energy Conversion and Management*, 46:33-46.
- Karapınar, İ., Kargı, F., 2000, Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik artım ile giderimi, *Türk Journal Engineering Science*, 24,161-169.
- Kastanaki, E., Vamvuka, D., 2006, A comparative reactivity and kinetics study on the combustion of coal-biomass char reactivity, *Fuel*, 85:1186-1193.
- Kayıkcı, N., 1989, Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonunun incelenmesi, *Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir*, 32-33.
- Klass, D.L., 1998, *Biomass for Renewable Energy, Fuel and Chemicals*, Academic Press,.
- Kocaer, O., Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7:1, 47-55.
- Koca, H., 1995, Seyitömer havzası kömürlerinin yıkanabilirlik özelliklerinin belirlenmesi ve otisca prosesinin uygulanabilirliğinin araştırılması, *Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir*, 8-10 sf.
- Kovacik, G., Wong, B., Fusimsky, E., 1995, Preparation of activated carbon from western Canadian high rank coals, *Fuel Processing Technology*, 41:89-99.
- Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6:3,41-56.
- Lao, C., Zeledon, Z., Gamisans, X., Sole, M., 2005, Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (Leonardite), *Separation and Purification Technology*, 45:79-85.

- Lazaro, M. J., R. Moliner, I., Suelves, A. A., Herod A.A., Kandiyoti, R; 2001, Characterisation of tars from the co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal, *Fuel*, 80:179-194.
- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J.H., Cen., K.F., 1999, Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50,149-162.
- Lin, M.J.C., 2006, Development of a high yield and low cycle time biomass char production system, *Fuel Processing Technology*, 87, 487-495.
- Linge, H.G., 1989, The surface area of coal particles, *Fuel*, 68:11-119.
- Lizzio, A.A., Abadi, M.R., 1993, Production of carbon molecular sieves from Illinois coal, *Fuel Processing Technology*, 34:97-122.
- Lussier, M.G., Shull, J.C., Miller D.J., 1994, Activated carbon from cherry Stones, *Carbon*, 32, 1493-1498.
- Maç, N., 2006, Türkiye’de enerji sektörü, Konya Ticaret Odası Araştırma Servisi, 42-39, Konya
- Maggi R., Delmon, B., 1994, Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass, *Fuel*, 73:671-677.
- Marshall, E.W., Johns, M.M., 1996, Agricultural by-products as metal adsorbents: Sorption properties and resistance to mechanical abrasion, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66:103-112.
- Martins, A.F., Cardoso, A.L., Stahl, J.A., Diniz, J., 2007, Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent, *Bioresource Technology*, 98:1095-1100.
- McLendon, T.R., Lui, A.P., Pineault, R.L., Beer, S.K., Richardson, S.W., 2004, High-pressure co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, 26:377-388.

- Meesri, C., Moghtaderi, B., 2002, Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass/coal blends under low and high heating rate regimes, *Biomass and Bioenergy*, 23:55-66.
- Mikhailovsy, S.V, Gun'Ko, V.M., Turov, V.V., Leboda, R., Betz, W.R., 2005, Investigation of structural and adsorptive characteristics of various carbons, *Adsorption*, 11:657-662.
- Mobarak, F., 1983, Rapid continuous pyrolysis of cotton stalks for charcoal production, *Holzforschung*, 37:251-254.
- Moghtaderi, B, Meesri, C., Wall, T.F., 2004, Pyrolytic characteristic of blended coal and woody biomass, *Fuel*, 83:745-750.
- Mohanty, K., Das, D., BisWas, M.N, 2005, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation, *Chemical Engineering Journal*, 115:121-131.
- Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., 2003, Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere* 52, 1021–1030.
- Oh, G.H., Park, C.R., 2002, Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity, *Fuel*, 81:327-336.
- Özdemir, Ç.S., Önal, Y., Başar, C.A., 2006, The effects of demineralization and swelling in producing active carbon from Turkish lignites, *Fuel Processing Technology*, 87: 979-986.
- Özdoğan., S., Ünver, Ö., 1998, Türkiye'nin taş kömürü ve linyit envanteri ile ilgili ekonomik değerlendirme, *Kömür: Özellikleri Teknolojisi ve çevre ilişkisi*, (Editör: Orhan Kural), Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- Öztürk, M., 2005, Kullanılmış alüminyum malzemelerin geri kazanılması, *Çevre ve Orman Bakanlığı*.

