



**YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MİKRODALGA
DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİNDE
KULLANILMASININ AKTİF KARBON
ÜRETİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**2023
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

Işıl PARMAKSIZ

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN**

**YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ
SİSTEMİNDE KULLANILMASININ AKTİF KARBON ÜRETİMİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Işıl PARMAKSIZ

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Kasım 2023**

Işıl PARMAKSIZ tarafından hazırlanan “YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİNDE KULLANILMASININ AKTİF KARBON ÜRETİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN

.....

Tez Danışmanı, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 30/11/2023

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN (KBÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi M. Kazım YETİK (KBÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Kadir ULUTAŞ (İMÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Işıl PARMAKSIZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK FIRIN CÜRUFUNUN MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİNDE KULLANILMASININ AKTİF KARBON ÜRETİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Işıl PARMAKSIZ

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN

Kasım 2023, 67 sayfa

Deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmada, hammadde olarak hurma çekirdekleri kullanılmıştır. Çalışmalarda katalizör madde olarak demir-çelik üretim tesislerinden ortaya çıkan yüksek fırın cürufu kullanılmıştır. Absorplayıcı madde olarak ceviz kabuğundan üretilmiş biyoçar kullanılmıştır. Mikrodalga fırın modifiye edilerek piroliz işlemini gerçekleştirmeye uygun hale getirilmiştir. Piroliz sırasında ortamın tamamen oksijenden arındırılması için N₂ gazı kullanılmıştır. Tüm piroliz işlemi sırasında reaktör içerisinden 0,3 L/dk N₂ gazı geçirilerek reaktör içerisinde oksijensiz bir ortam sağlanmıştır. Hurma çekirdeklerine ağırlıkça %0-10-15-20 oranlarında yüksek fırın cürufu eklenmiş ve 450 ve 600 Watt mikrodalga güçlerinde aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaktörler 15 ve 30 dakikalık bekletme sürelerinde çalıştırılarak bekletme süresinin aktif karbon üretimi üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, SEM, FT-IR ve XRD analizi

gerçekleştirildi. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, Yüksek fırın cürufunun katalizör olarak mikrodalga destekli piroliz sistemine eklenmesinin piroliz sisteminde sıcaklık düşürücü etkisi olduğu ve katı ürün verimini arttırdığı görülmüştür.

Anahtar Sözcükler : Mikrodalga, piroliz, hurma çekirdeği aktif karbon, biyokömür, absorban, cüruf

Bilim Kodu : 90320

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF USING BLAST FURNACE SLAG IN MICROWAVE ASSISTED PYROLYSIS SYSTEM ON ACTIVATED CARBON PRODUCTION

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Environmental Engineering**

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Rahman ÇALHAN

November 2023, 67 pages

In the experimental study, date kernels were used as raw material. Blast furnace slag from iron and steel production facilities was used as the catalyst material in the studies. Biochar produced from walnut shell was used as the absorbing agent. The microwave oven has been modified and made suitable for performing the pyrolysis process. N₂ gas was used to completely purify the environment from oxygen during pyrolysis. During the entire pyrolysis process, 0.3 L/min N₂ gas was passed through the reactor, providing an oxygen-free environment within the reactor. Blast furnace slag was added to date kernels at the rate of 0-10-15-20% by weight and activated carbon was produced at 450 and 600 Watt microwave powers. In addition, the effects of the holding time on activated carbon production were examined by operating the reactors for 15 and 30 minutes holding periods. BET surface area, SEM, FT-IR and XRD analyzes of the produced activated carbons were performed. As a result of the experimental studies, it has been observed that adding blast furnace slag as a catalyst

to the microwave-assisted pyrolysis system has a temperature-lowering effect in the pyrolysis system and increases the solid product yield.

Key Word : Microwave, Pyrolysis, activated carbon, biochar, activation

Science Code : 90320

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle alıŐmamı bilimsel temeller ışığında Őekillendiren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Sevgili aileme manevi destekleri için teşekkür ederim. Abdurrahman PARMAKSIZ'a ve Ertunç PARMAKSIZ'a bana özel destek gösterdikleri için özel teşekkürlerimi sunarım.

Bu alıŐma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiŐtir. Proje Numarası: KBÜBAP-22-YL-009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
PİROLİZ	4
2.1. PİROLİZDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER VE KULLANIM ALANLARI	4
2.1.1. Katı Ürün.....	6
2.1.2. Sıvı Ürün.....	6
2.1.3. Gaz Ürün	7
2.2. PİROLİZ TÜRLERİ	8
BÖLÜM 3	11
MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ	11
3.1. TANIM VE TARİHÇE	11
3.2. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI	14
BÖLÜM 4	18

PİROLİZ İŞLEMİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ.....	18
4.1. KATKI MADDESİ KULLANILMASININ AMACI	18
4.2. GELENEKSEL PİROLİZ YÖNTEMİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ	21
4.3. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ	23
4.4. YÜKSEK FIRIN CÜRUFU ve KULLANIM ALANLARI	25
BÖLÜM 5	25
LİTERATÜR TARAMASI.....	30
BÖLÜM 6	34
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
6.1. KULLANILAN HAMMADDELER	34
6.2. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİ	36
6.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	39
6.3.1. Elementel Analiz.....	39
6.3.2. BET Yüzey Alanı Analizi	39
6.3.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrum) Analizi	40
6.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi.....	40
6.3.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi.....	40
BÖLÜM 7	41
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
7.1. CÜRUF MİKTARININ ÜRÜN VERİMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ ...	41
7.2. BET YÜZEY ALANI VE MİKROGÖZENEKLİLİK ANALİZ SONUÇLARI.....	43
7.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) ANALİZ SONUÇLARI.....	44

7.4. FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) ANALİZ SONUÇLARI	54
7.5. X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI.....	56
BÖLÜM 8	58
SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Atık yönetim sistemi	1
Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hurma çekirdekleri.	34
Şekil 6.2. Yüksek fırın cürufu kurutma işlemi.	36
Şekil 6.3. Mikrodalga destekli piroliz düzeneği.	38
Şekil 7.1. D3-15 SEM görüntüsü ve mikrogözenek çapları.	44
Şekil 7.2. D3-15 EDX analiz grafiği.	45
Şekil 7.3. D4-15 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.	46
Şekil 7.4. D4-15 EDX analiz grafiği.	46
Şekil 7.5. D5-15 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.	48
Şekil 7.6. D5-15 EDX analiz grafiği.	48
Şekil 7.7. D8-30 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.	49
Şekil 7.8. D8-30 EDX analiz grafiği.	50
Şekil 7.9. D9-30 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.	51
Şekil 7.10. D9-30 EDX analiz grafiği.	51
Şekil 7.11. D10-30 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.	53
Şekil 7.12. D10-30 EDX analiz grafiği.	53
Şekil 7.13. D3-15 ve D8-30 FT-IR analiz sonuçları.	55
Şekil 7.14. D4-15 ve D9-30 FT-IR analiz sonuçları.	55
Şekil 7.15. D5-15 ve D10-30 FT-IR analiz sonuçları.	56
Şekil 7.16. a) D3-15 ve b) D8-30 XRD analiz sonuçları.	57
Şekil 7.17. a) D4-15 ve b) D9-30 XRD analiz sonuçları.	57
Şekil 7.18. a) D5-15 ve b) D10-30 XRD analiz sonuçları.	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenler	5
Çizelge 2.2. Piroliz türleri	8
Çizelge 3.1. Mikrodalga destekli pirolizin özellikleri.	15
Çizelge 3.2. Mikrodalga destekli piroliz sisteminin avantajları ve dezavantajları	16
Çizelge 4.4. Mikrodalga destekli piroliz yönteminde kullanılan katkı maddeleri ve işlevleri.	25
Çizelge 4.5. Yüksek fırın cürufunun farklı kullanım alanları	28
Çizelge 6.1. Hurma çekirdeği analiz sonuçları.	35
Çizelge 6.2. Hurma çekirdeğinin selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşimi.	35
Çizelge 6.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan cürufun bileşimi.	36
Çizelge 6.4. Mikrodalga destekli piroliz sistemi deneysel çalışma şartları.	38
Çizelge 7.1. Katı, sıvı ve gaz ürün verimleri.	42
Çizelge 7.2. BET analiz sonuçları.	43
Çizelge 7.3. D3-15 EDX analizi sonuçları.	45
Çizelge 7.4. D4-15 EDX analizi sonuçları.	47
Çizelge 7.5. D5-15 EDX analizi sonuçları.	49
Çizelge 7.6. D8-30 EDX analizi sonuçları.	50
Çizelge 7.7. D9-30 EDX analizi sonuçları.	52
Çizelge 7.8. D10-30 EDX analizi sonuçları.	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C	: Karbon
H	: Hidrojen
N	: Azot
S	: Kükürt
CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Karbondioksit
CH ₄	: Metan
SO ₂	: Kükürtdioksit
NO _x	: Azot oksit
HCl	: Hidroklorik asit
Na	: Sodyum
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum karbür
Cl	: Klor
N ₂	: Azot
Mg	: Magnezyum
K	: Potasyum
Ca	: Kalsiyum
Fe	: Demir
FeO	: Demir (II) oksit
CaO	: Kalsiyum oksit
SiO ₂	: Silika
MgO	: Magnezyum oksit
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
MnO	: Manganez oksit

Ni	:	Nikel
Cu	:	Bakır
LGO	:	Levoglikozenon
ZrO ₂	:	Zirkonyum dioksit
TiO ₂	:	Titanyumdioksit
Na ₂ O	:	Sodyum oksit
K ₂ O	:	Potasyum oksit
CaO	:	Kalsiyum oksit