- Pan, Y.G., Velo, E., Roa, X., Manga, J.J, Puigjaner, L., 2000, Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor blends for fuel gas production, *Fuel*, 79:1317-1326.
- Perez, M.G., Chaala, A., Roy, C., 2002, Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part II. Product yields and properties, *Fuel*, 81:893-907.
- Pinto, F., Fronco, C., Andre, R.W., Miranda, M., Gulgurtlu, I., Cabrita, I., 2002, Co-gasification study of biomass mixed with plastic waste, *Fuel*, 81:291-297.
- Porada, S., 2004, The influence of elevated pressure on the kinetics of evolution of selected gaseous products during coal pyrolysis, *Fuel*, 83:1071-1078.
- Pozan, G. S., Yaşar, M., Gürgey, İ., 2005, Atık lastiklerden aktif karbon üretimi, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, 77:247-255.
- Robinson T., Chandran B., Nigam P., 2002, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environment International*, 28, 29-33.
- Rajgopal, S., Karthikayan, T., Kumar, B.G.R., Miranda, L.R., 2006, Utilization of fluidized bed reactor for the production of adsorbents in removal of malachite green, *Chemical Engineering Journal*, 116:211-217.
- Rao, V.V.B., Rao, S.R.M., 2006, Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by fl ash, *Chemical Engineering Journal*, 116:77-84.
- Rozada, F., Otero, M., García, A.I., Moran, A., 2007, Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres, *Dyes and Pigments*, 72:47-56.

- Sakızcı, M., 2004, Doğal ve modifiye zeolitlerde su buharı adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 25-28.
- Sanıgök, Ü., 1987, Aktif kömürler, Anorganik Endüstriyel Kimya, Güray Matbaacılık, İstanbul, 82-85, 645 sf.
- Saraçoğlu, N., 2004, Türkiye'nin Enerji Üretiminde Biyokütle Kaynaklarından Yararlanma Olanakları. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Bildiri Kitabı Cilt : I,
- Sarıdere M.N., Birol B, 2005, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, 141:25-30.
- Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 637-655 sf.
- Sathe, C., Hayashi, J., Li, C.Z., Chiba, T., 2003, Combined effects of pressure and ion-exchangeable metallic species on pyrolysis of Victorian lignite, Fuel, 82:343-350.
- Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardım, F., Petrov, N., 2001, Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V., Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, Biomass and Bioenergy, 21:133-142.
- Sawyer, C.N. and McCarty P.L., 1994, Chemistry For Environmental Engineering, 4rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 93-94.
- Scala, F., Salatino, P., 2002, Modelling fluidized bed combustion of high volatile solid fuels, Chemical Engineering Science, 57:1175-1196.
- Serrano, V.G., Gonzales, M.C.F., Correa, E.M.C., Garcia, A.M., Franco, M.F.A., Cervantes, M.L.R., 2004, Physical-chemical properties of low rank coals. Thermal and demineralisation effects, Powder Technology, 148:368-42.
- Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G., Hajaligol, M.R., 2004, Characterization of chars from pyrolysis of lignin, Fuel, 83:1469-1482.

- Sharma, P.T., Reed, A.R., 2006, Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste, *Biomass nad Bioenergy*, 31:144-152.
- Sharypov, V.I., Marin, N., Benegoutsova, N.G., Kuznetsov, B.N., Membrado, L., Cebolla, V.L., Marin, N., Weber, J.V., 2003, Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part III: Characterisation of heavy products, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 67:325-340.
- Shukla, S.R., Pai, R.S., 2005, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, *Separation and Purification Technology*, 43:1-8.
- Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K. 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Management*, 21, 105-110.
- Suelves, I., Moliner, R., Lazaro, M.J., 2000, Synergetic effect in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 55:29-41.
- Syna N., Valix M., 2003, Assessing the potential of activated bagasse as gold adsorbent for gold–thiourea, *Minerals Engineering* 16: 511–518.
- Şahin, O., 2004, Sürdürülebilir kalkınma ve enerji güvenliğinde kömürün rolü, Yıldız Teknik Üniversitesi Kalite ve Verimlilik Kulübü, İstanbul, (Zikreden: www.ytukvk.org.tr).
- Tamzok, N., Torun, M., 2005, Türkiye’de kömür-Türkiye enerji politikaları içerisinde kömürün önemi, TMMOB, V. Enerji Sempozyumu, Ankara.
- TS., 1971, Türk Standartları Enstitüsü, Turb ve linyitlerde kül tayini, TS:1042
- TS., 1986, Türk Standartları Enstitüsü, Kahverengi kömürler ve linyitler-numune alma prensipleri-rutubet miktarı tayini ve genel analizler için numune hazırlama, TS:4744