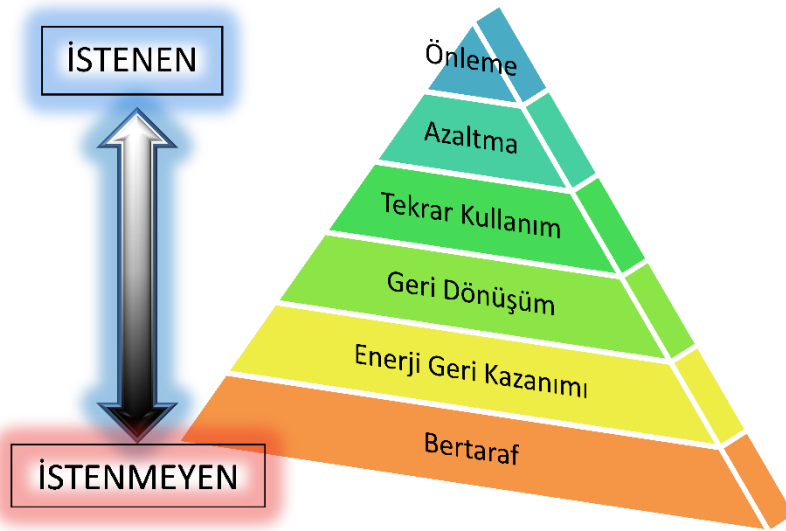
KISALTMALAR

Hz	:	Hertz
MHz	:	Megahertz
GHz	:	Gigahertz
W	:	Watt
KWh	:	Kilowatt saat
MJ	:	Milijoule
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	:	Fourier transform infrared spektroskopisi
TG Profili	:	Termogravimetrik profili
EDX	:	Enerji yayımlımlı x-ışını analizi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Atıklar, insanların dünya üzerinde var oldukları günden bu yana ortaya çıkmaktadır. Her geçen gün artan atık miktarı, günümüzde küresel bir problem haline gelmiştir. Çevre ve insan sağlığını olumsuz etkileyen bu atıkların doğru yöntemler kullanılarak bertaraf edilmesi veya uygun yöntemlerle faydalı ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Şekil 1.1’de atık yönetiminin aşamaları şematik olarak gösterilmektedir. Atık yönetiminin birinci aşaması atıkların ortaya çıkmasının önlenmesidir. Bu basamak ülkelerin gelişmişlik seviyeleri ve eğitim seviyelerine göre çok farklılık göstermektedir. Atıkların yeniden kullanılması veya faydalı ürünlere dönüştürülmesi atık yönetiminin en temel basamaklarını oluşturmaktadır. Herhangi bir ürüne dönüştürülemeyen veya yeniden kullanılamayan atıkların bertaraf edilmesi ise atık yönetiminin son basamağını oluşturmaktadır.



Şekil 1.1. Atık yönetim sistemi [1].

Genel olarak biyokütle kaynaklarının kullanım yöntemleri temel bir şekilde iki türe bağlanır. Biyokimyasal ve termokimyasal işlemleridir. Biyokimyasal süreçler sindirim ve fermantasyon yoluyla basit kimyasallar (metan ve alkoller) üretebilir. Termokimyasal süreçleri ise, yakıtlar, kimyasallar, sentez gazları ve hatta yüksek değerli katılar üretebilir. Termokimyasal işlemleri, gazlaştırma, yanma, sıvılaştırma, karbonizasyon ve piroliz gibi hedef ürüne göre daha da kategorize edilebilir. Toplam termokimyasal kullanım yöntemleri arasında biyokütle pirolizi teknolojisi, piroliz koşullarını kontrol ederek farklı yakıtlar, kimyasallar ve karbon malzemeleri üretebilir. Ayrıca piroliz, biyoenerji kullanımının temeli ve diğer tüm termokimyasal dönüşümlerin birincil aşaması olarak da kabul edilmektedir [2].

Mikrodalga ısıtma, son on yılda piroliz prosesleri için bir enerji kaynağı olarak giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Bu ilgi, mikrodalga ısıtmanın geleneksel ısıtmaya göre sunduğu, daha yüksek ısıtma hızları, hacimsel ve seçici ısıtma, daha kısa çalışma süreleri ve hızlı başlatma-durdurma özelliği gibi avantajlardan kaynaklanmaktadır. Mikrodalga, elektromanyetik spektrumda 0,01 ila 1 m arasında, frekansları 0,3 ila 300 GHz arasında değişen bir bölge olarak tanımlanır. Mikrodalga pirolizi, elektromanyetik enerjiyi kinetik enerjiye dönüştürmek için mikrodalga radyasyonunu geleneksel pirolizle birleştirir. Radyasyon, numune parçacıklarının en iç kısmına nüfuz ederek moleküler düzeyde etkileşime girer ve düzgün ısı dağılımı sağlar. Bu nedenle, mikrodalga ısıtma, ısı transferinin aksine enerji dönüşümüne benzer ve ısıyı ısı gradyanları yoluyla içeriden dışarıya aktaran geleneksel pirolizin aksine, mikrodalga pirolizi, içeriden dışarıya ısı üretir. Mikrodalga pirolizinin diğer önemli özelliği, reaksiyonları sırasında mikro-plazma oluşumudur. Bu plazma bölgesi, genelden çok daha yüksek sıcaklığa sahip sıcak noktalar içerir. Yüksek sıcaklık, çevredeki moleküllerin iyonizasyonunu uyarır ve sonuçta üretkenliğin artmasına yol açar [3].

Irak, hurma ağacı sayısında dünyanın en çok hurma ağacı olan ülkelerindendir. 2014 yılında hurma ağaçları sayısı, ülkede savaş olmasına rağmen 16.823.052 adete yaklaşmıştır. Verimli olarak üretim yapılan ağaçların sayısı ise 10.474.620 adettir. Hurma ve hurmadan üretilen ürün endüstrisi de gün geçtikçe gelişmektedir. Hurma kurutulmuş ham olarak tüketilebildiği gibi hurmadan. Genel gıda ürünleri (pekmez, şeker, sirke) ve bazı mobilya üretimine dahil olmaktadır. Bu ürünlerin üretilmesi

sonrasında oldukça fazla miktarda atık olarak ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu atıklar çoğunlukla depolama sahalarına gömülerek bertaraf edilmektedir. Hurma çekirdeklerinin faydalı ürünlere dönüştürülerek endüstriye kazandırılması oldukça büyük önem taşımaktadır.

Hazırlanan bu çalışma, altı bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde ‘Giriş’ başlığı altında çalışmanın geneli ile ilgili bilgi verilmiştir. İkinci bölümde; genel olarak piroliz sistemi, piroliz yöntemlerin çeşitleri, piroliz yöntemini etkileyen faktörler, piroliz sonucu ortaya çıkan ürünler hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümdeyse mikrodalga destekli piroliz detaylı bilgi verilmiş ve mikrodalga destekli piroliz hakkında detaylı literatür araştırması yapılmıştır. Dördüncü bölümde mikrodalga destekli piroliz sistemlerinde kullanılan katkı maddeleri hakkında bilgi verilmiştir. Beşinci bölümde çalışmada kullanılan deneysel yöntemler ve analizler hakkında bilgi verilmiştir. En son bölümde ise çalışmanın sonucunda elde edilen bulgular, çalışmaya uyumlu şekilde yorumlanarak çalışma sonuçlandırılmıştır [4].

BÖLÜM 2

PIROLİZ

2.1. PİROLİZDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER VE KULLANIM ALANLARI

Kontrollü ısı etkisi altında hammaddenin kimyasal yapısını ayrıştırmakta olan piroliz yöntemi, karmaşık, çok adımlı bir süreçtir [5]. Ancak genel olarak biyokütlenin oksijenden yoksun bir atmosferde ısıtılması ve sıvı, katı ve gaz bileşiklere dönüştürülmesi işlemi olarak ifade edilmektedir. Bu ürünlerin her biri reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı ve bekleme süresi gibi faktörlerden etkilenen benzersiz özelliklere sahiptir. Biyokütlenin gaz ürünlere dönüşümü yüksek sıcaklık ve uzun bekleme sürelerinde artarken, katı ürün verimi düşük proses sıcaklığı ve uzun bekleme sürelerinde artmaktadır. Orta sıcaklıklarda ve kısa bekleme sürelerinde en yüksek sıvı verimi elde edilmektedir [6]. Piroliz süreçleri, sıcaklık ve süreç koşullarına bağlı olarak dört alt sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; geleneksel, yavaş, hızlı ve flaş piroliz olarak belirtilmektedir. Ancak bunların yanı sıra vakum, flaş gaz, ultra ve hidropiroliz gibi teknikler, ileri piroliz tekniklerine örnek olarak gösterilmektedir [7].

Piroliz sistemlerinde atık, dışarıdan ısı enerjisi alırken yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaktadır. Bu süreç sonucunda katı, sıvı ve gaz piroliz ürünleri ortaya çıkmaktadır. Isıtma hızı, nihai sıcaklıkla birlikte pirolizdeki iki önemli faktörden biridir. Piroliz sistemlerinde genellikle sabit yataklı veya akışkan yataklı reaktörler tercih edilmektedir. Bu reaktörler ısı enerjisini bir dış kaynaktan almaktadır. Sistemin taşıyıcı gazı olarak genellikle azot gazı önerilmektedir, çünkü oksijen bulunmaması gereklidir [8]. Piroliz sisteminde sıvı verimi belirli bir sıcaklıktan sonra azalır ve gaz ürünlere dönüşüm artar, ancak sıvı ve gaz dönüşümlerinin her ikisi de belirli sıcaklıklara kadar artar. Gaz ve sıvı ürünlerin karbonizasyonu, daha yüksek sıcaklıklarda katı miktarında artışa neden olmaktadır (Çizelge 2.1). Dolayısıyla, gerekli orana uygun olarak doğru sıcaklığın seçilmesi daha verimli sonuçlar üretir [9].

Piroliz prosesinde atıklar kullanılarak çevresel fayda sağlanırken, üretilen ürünlerin ekonomiye kazandırılması ile ekonomik fayda sağlanabilmektedir. Tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, kanalizasyon atıkları, kentsel katı atıklar ve enerji bitkileri başlıca biyokütle kaynakları olarak değerlendirilmektedir. Ön arıtmadan sonra bu atıklar ve bitkiler yakıt ve elektrik üretmek için pirolize tabi tutulabilir. İşletmeler ve belediyeler tarafından üretilen katı çöplerin bertaraf edilmesi gerekir ki bu hem pahalı hem de çok fazla alan gerektirdiği için zordur. Katı atık yönetim sistemi, atıkların enerjiye veya isteğe bağlı olarak uygun şekilde depolanabilen katı, sıvı veya gaz halindeki bir ürüne dönüştürmek için piroliz teknolojisini kullanabilmektedir [10].

Çizelge 2.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenler [11].

Teknoloji	Süre	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Ürün
Karbonizasyon	Gün	Çok Düşük	450 - 600	Katı
Geleneksel	5 -30 dk.	Düşük	500 - 600	Katı, Sıvı, Gaz
Hızlı	½ - 5 Saat	Çok Yüksek	500 - 800	Biyoyakıt
Flaş (sıvı)	< 1 Saat	Yüksek	< 650	Biyoyakıt
Flaş (gaz)	< 1 Saat	Yüksek	< 650	Kimyasal, Gaz
Ultra	< ½ Saat	Çok Yüksek	1000	Kimyasal, Gaz
Vakum	2 - 30 Saat	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 Saat	Yüksek	< 500	Biyoyakıt
Metanoliz	< 10 Saat	Yüksek	< 700	Kimyasal

Piroliz süreci boyunca üç farklı ürün üretilmektedir ve bunlar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç tür üründür. Ürünlerin oluşturulmasında, hammaddelerin nitelikleri de proses koşulları kadar önemlidir. Piroliz sürecinin nihai sonuçları çeşitli alanlarda uygulanabilir. Karbon siyahı ve aktif karbonun her ikisi de katı malzemelerdir. Öte yandan, sıvı ürünler biyo-yağ olarak işlenebilir veya iyileştirildikten sonra yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilir [6].

2.1.1. Katı Ürün

Kömür, kül ve biyoyakıt piroliz sonucunda ortaya çıkan katı yan ürünleridir. Kömür bunlardan en önemlisidir ve katı fazın değerli bir bileşenidir, kül ise kömürde bir safsızlık olarak görülmektedir. Katı ürün, hammaddeden elementel ve brüt analizin yanı sıra birkaç yüzey özelliği açısından farklılık göstermektedir ve piroliz koşulları, piroliz işlemi sonucunda üretilen ürünlerin kimyasal yapısını kontrol etmektedir. Çoğu durumda, piroliz sıcaklığı yükseldikçe katı ürün oluşum oranı azalmaktadır ve bu da hızlı veya flaş piroliz işlemlerinde son derece düşük katı ürün verimine yol açmaktadır [12].

Katı madde, sıvı maddeler veya su ile birleştirilebilir veya tek başına bir yakıt olarak kullanılabilir. Katı ürünlerin bir diğer faydası da fosil katı yakıtlara göre daha düşük kül içeriğine sahip olmaları ve CO gibi zehirli gazlarla yanmamalarıdır. Yüksek karbon içeriği nedeniyle, aktif karbon da doğrudan veya bir aktivasyon prosedüründen sonra kullanılabilir [13].

Üretilen katı ürün, toprağı iyileştirmek için doğrudan gübre olarak kullanılabilceğı gibi, yakıt olarak, elektro mangan döküm plakaları, zırlı plakalar vb. yapmak ve kimya endüstrisi için aktif karbon, karbon siyahı ve karbon disülfür gibi kimyasallar yapmak için de kullanılabilir. Ayrıca suyun arıtılmasında da kullanılabilir. Düşük ısıtma hızlarında ve sıcaklıklarda katı ürünün verimi artar [14].

2.1.2. Sıvı Ürün

Katran, biyo-yağ veya biyolojik ham olarak bilinen pirolizin sıvı verimi, %20'ye kadar su içeren siyah katranımsı bir sıvıdır. Esas olarak homolog fenolik bileşiklerden oluşur. Biyo-yağ, büyük miktarlarda oksijen ve su içeren karmaşık hidrokarbonların bir karışımıdır. Biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin hızlı ve eş zamanlı depolimerizasyonu ve parçalanması biyoyağ üretir.

Biyokütlenin parçalanmasıyla ortaya çıkan gazların bir kısmı piroliz işlemi sırasında soğutulur ve sıvı ürünlere dönüştürülür. Piroliz işlemi sonucunda üretilen sıvı,

kimyasal hammadde olarak kullanılabilmesi gibi doğrudan rafine edilerek daha değerli yakıtlara da dönüştürülebilir [15]. Katran, biyo-yağ ve tar olarak adlandırılan ve %20 su içeriğine sahip sıvıların rengi değişebilir, ancak bunlar tipik olarak siyah, koyu kırmızı veya kahverengi sıvılardır. Ancak bu renk, kimyasal yapıya ve mikro karbon varlığına bağlı olarak değişebilir. Biyoyakıt, petrol ürünlerinden daha az nitrojen içermesine ve metal ya da sülfür bileşikleri içermemesine rağmen biyokütle ile aynı elementlerin çoğunu paylaşmaktadır [16].

Piroliz ürünlerinin kullanımı kolay olduğundan ve biyokütlenin kalorifik değerinden daha yüksek olan 25 ila 30 MJ/kg arasında bir kalorifik değere sahip olduğundan, düşük nakliye ve depolama maliyetleri nedeniyle diğer ürünlere göre oldukça tercih edilmektedir. Piroliz ile üretilen yağ, yakılarak enerji üretiminde, kimyasal ve reçine üretiminde, araçlarda yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca, depolanabildiği ve taşınabildiği için yağın üretim yerinde kullanılmasına gerek yoktur. Endüstrilerde kullanılabilir [17].

2.1.3. Gaz Ürün

Piroliz sırasında hem yoğuşabilen gazlar (buhar) hem de yoğuşamayan gazlar (birincil gazlar) oluşmaktadır. Gaz halindeki ürün, biyokütle pirolizi veya biyorafineri üniteleri, enerji santralleri, gazlaştırma işlemi sırasında hammadde kurutma, yakıt hücreleri veya gazla çalışan motorlar için yakıt olarak kullanılabilir [18]. Ayrıca 15-22 MJ/m³ civarında bir üst ısıtma değerine sahiptir. Biyokütle genellikle az miktarda sülfür içermektedir, bu nedenle piroliz CO₂ gibi çevreyi kirletebilecek bileşiklerin üretimiyle sonuçlanmaz [19]. Pirolizden oldukça etkili gaz ürünler üretmek için yavaş ısıtma hızı, yüksek sıcaklık ve uzun proses koşullarına ihtiyaç vardır. Bu gazlar, güç üretmek için kazanlara veya gaz türbinlerine yakıt olarak kullanılabilir [20].

Baca gazı arıtımına gerek kalmadan kazanlarda doğrudan ateşleme ve elektrik üretmek için kullanılan gaz türbinleri/motorları gibi bir dizi enerji uygulamasında pirolizden üretilen gaz doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Sentez gazı uygulamaları, yüksek düzeyde hidrojen ve karbon monoksit içeren piroliz gazını kullanabilir. Farklı uygulamaların çeşitli H₂/CO molar oranlarına (H₂ + CO) sahip sentez gazı gerektirdiği bilinmektedir. Örneğin amonyak sentezi için, yüksek H₂/CO molar oranına sahip

sentez gazı üretmek tercih edilmektedir. CO giderimi için su-gaz kaydırma reaksiyonu sırasında bu oran daha da artmaktadır [17].

2.2. PİROLİZ TÜRLERİ

Pirolize uğramış biyokütlenin kimyasal bağları, piroliz işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda ve oksijen yokluğunda termal olarak parçalanmaktadır. Daha basit hidrokarbon molekülleri, daha büyük olanların parçalanması veya yeniden düzenlenmesi yoluyla oluşturulmaktadır. Piroliz işlemi genellikle, 500 °C reaksiyon sıcaklığı ile atmosferik basınçta yapılmaktadır. Piroliz, düşük çevresel etki, uygun fiyatlı son ürün, hava kirliliğinin azaltılması ve kendi kendine yeterli enerji üretimi gibi diğer süreçlere göre bir dizi avantaja sahiptir.

Termal dönüşüm süreçlerinden biri olan piroliz, doğrudan kullanılabilen veya kimyasal süreçlerle yüksek kaliteli ve değerli yakıt veya kimyasallara dönüştürülebilen birincil ürünler üretmektedir. Süreç boyunca kullanılan zaman ve sıcaklık parametrelerine göre piroliz beş temel kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar; yavaş, torrefaksiyon, orta, hızlı ve flaş şeklinde ifade edilmektedir [21]. Çizelge 2.2.'de piroliz türlerinin bazı özellikleri ifade edilmiştir.

Çizelge 2.2. Piroliz türleri [21].

Tür	Süre	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)
Yavaş	Saat - Gün	Çok Düşük	200 - 600
Torrefaksiyon	20 - 60 dk	Düşük	230 - 300
Orta	5 - 30 dk	Orta	500
Hızlı	< 2 Saat	Yüksek	500 - 590
Flaş	MS	Çok Yüksek	1050 - 1300

Yavaş Piroliz: Havasız ortamlarda ve sabit yataklı reaktörlerde odun, turba ve kömür gibi organik maddeler katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmeden önce 200 ila 600 °C arasındaki sıcaklıklara kadar uzun süreler boyunca ısıtılmaktadır. Nihai sonuç karbon

açısından zengin bir katıdır. Yanıcı hidrojen, karbon monoksit, metan ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar gaz halindeki ürünü oluşturmaktadır. Katı ürünlerin verimi yavaş pirolizde hızlı pirolize göre daha yüksektir. Ancak elde edilen gaz ve sıvı ürün verimi miktar ve enerji açısından düşüktür. Ayrıca, yavaş piroliz hızlı pirolize göre daha az yatırım maliyeti gerektirir [22].

Yavaş pirolizde ısıtma hızı günde saat mertebesindeyken, hızlı pirolizde 102 °C/s'den daha yüksektir [15]. Halen kullanılmakta olan en eski piroliz yöntemlerinden biri yavaş pirolizdir. Çelik endüstrisinde ve metalürjide gerekli olan kok kömürünü oluşturmak için sıklıkla kullanılan karbonizasyon işlemi, yavaş pirolize bir örnektir. Malzemenin piroliz ortamında parçalanmasıyla ortaya çıkan ürünlerin ısıtma hızı ve kalış süresi, yavaş pirolizi hızlı pirolizden ayıran başlıca özelliklerdir [23].

Torrefaksiyon: Torrefaksiyon, tamamlanması 20 ila 60 dakika süren ve ılımlı bir ısıtma oranına sahip bir piroliz işlemidir. Örneğin, ahşabın pirolizinde dört farklı bölge vardır. İlk bölge 200 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda CO₂, su, formik asit ve asetik asit açığa çıkarmaktadır. İkinci bölge, bir miktar su buharı ile birlikte CO, glikoz, asetik asit ve formik asidin üretildiği 200 ila 280 °C arasında meydana gelmektedir. Üçüncü bölge olan 280 ile 500 °C arasında güçlü bir ekzotermik reaksiyon başlamaktadır. Dördüncü bölge olan 500 °C'nin üzerinde yoğun reaksiyonlar gerçekleşmektedir [24]. Torrefaksiyon bölgesi olarak bilinen ikinci bölge, yalnızca reaktif hemiselüloz fraksiyonunun parçalanmasını ve bazı uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Torrefaksiyon işlemi sonucunda biyokütlenin karbon içeriği ve kalorifik değeri artarken kurutma gerçekleşmektedir. Biyokütle gazlaştırılmadan önce, bu süreç enerji yoğunluğunun iyileştirilmesinde çok önemli bir adımdır [25].