- TS., 1986, Türk Standartları Enstitüsü, Karbon siyahı, lastik sanayinde kullanılan iyot adsorpsiyon sayısının tayini-titrimetrik metot, TS:4942
- TS., 1995, Türk Standartları Enstitüsü, Aktif Kömür-Toz-Deney Metotları, TS:11572
- TS., 2002, Türk Standartları Enstitüsü, Taş kömürü ve kok-uçucu madde tayini, TS: 711 ISO 562
- Vamvuka, D., Troulinos, S., 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.
- Vuthalaru, H.B., 2003, Thermal behaviour of coal/biomass belends during, co-pyrolysis, Fuel Processing Technology, 85:141-155.
- Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H., Liu, S., 2006, Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor, Fuel Processing Technology, 87:863-873.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., 2006, Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water, Journal of Colloid and Interface Science, 294:21-30.
- www.activated-carbon.com/carbon.html/aralık.2006
- www.akdeniz.edu.tr/temizenerji/ocak.2007
- www.altek.com.tr/aralık.2006
- www.cevreorman.gov.tr/ocak.2007
- www.kimyaevi.org/karbon/ocak.2007
- www.nilesbio.com/images/categories/C281.jpg/ocak.2007
- <http://www.sli.gov.tr/genel/jeoloji.htm>/ocak.2007
- www.tki.gov.tr/ocak.2007
- www.ytukvk.org.tr/arsiv/enerjiguvenligindekomur.htm/ocak.2007

www.yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/adsorpsiyon/ocak.2007

Yılğın, M., Duranay, N., Pehlivan, D., 2005, Odunun flash pirolizi, YEKSEM, III Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Mersin.

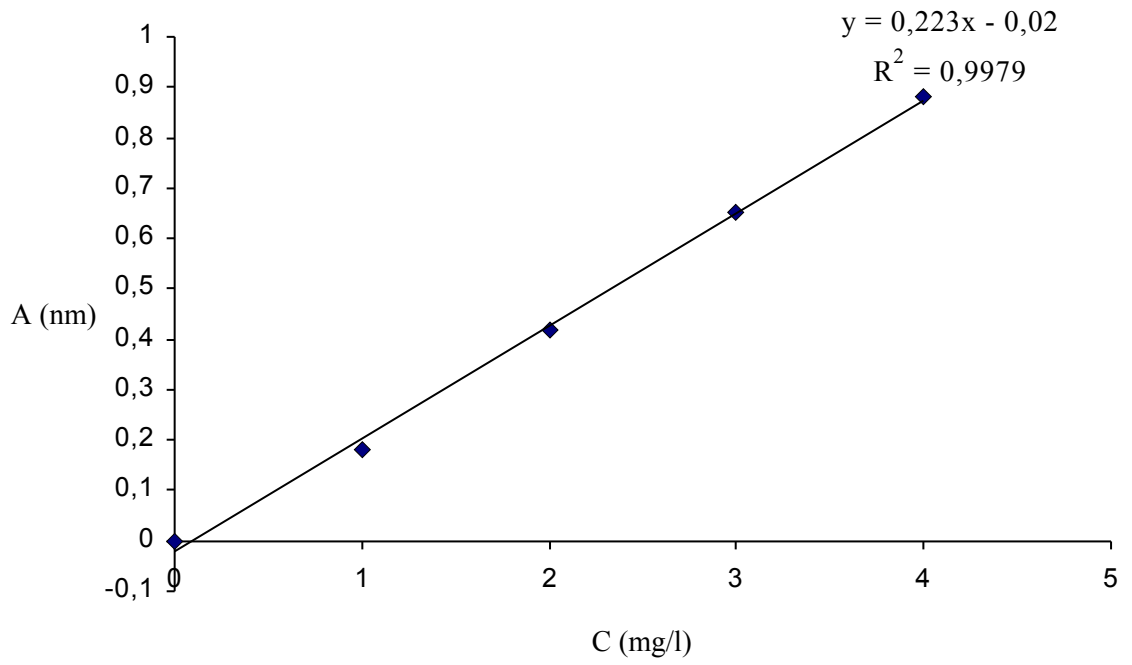
Yörükoğulları E., 1997, Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 988:7,1-2,

Yücel, Ü., 1992, Zeolitlerde çözültiden adsorpsiyon, Yüksek Lisans, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 5-22.

Zhang, L., Xu, S., Zhao, W., Liu, S., 2007, Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor, Fuel, 86:353-359.

Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 2002, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, Biomass and Bioenergy, 23:357-366.

EK



Metilen Mavisi adsorpsiyonu için çalışma doğrusu.