Orta Piroliz: Orta piroliz olarak bilinen piroliz prosedürü, orta derecede ısıtma ile 5 ila 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmektedir. Orta pirolizde kabaca eşit miktarda katı, sıvı ve gaz ürünler üretilmektedir. Orta pirolizin sıvı yan ürünleri, fenol ve furfural türevlerinde bol miktarda bulunmaktadır [26].

Hızlı Piroliz: Hızlı piroliz, yüksek ısıtma hızlarıyla hızlı bir şekilde gerçekleştirilen piroliz türüdür. Malzeme türü, ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, parçacık boyutu ve ortam

hızlı pirolizi belirleyen faktörlerdir. Uçucu ürün verimi nedeniyle, yavaş piroliz ve hızlı piroliz birbirinden önemli ölçüde farklıdır. Hızlı piroliz, yavaş pirolize göre daha az uçucu ürün vermektedir. Yavaş pirolizde üretilen birincil uçucu bileşikler, düşük ısıtma hızı ve uzun bekleme süreleri nedeniyle reaksiyon ortamından ayrılma ve daha yüksek moleküler yapılara yeniden birleşme şansı bulamadan ikincil ve üçüncül parçalanma ürünleri vermektedir. Bu dönüşümsel olaylar nedeniyle uçucu verimi azalmaktadır. Sıvı ürünlerin verimi, hızlı pirolizde kalma süresinin azalmasıyla artmaktadır [12].

Flaş Piroliz: Milisaniyelik reaksiyon hızları ile 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen bir pirolizdir. Gelişmekte olan bir teknolojilerden biri, flaş piroliz olarak ifade edilmektedir [26].

BÖLÜM 3

MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ

3.1. TANIM VE TARİHÇE

Gıda, kimya, tekstil ve mühendislik gibi proses ve imalat endüstrileri tarafından kullanılan en yaygın kimyasal veya fiziksel proses türü ısıtma prosesleridir. Elektromanyetik spektrumun belirli frekanslarını kullanan birçok elektro-ısı teknolojisi, indüksiyon, radyo frekansı, doğrudan dirençli kızılötesi ve mikrodalga ısıtma dahil olmak üzere bu yaygın ısıtma işlemlerinde kullanılmaktadır [27].

1940-1945 yılları arasında ısıtma uygulamaları için mikrodalga tekniğinin kullanımında ilerlemeler olmuştur. Diğer ısıtma teknikleriyle karşılaştırıldığında, ısıtma işlemlerinde mikrodalga enerjisinin kullanımının daha hızlı ve daha enerji verimli olma potansiyeline sahip olduğu iyi bilinmektedir. Günümüzde gıda endüstrisinde gıda işleme, ahşap kurutma, plastik ve kauçuk içeren işlemler ve seramik sektöründe sertleştirme ve ön işlemler de dahil olmak üzere birçok farklı uygulamada mikrodalgalarından yararlanılmaktadır [28]. Mikrodalga ısıtma birçok uygulamada kullanılmakla birlikte son zamanlarda atık yönetimi ve cevher işleme için kullanımına olan ilgide bir artış olmuştur.

Mikrodalga uygulamalarının çoğunluğu 3 ila 30 GHz frekans aralığında gerçekleştirilmektedir. 2.45 GHz, mikrodalga fırınlar kullanılarak endüstriyel faaliyetlerde işlenen mikrodalga frekansıdır [29]. Bununla birlikte, mikrodalga enerjisi her tür malzemeyi ısıtmak için kullanılamaz. Bunun nedeni, tüm malzemelerin mikrodalga enerjisini absorbe edememesidir [28].

Mikrodalga, yüksek sıcaklıklara hızlı bir şekilde ulaşabildiği için, başta gıda endüstrisi olmak üzere birçok endüstride zaman ve enerjiden tasarruf etmek için kullanılmaktadır ve uygulama alanı her geçen gün genişlemektedir. Mikrodalgalar kullanılarak nesnelere ısıtmak mümkündür çünkü ısıtılan maddenin yapısındaki su ve farklı iyonlar mikrodalga radyasyonunu emmektedir. Dolayısıyla mikrodalga fırının özelliklerinden ziyade, mikrodalga ısıtma malzemesinin özelliklerine (ilk sıcaklık, miktar, şekil, içerik, yoğunluk ve içine yerleştirildiği kabın malzemesi gibi) bağlıdır [30].

Belirli bir kütlenin ısıtılma hızı, sistem gücü arttıkça artmaktadır. Bu duruma göre, kütlenin mikrodalga ısıtma süresi kısalmaktadır. Uygun sıcaklığa ısıtılması gereken yiyecek, içecek vb. miktarı ile bu sonucu elde etmek için gereken mikrodalga gücü miktarı doğrudan ilişkilidir. Genel olarak, daha büyük nesnelere daha küçük olanlara göre daha fazla mikrodalga enerjisi emebilir. Yine de büyük nesnelere mikrodalgada pişmesi daha uzun sürmektedir. Toplam kütlenin minimum olması durumunda toplu yaklaşım süreç için daha iyidir. Kütle büyüdükçe bantlı sistemlerin kullanımı daha pratiktir [31]. Mikrodalga bir maddeyi ne kadar düzgün şekilli olursa o kadar eşit ısıtmaktadır. Daha hızlı ısınacakları için keskin köşelerin ve kenarların aşırı ısınmasını önlemek çok önemlidir. Mikrodalgaların bir malzemeye her yönden girdiği düşünüldüğünde, malzemenin şeklinin bir malzemenin ne kadar hızlı ısınacağı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Küre, mikrodalga ısıtma için en iyi şekildir. Küreyi takip eden en iyi şekil ise silindirdir [32]. Bir dielektrik malzemenin (ısıtılacak malzeme) ve dalgalanan yüksek frekanslı bir elektromanyetik alanın etkileşimi mikrodalga ısıtma üretmektedir. Dielektrik özelliklere sahip hammaddeler emici, iletken, yalıtkan ve karışık emici malzemeler olarak sınıflandırılır. Mikrodalga emilimini artırmak için karbon, aktif karbon ve grafit katalizör olarak kullanılabilir [33].

Düşük ısı iletkenliğine sahip malzemeler mikrodalgalar kullanılarak güvenli ve etkili bir şekilde ısıtılabilir [34]. Biyokütlenin hızlı ve etkili bir şekilde parçalanabilmesi için en iyi bilinen kimyasal teknolojilerden biri mikrodalga reaktördür. Reaktör veya reaktörün belirli bir alanı doğrudan mikrodalga enerjisi alabilir [35]. Reaktöre yüklenen biyokütlenin türü ve boyutu, biyokütlerdeki nem ve su içeriği, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, mikrodalga çıkış gücü, mikrodalga yansıtıcılığının türü ve

tasarımı, reaktör karışımı ve diğer etkiler mikrodalga pirolizindeki en önemli reaksiyon süreci değişkenleri olarak sıralanabilir. Mikrodalga reaktörlerde atıkları pirolize ederken mikrodalga ısıtma etkisinin araştırılması çok önemlidir [36].

Elektromanyetik dalgalar mikrodalga pirolizi sırasında bileşen boyunca anında yayılabilir. Anlık, daha büyük hacimsel ısıtma, iyileştirilmiş ürün kalitesi ve daha etkili kimyasal etkileşim, mikrodalga piroliz teknolojisinin temel faydalarıdır [17]. Tipik bir fırında piroliz sırasında ikincil bozulma olayları meydana geldiğinden, ürün kalitesi zarar görmektedir. Bunun nedeni pirolizin çok fazla elektrik enerjisi almasıdır. Geleneksel piroliz tekniklerine kıyasla, modern mikrodalga piroliz teknolojisi daha elverişlidir [27].

Mikrodalgalar için ısıtma sistemi dört temel parçadan oluşmaktadır. Güç kaynağı, magnetron, malzemeyi ısıtmak için kullanılan fırın ve mikrodalgaları jeneratörden fırına taşıyacak dalga kılavuzu bu dört parçayı ifade etmektedir. Son zamanlarda geleneksel piroliz yaklaşımına alternatif olarak geliştirilen bir ısıtma tekniği olarak mikrodalga piroliz sistemi öne çıkmaktadır. Mikrodalga enerjisi, piroliz reaksiyon koşullarının var olması için gereken ısıyı üretmek için kullanılmaktadır. Sistem tipik olarak; bir kondansatör, adaptör, mikrodalga, kuvars ve cam reaktör, gaz çıkışı ve sıvı yağ toplayıcı üniteler bileşenlerinden oluşmaktadır [37].

Piroliz edilecek numune, geleneksel prosedürlerde olduğu gibi reaktörün mikrodalga fırınına konulmaktadır. Geleneksel piroliz tekniklerinde olduğu inert bir taşıyıcı gaz kullanılmaktadır. Ancak bu durumda mikrodalga enerjisini emecek malzemeler farklıdır. Tüm maddeler mikrodalga enerjisini etkili bir şekilde absorbe edemez. Piroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Bu değerlere ulaşmak için mikrodalga emici elementlerin hammaddeye dahil edilmesi gerekir [38]. SiC, aktif karbon ve odun kömürü gibi yüksek emme kapasitesine sahip malzemeler, yüksek sıcaklıklara ulaşmak için tipik olarak mikrodalga destekli piroliz sistemlerinde mikrodalga enerji emicileri olarak kullanılmaktadır [39]. Linyit kömürü kullanarak, 3 dakika gibi kısa bir sürede 1015 ila 1170 °C arasındaki sıcaklıklara ulaşmak mümkündür [40]. Mikrodalga destekli piroliz sistemlerinde mikrodalga emici malzemeler olarak, geleneksel pirolizden elde edilen biyokömür ve grafit tozu bir dizi

deneyde kullanılmıştır [38]. Mikrodalga destekli piroliz sistemlerinin çalışma alanları, çeşitli emici malzemeler kullanılarak mikrodalga emici özelliklere sahip olmayan malzemelerin işlenmesiyle büyük ölçüde genişletilmiştir.

3.2. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

Mikrodalga destekli piroliz teknolojisi, enerji ve maliyet açısından rakip teknolojilerden daha iyi performans göstermektedir. Atık azaltma, malzeme geri kazanımı, biyokütle üretimi ve biyolojik atıkları faydalı ürünlere dönüştürmek için iyi çalışmaktadır. Mikrodalga destekli piroliz sistemleri, hızlı bir şekilde ısıtılabilirdikleri için önceki tekniklerden daha üstündür. Mikrodalga destekli piroliz sistemleri kullanılarak hem zaman hem de enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Büyük ölçekli biyokütle ve homojen olmayan karışık atıklar bu sayede hem işlenebilmekte hem de kullanılabilir. Bu teknoloji, kentsel katı atıkların, tarım ve ormancılık sektörlerinden gelen atıkların yanı sıra yüksek nem içeriğine sahip katıların işlenmesini sağlamaktadır [41]. Mikrodalga destekli piroliz sistemleri geleneksel piroliz sistemleri ile yan yana konulduğunda, sonuçlar mikrodalga destekli piroliz sistemlerinin daha etkili ve daha temiz sonuçlarla biyo-yağ ürettiğini göstermektedir [42].

Mikrodalga destekli piroliz sistemleri tarafından üretilen biyo-yağların bileşimi analiz edildiğinde, daha az oksijenli kimyasallar içerdikleri için geleneksel piroliz yöntemlerinden elde edilen biyo-yağlardan daha yüksek bir kalorifik değere sahip oldukları bulunmuştur [43]. Çizelge 3.1’de, mikrodalga destekli pirolizin bazı özellikleri yer almaktadır [44].

Çizelge 3.1. Mikrodalga destekli pirolizin özellikleri [44].

Özellikleri	Açıklama
Yüksek Isı Transfer Hızı	Mikrodalga enerjisi, ısı transferini hızlandırır ve yüksek sıcaklıkta piroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlar.
Düşük Proses Süresi	Mikrodalga destekli piroliz, geleneksel piroliz yöntemlerine kıyasla daha kısa sürede tamamlanabilir.
Homojen Isıtma	Mikrodalga fırının içindeki elektrik alan, malzemenin tüm hacmini etkileyerek homojen bir ısı dağılımı sağlar.
Yüksek Ürün Verimi	Mikrodalga destekli piroliz, yüksek ürün verimi ve daha az yan ürün oluşumu ile sonuçlanabilir.
İşlem Kontrolü	Mikrodalga enerjisi, işlem parametrelerini hassas bir şekilde kontrol etmeyi sağlar, bu da daha iyi bir işlem optimizasyonu sağlar.
Çevre Dostu	Düşük karbon salınımı ve çevre dostu bir yöntemdir.
Yüksek Enerji Verimliliği	Mikrodalga enerjisinin doğrudan malzemeye aktarılması, diğer ısıtma yöntemlerine göre daha yüksek enerji verimliliği sağlar.
Esneklik	Farklı hammadde türlerini ve boyutlarını işleme esnekliği sunar.
Kontrollü Sıcaklık Profili	Sıcaklık profili mikrodalga gücü ve süresi ile kontrol edilebilir, bu da istenen ürün özelliklerini sağlar.

Mikrodalga destekli piroliz sistemleri geleneksel piroliz sistemlerinden daha pahalıdır. Aynı zamanda mikrodalga ekipmanının maliyeti geleneksel fırın ve reaktörlerden daha yüksek olabilir. Mikrodalga enerjisi üretmek için gereken elektrik maliyeti eklendiğinde, yatırım ve işletme maliyetleri de artmaktadır. Büyük ölçekte, bazı mikrodalga destekli piroliz teknikleri etkili olmayacaktır. Çok sayıda reaktörü yönetmek ve mikrodalga enerjisini eşit olarak dağıtmak zor olabilir. Bu durum, sistemlerin işletme düzeyinde ne kadar yaygın kullanıldığını kısıtlayabilir [45].

Geleneksel prosedürlere kıyasla, mikrodalga destekli piroliz sistemleri daha gelişmiş ve karmaşık bir teknoloji kullanır. Dolayısıyla, kararlılık ve güvenilirlikle ilgili sorunlar ortaya çıkabilir. Cihazların rutin kalibrasyon ve bakıma ihtiyaç duyma potansiyeli, operasyonel sürekliliğin önemli bir bileşenidir [46]. Mikrodalga enerjisinin üretilmesi ve aktarılması enerji kayıplarına yol açabilir ve bu da genel verimliliği düşürebilir [47]. Mikrodalga destekli piroliz sistemlerindeki teknik zorluklar, malzemeye homojen mikrodalga enerjisi aktarımını gerektirir. Malzemenin

iç kısmının yeterince ısıtılması ve piroliz işleminin tam ve etkili bir şekilde çalışması için bu zorlukların ele alınması gerekir [48].

Piroliz işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda organik madde parçalandığı için çeşitli gaz emisyonları ve yan ürünler ortaya çıkabilir. Bu gazların artırılması ve emisyon düzenlemesi çok önemlidir. Özellikle ticari ölçekte kullanıldıklarında, mikrodalga destekli sistemlerin çevresel etkileri ve emisyon profilleri daha fazla değerlendirilmelidir [49].

Çizelge 3.2’de, mikrodalga destekli piroliz sisteminin avantajları ve dezavantajları çeşitli değişkenler doğrultusunda verilmiştir.

Çizelge 3.2. Mikrodalga destekli piroliz sisteminin avantajları ve dezavantajları [44].

Değişken	Avantajlar	Dezavantajlar
Enerji Verimliliği	Düşük enerji tüketimi sayesinde daha verimli bir işlem.	Mikrodalga üretimi için elektrik enerjisi gerektiği için yüksek enerji maliyeti olabilir.
Isıtma Hızı	Hızlı ısıtma süresi, daha kısa işlem süreleri ve yüksek verim.	Bazı durumlarda hızlı ısınma nedeniyle kontrollü işlem zor olabilir.
Çevresel Etki	Düşük karbon salınımı ve çevre dostu bir işlem.	Piroliz prosesi, sera gazı salınımı gibi çevresel etkiler nedeniyle bazı endişeler doğurabilir.
Ürün Kalitesi	Yüksek kaliteli ürünler elde edilebilir, kalıntıların azalması.	Düşük kaliteli ürünlerin elde edilebilmesi veya yan ürünlerin oluşması.
Ölçeklenebilirlik	Küçük ölçekli ve büyük ölçekli uygulamalara uygun.	Büyük ölçekli uygulamalarda karmaşık kontrol ve işletme gerekebilir.
Yan Ürünler	Bazı durumlarda yan ürünler değerli kimyasallar olabilir.	Yan ürünlerin yönetimi ve değerlendirilmesi zor olabilir.
Hammadde Çeşitliliği	Farklı hammadde türlerini işleme yeteneği, çeşitli kaynakların kullanımını sağlar.	Belirli hammadde türleri için optimizasyon ve ayarlama gerekebilir.
İşlem Kontrolü	Daha iyi kontrol edilebilir ve ayarlanabilir işlem parametreleri.	İşlem parametrelerinin doğru ayarlanması deneyim ve uzmanlık gerektirebilir.

Sonuç olarak, mikrodalga destekli piroliz sistemleri biyokütleyi dönüştürmek ve çöplerden kurtulmak için ilgi çekici bir alternatif tekniktir, ancak dikkate alınması gereken bazı dezavantajlar söz konusudur. Bazı alanların iyileştirilmesi ve

geliştirilmesi gerekse de Őu anda kullanılan geleneksel piroliz teknolojilerine göre faydaları vardır. Bu dezavantajları göz önünde bulundurarak sistemleri geliŐtirmek ve başarılı olmak için uygun uygulama alanları bulmak çok önemlidir.

BÖLÜM 4

PIROLİZ İŞLEMİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ

4.1. KATKI MADDESİ KULLANILMASININ AMACI

Piroliz olarak ifade edilen ve temelde kimyasal bir nitelik taşıyan süreç, organik maddenin yüksek sıcaklıklarda ve oksijen olmadan termal olarak parçalanmasıdır. Bu işlem sonucunda orijinal madde daha basit ve daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşmektedir. Atık yönetimi, biyokütle işleme, kömür ve petrokimya endüstrilerinde piroliz sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sürecin etkinliğini artırmak ve belirli ürünlerin üretimini garanti altına almak için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Piroliz ürünlerinin içeriği, dağılımı ve niteliklerinin piroliz sürecinde kullanılan katkı maddelerinden etkilenmesi amaçlanmaktadır. Katkı maddeleri piroliz reaksiyonunun hızını, ürün dağılımını ve kalitesini etkileyerek süreci optimize etmeye çalışmaktadır. Bu katkıların çoğu katalizörler, aktivatörler, sıcaklık düşürücüler ve tarımsal atıkları daha kârlı ürünlere dönüştüren bileşikler gibi çeşitli kategorilere ayrılmaktadır [50].

Piroliz sürecinin etkinliğini ve nihai ürünün kalibresini artırmak için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Katalizörler, piroliz sürecinin özelliklerini hızlandıran veya değiştiren maddelerdir. Piroliz ürünlerinin dağılımı ve kalibresi, metal oksitler, zeolitler, asidik katalizörler ve alkali metal bileşikleri (potasyum karbonat gibi) dahil olmak üzere bir dizi katalizörden etkilenebilir. Aktivatörler, piroliz reaksiyonunun ateşlenmesine yardımcı olur ve piroliz ürünlerinin yapısını düzenleme gücüne sahiptir. Özellikle biyokütle pirolizinde, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat sıklıkla kullanılan aktivatörlerdir. Piroliz sırasında reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığı düzenlemek için sıcaklık düşürücüler kullanılmaktadır. Örneğin, sıcaklığı düşürmek ve gaz halindeki ürünlerin kalitesini artırmak için piroliz ortamına su buharı enjekte edilebilir. Tarımsal atıkların piroliz reaksiyonu için hammadde kaynağı olarak kullanılması hem çevresel hem de ekonomik açıdan avantajlı bir atık bertaraf stratejisi

Pirinç kabuğu, odun yongası ve mısır sapı gibi tarımsal atıkların piroliz yoluyla değerlendirilmesi popüler bir çalışma konusudur [51].

Nihai ürünün dağılımı, proses etkinliği ve ürün kalitesi bu katkı maddelerinin kullanımından önemli ölçüde etkilenebilir. Bununla birlikte, piroliz prosesi koşulları ve kullanılan hammaddenin özellikleri, hangi katkı maddelerinin ne miktarda kullanılacağını etkileyebilir. Bu reaksiyonların yüksek aktivasyon enerjileri nedeniyle hem başlatılmaları hem de geliştirilmeleri için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Katalizörler piroliz reaksiyonunu hızlandırarak ve aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda başlamasını sağlamaktadır. Tepki süresi kısaldığı için enerji korunmakta ve proses verimliliği artmaktadır [51]. Katkı maddeleri, reaksiyon mekanizmasını etkileyerek istenen ürünlerin sentezini teşvik edebilir ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu önleyebilir. Bu da nihai ürünlerin standardını yükseltir ve daha değerli ürünlerin üretilmesini mümkün hale getirmektedir [52].

Pirolizin gerçekleştiği yüksek sıcaklık nedeniyle bazı yan reaksiyonlar kaçınılmazdır. Karbon siyahı gibi olumsuz yan ürünlerin üretimi özellikle piroliz sürecinin etkinliğini ve nihai ürünlerin kalitesini etkileyebilir. Katkı maddeleri, olumsuz reaksiyonları en aza indirerek ve karbon siyahı üretimini sınırlandırarak piroliz ürünlerinin kalitesini artırmaktadır [53]. Yüksek sıcaklık, piroliz işleminin reaksiyonu hızlandırması için gereklidir, ancak istenmeyen yan etkilere ve daha kötü ürün kalitesine de neden olabilir. Sıcaklık düşürücü katkı maddeleri sayesinde ürünlerin kalitesi iyileştirilir ve istenmeyen yan etkiler azaltılır. Bu özellikle sıvı ürünlerin kalibresini yükseltmek için çok önemlidir [54].

Mahsul kalıntıları, odun yongaları ve tarımsal atıklar gibi farklı biyokütle kaynaklarının enerjiye ve faydalı ürünlere dönüştürülmesinde piroliz oldukça sık kullanılmaktadır. Ancak yüksek miktarda lifli yapıya sahip olan bu maddelerin pirolizi bazı durumlarda kısıtlanabilmektedir. Piroliz sürecinde kullanılan katkı maddeleri, bu tür biyokütle hammaddelerinin verimli bir şekilde kullanılmasına yardımcı olmakta ve atık yönetimi açısından çevreyi iyileştirmektedir. Özellikle uygun katalizörlerin ve

aktivatörlerin seçilmesi enerji talebini azaltabilir ve hammaddenin dönüşüm verimliliğini artırabilir [50].

Katkı maddelerinin eklenmesi piroliz sürecinin çevresel ve mali açıdan daha sürdürülebilir olmasına yardımcı olmaktadır. Artan üretkenlik, daha kaliteli ürünler ve atık kontrol çabaları sayesinde olumlu çevresel etkiler ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda piroliz prosesi, daha yüksek değerli ürünlerin üretilmesi sonucunda ekonomik açıdan daha rekabetçi hale gelmektedir [55].

Bu kapsamda piroliz sürecine katkı maddeleri eklemek, reaksiyonu hızlandırmak, ürün dağılımını düzenlemek, olumsuz reaksiyonları en aza indirmek, sıcaklığı düşürmek, ürün kalitesini yükseltmek, biyokütleden yararlanmak ve çevresel sürdürülebilirliği sağlamak gibi çeşitli nedenlerle çok önemlidir. Çizelge 4.2’de piroliz sürecinde kullanılan bazı katkı maddeleri verilmiştir. Piroliz süreci, katkı maddeleri doğru seçildiğinde ve kullanıldığında daha etkili ve verimlidir. Bu da çeşitli endüstrilerdeki kullanım cazibesini artırmaktadır. Piroliz sürecinin karmaşıklığı nedeniyle, katkı maddesi seçimi ve proses koşullarının ayarlanması dikkatle yapılmalıdır. Dolayısıyla piroliz teknolojisi devam eden araştırma ve çalışmalarla geliştirilmekte ve optimize edilmektedir.

Çizelge 4.2. Kullanılan bazı katkı maddeleri [53].

Katalizörler
Metaller ve Metal Oksitleri: Nikel, Kobalt, Demir, Bakır, Zeolitler vb.
Asidik Katalizörler: Zeolit HZSM-5, Gama-Alümina, Montmorillonit vb.
Alkali Metal Bileşikleri: Potasyum Karbonat, Sodyum Hidroksit vb.
Aktivatörler
Potasyum Hidroksit
Potasyum Karbonat
Sıcaklık Düşürücüler
Su Buharı
Karbondioksit
Biyokütle Hammaddesi
Oduun Talaşı
Pirinç Kabukları
Mısır Sapları
Bitkisel Atıklar

4.2. GELENEKSEL PİROLİZ YÖNTEMİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ

Geleneksel piroliz yönteminde, piroliz sürecini hızlandırmak ve gerekli ürünleri elde etmeyi kolaylaştırmak için katkı maddelerinden yararlanılmaktadır. Bu süreçte, organik bileşikler oksijen bulunmadan yüksek sıcaklıklarda termal olarak ayrıştırılmaktadır. Bu yöntem, yakıt üretiminin yanı sıra biyokütle ve atıkların işlenmesi için çok sayıda sektörde kullanılmaktadır. Aşağıda geleneksel piroliz yönteminde kullanılan bazı tipik katkı maddeleri yer almaktadır [56]:

- Katalizörler,
- Aktivatörler,
- Sıcaklık Düşürücüler,
- Sabit Yataklı Katkılar,
- Taşınabilir Yataklı Katkılar

Bu eklemelerin amacı, geleneksel piroliz prosedürünü iyileştirmek ve piroliz reaksiyonlarını istenen sonuçlarla daha iyi eşleştirmektir. Bununla birlikte, proses parametrelerine, kullanılan hammaddenin özelliklerine ve istenen çıktılara bağlı olarak, katkı maddelerinin seçimi ve miktarı değişebilir. Katalizörler, piroliz reaksiyonunu hızlandıran veya istenen ürünlerin oluşumunu teşvik etmek için reaksiyon mekanizmasını değiştiren bileşiklerdir. Katalizörler, reaksiyonlara katılmadan kendi başlarına değişmedikleri için minimum tüketimle büyük bir etkiye sahiptir. Gaz ve sıvı yan ürünlerin kalitesini artırarak ve yan ürün üretimini azaltarak piroliz sürecinin verimliliğini artırabilirler. Aktivatörler, piroliz reaksiyonunun başlangıcını hızlandıran ve katalizörlerin verimliliğini artıran bileşiklerdir. Bazı biyokütle hammaddelerinde piroliz reaksiyonunu yüksek sıcaklıklarda başlatmak özellikle zor olabilir. Aktivatörler, reaksiyon için ilk enerjiyi sağlayarak pirolizin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar. En yaygın kullanılan aktivatörler arasında potasyum karbonat ve potasyum hidroksit bulunmaktadır. Pirolizin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi gerektiğinden, yan ürünlerin üretimi zaman zaman kaçınılmaz olabilir. Sıcaklık düşürücü katkı maddeleri, reaksiyon sıcaklığını kontrol ederek istenmeyen yan ürünlerin oluşmasını önlemeye yardımcı olmaktadır. Özellikle sıvı maddelerin kalitesi bu sayede iyileştirilecektir. Sıcaklık düşürme tekniklerinde genellikle su buharı enjeksiyonu kullanılmaktadır [57].

Piroliz sürecinde kullanılan sabit yataklı katkı maddeleri, reaksiyon sıcaklığını kontrol ederek ve reaksiyon süresini en üst düzeye çıkararak piroliz ürünlerinin kalitesini artırabilir. Bu tür katkı maddelerinin tasarımı piroliz reaktörünün sıcaklık profiline bağlıdır. Reaksiyon sıcaklığı, taşınabilir yatak katkı maddeleri hareket ettirilerek reaktör içinde değiştirilebilir. Bu, piroliz sürecinin daha iyi yönetilmesini mümkün kılar ve bu da daha üstün kalitede ürünlerin üretilmesine yol açabilir. Gaz ürünleri, yüklü gaz katkı maddeleri mevcut olduğunda piroliz işlemi sırasında daha sık ortaya çıkabilir. Gaz ürünlerinin verimliliği, metanol, metan ve hidrojen gibi gazların doğrudan piroliz reaktörüne eklenmesiyle artırılabilir. Piroliz sürecinin optimize edilmesi için katkı maddesi kullanımı esastır. Proses koşullarına, kullanılan hammaddelerin özelliklerine ve istenen çıktıya bağlı olarak, farklı katkı maddeleri değişen miktarlarda eklenebilir. Uygun katkı maddesi seçimi, piroliz sürecinin daha

etkili bir şekilde çalışmasına, daha değerli ürünler üretilmesine ve atık yönetimi açısından çevre üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmasına yardımcı olabilir [57].

Çizelge 4.3.'te, geleneksel pirolizde kullanılan katkı maddeleri ve işlevleri belirtilmiştir

Çizelge 4 pirolizde kullanılan katkı maddeleri ve işlevleri ve işlevleri [58].

Katkı Maddesi	İşlev
Katalizörler	Reaksiyon hızını artırma, istenilen ürünlerin oluşumunu teşvik etme, gaz ve sıvı ürünlerin kalitesini iyileştirme
Aktivatörler	Piroliz reaksiyonunun başlamasını hızlandırma, düşük sıcaklıklarda piroliz işleminin gerçekleştirilmesini sağlama
Sıcaklık Düşürücüler	Yan ürünlerin oluşumunu azaltma, sıvı ürünlerin kalitesini artırma
Sabit Yataklı Katkılar	Reaksiyon sıcaklığını düzenleme, reaksiyon süresini optimize etme
Taşınabilir Yataklı Katkılar	Reaktör içinde sıcaklık düzenlemeye yardımcı olma

4.3. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ

Mikrodalga destekli piroliz olarak ifade edilen termal dönüşüm tekniğinde, piroliz sürecinin verimliliğini hızlandırmak ve iyileştirmek için mikrodalga ışınlarını kullanmak temeldir. Bu teknoloji, piroliz işleminin gerçekleştiği ortama (reaktör) mikrodalga enerjisi uygulayarak termal ayrışma sürecini hızlandırmakta ve daha kısa sürede daha yüksek sıcaklıklara ulaşmaktadır. Geleneksel pirolize benzer şekilde, mikrodalga destekli piroliz işlemi çeşitli katkı maddelerinin kullanılması söz konusudur. Bu katkı maddeleri piroliz reaksiyonunu hızlandırmak, istenen ürünlerin üretimini teşvik etmek ve istenmeyen yan etkileri yönetmek için kullanılmaktadır [58].

Bu süreçte, piroliz reaksiyonunun gerçekleştiği malzeme veya biyokütle örneği, mikrodalga ışınları kullanılarak yüksek frekanslı elektromanyetik radyasyona maruz bırakılmaktadır. Bu, malzeme içinde hızlı ve homojen bir şekilde ısı üretmek piroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Mikrodalga destekli piroliz işleminde, reaksiyonu hızlandırmak ve istenen ürünleri elde etmeyi kolaylaştırmak için katkı maddeleri

kullanılmaktadır. Mikrodalga destekli pirolizde kullanılan bazı yaygın katkı maddeleri şunlardır [59]:

- Katalizörler,
- Aktivatörler,
- Sıcaklık Düşürücüler,
- Taşıyıcı Malzemeler.

Katalizörler, piroliz reaksiyonunu hızlandırmak ve istenen ürünlerin oluşumunu teşvik etmek için mikrodalga destekli pirolizde kullanılmaktadır. Piroliz süreci, kimyasal reaksiyonlarda yer almadan reaksiyonları hızlandırabilen katalizörler tarafından hızlandırılmakta ve daha etkili hale getirilmektedir. Örneğin nikelden yapılmış katalizörler metan, hidrojen ve diğer gaz ürünlerinin oluşmasına yardımcı olabilir. Ayrıca, katalizörler yan ürünlerin üretimini azaltabilir ve piroliz ürünlerinin kalitesini artırabilir. Aktivatörler piroliz reaksiyonunun başlangıcını hızlandıran ilavelerdir. Mikrodalga radyasyonunun reaksiyon üzerindeki etkisi nedeniyle, pirolize yardımcı olmak için mikrodalga kullanırken daha düşük sıcaklıklarda başlamak tercih edilebilir. Bu düşük sıcaklıklarda, aktivatörler reaksiyonu hızlandırarak işlemin süresini kısaltabilir. En yaygın kullanılan aktivatörler arasında potasyum karbonat ve potasyum hidroksit gibi alkali maddeler bulunmaktadır. Mikrodalga destekli piroliz işleminde yüksek sıcaklıklar söz konusudur, bu da istenmeyen yan ürünlerin ortaya çıkmasını mümkün kılmaktadır. Bu tür yan reaksiyonları ve ürün oluşumunu kontrol altında tutmak için sıcaklık düşürücü katkı maddeleri kullanılmaktadır. Sıcaklıkları düşürmek için sıkça kullanılan bir uygulama olan su buharı enjeksiyonu, katı yan ürünlerin üretimini azaltırken sıvı ürünlerin kalitesini artırabilir. Çizelge 4.4.'te bu yöntemde kullanılan katkı maddeleri ve işlevleri sıralanmıştır [59].

Çizelge 4.1. Mikrodalga destekli piroliz yönteminde kullanılan katkı maddeleri ve işlevleri [60].

Katkı Maddesi	İşlev
Katalizörler	Reaksiyon hızını artırma ve piroliz işlemini hızlandırma
	İstenilen gaz ve sıvı ürünlerin oluşumunu teşvik etme
	Yan reaksiyonları azaltma ve yan ürünlerin oluşumunu kontrol altında tutma
Aktivatörler	Reaksiyonun düşük sıcaklıklarda başlamasını hızlandırma ve daha enerji verimli işlem sağlama
Sıcaklık Düşürücüler	Yan ürünlerin ve katı ürünlerin oluşumunu azaltma
	Sıvı ürünlerin kalitesini artırma
Taşıyıcı Malzemeler	Mikrodalga enerjisinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlama
	Reaksiyon ortamının daha etkin bir şekilde ısıtılmasını destekleme

4.4. YÜKSEK FIRIN CÜRUFU ve KULLANIM ALANLARI

Yüksek fırınların üretildiği metalürjik sürecin bir yan ürünü yüksek fırın cürufudur. Demir cevheri, bir tür metal döküm fırını olan yüksek fırında demir oluşturmak için eritilmektedir. Demir cevheri bu süreç boyunca kalsiyum, silika, magnezyum, alüminyum ve diğer minerallerle birleşerek çeşitli atık ürünler oluşturmaktadır. Yoğunluk farkının bir sonucu olarak yüzeyde biriken metalden daha hafif oksit ve silikat kompleksi cüruf olarak adlandırılmaktadır ve metallerin veya metal içeren cevherlerin eritilmesinin bir yan ürünüdür Yüksek fırın cürufunun sürdürülebilir bir şekilde geri dönüştürülmesini sağlamak için kullanım alanlarını anlamak çok önemlidir [61]

Pirometalürjik operasyonlarda cüruflar yüksek miktarlarda üretilir ve uygun şekilde geri dönüştürülüp kullanılmazsa büyük bir atık kaynağı olabilir. Bu yüzden Büyüyen endüstrinin bir sonucu olarak metalürjik cüruflar için düzenli depolama alanlarına ihtiyaç duyulmakta ve bertaraf maliyetleri artmaktadır. Atık dolu düzenli depolama sahaları, havayı, toprağı ve suyu kirleten bir kirlilik kaynağı haline gelmiştir. Bunların da hem bitki büyümesi hem de insan sağlığı üzerinde etkisi vardır [62].

Bunların tüketimi önemli ölçüde bileşimlerine, mineral yapılarına ve soğutma hızlarına bağlıdır. Cürufun niteliklerine bağlı olarak, çeşitli metalürjik işlemlerden

elde edilen farklı metalürjik cüruflar çeşitli şekillerde kullanılmaktadır [62]. Dolayısıyla cüruf, asfalt yüzey malzemeleri ve yol yüzey malzemeleri için güvenilir, sağlam ve deformasyona dirençli bir agrega sağlamaktadır. Metalürjik eritme işleminden kaynaklanan cüruf, atık olarak kabul edilmesinin yanı sıra diğer endüstriyel uygulamalarda da kullanılabilir [62]. Nitekim, değerli bir ikincil hammaddedir.

Bakır cürufu, silisyumlaştırılmış mangan cürufu ve demir-çelik cürufu gibi atık malzemelerin seramik ürünlerin üretiminde kullanılabilmesi için cüruf değerlendirme çalışmalarının kimyasal bileşim ve maliyet açısından yeterli olması büyük önem taşımaktadır [63]. Dünya Çelik Örgütü, cüruf, çamur ve toz gibi çelik üretim sürecinden kaynaklanan atık malzemelerin geri dönüştürülmesi ve geri kazanılmasıyla çelik endüstrisindeki atıkları ortadan kaldırmayı hedeflemektedir. Bu bağlamda cüruf geri dönüşüm girişimleri çevreye ve ekonomiye fayda sağlamayı amaçlamaktadır. Yeniden işlemeden elde edilen cüruf, diğer gerekli ve genellikle pahalı minerallerle değiştirilebilir. Cürufun geri dönüştürülmesi fırın ömrünü uzatır ve atık, enerji kullanımı ve bertaraf maliyetlerini azaltır [64].

Cüruf çevre açısından tehlikeli bileşikler içerebilir, bu nedenle kullanılmadan önce elementel yapısı açısından test edilmelidir. Bu, cüruf geri dönüşümünün çok önemli bir özelliğidir. Endüstriyel süreçlerden kaynaklanan cürufun bazı durumlarda göllerin ve nehirlerin hemen yanına döküldüğü, ayrıca madenlerde ve ormanlarda rehabilite edilmeden bırakıldığı belirtilmektedir. Dünya genelinde yılda 50-66 Mt demir dışı cüruf yığını üretildiği tahmin edilmektedir.[65].

Kaynak verimliliği düşüncesi son zamanlarda dünya çapında önem kazanmıştır ve Avrupa Birliği'nde atık geri dönüşümü üzerine yapılan araştırmalar demir çelik endüstrisi ile yakından ilişkilidir. Avrupa Komisyonu tarafından 2007 yılında yayımlanan "Atık ve Yan Ürünlerin Tanımlanmasına İlişkin Tebliğ", entegre demir çelik işletmelerinin yüksek fırın cüruflarını yan ürün olarak tanımlamış ve atık sınıflandırmasının dışında tutmuştur. Avrupa Birliği tarafından benimsenen yaklaşıma uygun olarak, Birleşik Krallık Ulusal Mevzuatı yüksek fırın cürufunu bir yan ürün olarak sınıflandırmaktadır. Demir çelik cüruflarının ekonomiye kazandırılması için

Avrupa Birliği ve diğer gelişmiş ũlkelerde yasal sũreçler ve izinler kolaylaştırılmakta veya kaldırılmaktadır [66].

1450 ila 1550 santigrat derece arasında demir cevheri, kok kũmũrũ ve kireç indirgenerek yũksek fırın cũrufu elde edilmektedir. Hammadde girdisi ve eritme prosedũrleri cũrufun kimyasal bileşimini etkilemektedir. Cũruf ũretimi maddeye bağlı olarak değişmektedir. Isıtılan 1 ton metalden 200-600 kg cũruf ũretilir [63]. 1774 yılından beri Yũksek fırın cũrufunun bağlayıcı ũzelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Yũksek fırın cũrufu, 1889 yılında Paris metrosunun yapımında kullanılmıştır. Yũksek fırın cũrufu ilk kez 1892 yılında Almanya'da ve 1896 yılında ABD'de çimento ũretiminde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Betonda katkı maddesi olarak 1950'lerden sonra kullanılmaya başlanmıştır [67]. Yũksek fırın cũrufunda dũřũk seviyelerde demir bulunmaktadır, bu nedenle ũretim sırasında demirin geri kazanılması çok ũnemli değildir. Cũruflar, demir ve çelik ũretimi haricinde, tipik olarak metal geri kazanımı için geri kazanılır [68].

Hava soğutmalı yũksek fırın cũrufu, beton yol agregası, yollar için temel ve alt temel malzemeleri, yũksek kayma direncine sahip kar ve buz kontrol agregası, asfalt beton agregası, demiryolu balastı, toprak iyileştirme (stabilizasyon) malzemesi ve yapısal dolgular için dolgu dahil olmak ũzere çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptir. Yũksek fırın cũrufu, Portland çimentosu ile birleştirildiğinde bağlayıcı niteliklerine sahip olan ancak tek başına bağlayıcı olmayan bir maddedir. Betonun fiziksel ve mekanik ũzelliklerinin yũksek fırın cũrufunun avantajlarından kaynaklandığı belirtilmektedir [63]. Tũrkiye'deki ũretim sũreçleri, yan ũrũn olarak bũyũk miktarda katı, sıvı ve gaz atık ũretmektedir. Bũyũk miktarlarda ũretilen ve geri dũnũřtũrũlebilen yũksek fırın cũrufları bu atıklar arasında oldukça ũnemli bir yere sahiptir [69]. Çizelge 4.5.'te yũksek fırın cũrufu kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Yüksek fırın cürufunun farklı kullanım alanları [70].

Kullanım Alanı	Açıklama
Çimento Üretimi	Çimento üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır, çimento kalitesini artırır.
Yol İnşaatı	Yol taban malzemesi olarak kullanılır, yol dayanıklılığını artırır.
Demir ve Çelik Üretimi	Demir ve çelik üretiminde demirli alaşımların yapımında kullanılır.
Dolgu Malzemesi	İnşaat sektöründe dolgu malzemesi olarak kullanılır, yapıların ağırlığını azaltır.
Toprak Düzenlemesi	Tarımsal alanlarda ve toprak yapısının iyileştirilmesinde kullanılır.
Asfalt Karışımları	Asfalt karışımlarında mineral dolgu malzemesi olarak kullanılır, yol yüzeyini iyileştirir.

Cürufur briket ve tuğla yapımı, demiryolları için balast, beton ve asfalt agregası, dolgu malzemesi, yalıtım ve cam dahil olmak üzere çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Cürufun çevresel ve tarımsal uygulamalarda kullanımını genişletmek için araştırmalar yapılmaktadır. Örneğin, iyonik bakır ve iyonik kurşun gibi bazı tehlikeli kimyasallar çelik cürufu kullanılarak atık sudan elimine edilebilir. Gelecekte çöp imhasına ilişkin yasaların daha sık çıkması beklenmektedir. Bu nedenle çöp geri dönüşümüne alternatiflerin daha önemli olması beklenmektedir. Çevre üzerindeki etkileri göz önüne alındığında, yüksek fırın cürufu uygun maliyetli ve çevreci alternatifler sunmaktadır. Cürufun özellikleri ile kullanılacağı alanın ihtiyaçlarının uyumlu olmasını sağlamak için, uygulama alanlarının titiz analizlerinin yapılması çok önemlidir. Yüksek fırın cürufu, çimento üretiminde bir bileşen olarak kullanılır. Cüruf, kalsiyum, silika ve alüminyum içeriği nedeniyle çimento yapımında hammaddelerin yerini kısmen alabilir. Bu, kaynakların korunmasına yardımcı olur ve çimento üretiminden kaynaklanan karbondioksit emisyonlarını azaltır. Yol inşa ederken, yüksek fırınlardan çıkan çakıl ve toprak birleştirilebilir. Cüruf zemini güçlendirebilir ve yolları daha dayanıklı hale getirerek yolun ömrünü uzatabilir. Yüksek fırından çıkan cüruf, taze demir ve çelik yapımına eklenebilir. Demir ve çelik üretimi sırasında daha az hammadde kullanılarak, cürufun geri dönüştürülmesi enerji ve doğal kaynakları korur. Yüksek fırından çıkan cüruf inşaatta kullanılabilir. Beton üretiminde agrega olarak kullanılabilir, bu da yapıların hafifletilmesine ve yalıtımının artırılmasına yardımcı olacaktır. Toprak verimliliğini artırmak için, yüksek fırın cürufu toprak katkı maddesi olarak kullanılabilir. Kil bakımından zengin toprakları kontrol etmek ve su

drenajını artırmak için özellikle yararlı olabilir. Yüksek fırın cürufu gibi mineral dolgu maddeleri asfalt karışımlarına eklenebilir. Bu sayede asfaltın mekanik niteliklerini ve yolların esnekliğini artırmak mümkündür [\[69\]](#).

Yüksek fırın cürufuna yönelik bu çok sayıdaki uygulama, kaynak verimliliğini sağlamak ve atıkları en aza indirmek için birçok sektörde kritik öneme sahiptir. Ancak kullanım alanları seçilirken cürufun özelliklerinin uygulama alanının ihtiyaçları ile uyumu göz önünde bulundurulmalıdır. Yönetmeliklere uyulmalı ve yüksek fırın cürufunun insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkilerini değerlendiren ilgili araştırmalar yapılmalıdır. Yüksek fırın cürufu bu şekilde sürdürülebilir ve çevre dostu bir yöntemle kullanılabilir.

BÖLÜM 5

LİTERATÜR TARAMASI

Katalitik piroliz, piroliz ürünlerinin kalitesini daha da artırabildiği için biyokütle dönüşümü için en umut verici yöntemlerden biri olarak görülmüştür. Son yıllarda yapılan araştırmalarda farklı katalizörler kullanarak geleneksel ve mikrodalga destekli piroliz yönteminden üretilen alternatif enerji veriminde çok büyük katkıda bulunduğu görülmüştür.

Feiqiang Guo 2023 yılında Çin'in Xuzhou kenti yakınlarındaki bir kereste fabrikasından elde edilen çam talaşının ham biyokütle olarak kullanıldı. Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtma koşulları altında farklı metal iyonlarının (Ni (II), Fe (III) ve Cu (II)) Katalitik diye biyokütle pirolizi üzerindeki etki mekanizmaları incelenmiştir. Termogravimetrik analiz yoluyla, metal iyonlarının varlığının biyokütlenin piroliz davranışlarını değiştirebileceği ve ana piroliz sıcaklığı ve aralığında farklı derecelerde değişikliklere yol açabileceği bulunmuştur. Geleneksel ısıtma koşullarıyla karşılaştırıldığında, metal iyon yüklü biyokütle numuneleri, olası sıcak nokta fenomeni nedeniyle mikrodalga ısıtma koşulları altında daha yüksek ısıtma hızları sergiledi, bu da gaz veriminin artmasına ve biyo-yağ veriminin azalmasına neden oldu. Demir iyonu, %57,9'luk yüksek gaz verimi ve %12,1'lik biyo-yağ verimiyle gaz üretimi için mükemmel katalitik özellikler sergiledi. Çam talaşının geleneksel ısıtma koşulları altında katı kalıntı ve gaz verimi önemli ölçüde artarken, biyo-yağ verimi sırasıyla %47,1'den %16,4, %25,8 ve %29,8'e düştü. Mikrodalga ve metal iyonlarının sinerjik etkisi, biyokütle matrisinin termal ayrışmasını ve uçucu makromoleküllerin yeniden oluşumunu yoğunlaştırdı; bu da gaz veriminin artmasına, biyo-yağ bileşiminin basitleştirilmesine ve fenol içeriğinin azaltılmasına yol açtı [71].

Shuqin Liu vd. 2020 de yaptıkları çalışmada, farklı metal katalizörlerin (K, Ca ve Fe) düşük dereceli kömürün mikrodalga destekli pirolizinde piroliz davranışı ve ürün kalitesi üzerindeki etkisi kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Deneysel verilere dayanarak Metal katalizörlerle kömür numunelerinin başlangıç ısıtma hızı ve son kalan sıcaklığı önemli ölçüde arttırıldı; bu, mikrodalga piroliz işlemi sırasında gelişmiş dipolar polarizasyon kaybını ve iletken kaybı açıklayabilir. Ayrıca, ortaya çıkan kömürlerin dielektrik özelliklerine metal katalizörler güçlü bir şekilde hakim olmuştur ve Fe ve Ca'nın eklenmesi, üretilen kömürlerin dielektrik kayıp faktörünü önemli ölçüde güçlendirebilir [72].

Yu-Fong Huang vd. 2018 mısır tarlasının hasat sonrası mısır kalıntılarının biyokütle olarak ele alınmış. Parçacık boyutu, ön işlem (asit ön işlemi ve buhar patlaması) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) katalizinin, mikrodalga ısıtma kullanılarak mısır tarlasında bulunan kalıntılarının pirolizinin ısıtma verimliliği, ürün dağılımı ve gazlı ürün bileşimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bulunan biyokütlenin tane boyutu küçüldükçe hem maksimum sıcaklık hem de ısıtma hızı arttı. Al_2O_3 kullanılarak ve her iki ön arıtma yönteminin uygulanmasıyla Isıtma verimliliği geliştirildi. 10-mesh Al_2O_3 eklenmesi gaz verimini arttırdı ancak sıvı verimini azalttı. Ancak 50 mesh Al_2O_3 kullanıldığında bu olay mevcut değildi. Bu, küçük katalizör parçacıklarının, katalitik aktivitelerini azaltmak için diğer katalizör ve biyokütle parçacıkları tarafından kapsüllenmesine atfedilebilir. Asit ön işleminin uygulanması, gaz verimini önemli ölçüde azalttı ancak sıvı verimini artırdı; buhar patlamasının etkisi ise önemli değildi. Deneyin ilk 5 dakikasında CO'nun yaklaşık yarısı üretildi, ancak asitle ön işleme tabi tutulan mısır fırınının mikrodalga pirolizinden üretilen H_2 , CH_4 ve CO_2 verimleri, bu başlangıç döneminde nispeten küçüktü veya hatta hiç yoktu [73].

Rui Ma vd. 2018 Mikrodalga pirolizinden üretilen piroliz kalıntısının mikrodalga emici özelliklerinin yanı sıra yüksek küllü çamurun pirolizinin özelliklerini ve enerji geri kazanım verimliliğini incelemek için, hammadde olarak Shenzhen Şehrindeki bir endüstriyel kanalizasyon tesisinden toplanan susuzlaştırılmış yüksek küllü çamuru kullanıldı Dalga emici malzemeler olarak ilk önce 5 g SiC, piroliz kalıntısı (yüksek küllü çamurun pirolizinden üretilmiştir) ve grafit kullanıldı ve bu malzemeleri 25 g yüksek küllü çamurla karıştırıp 30 g'lık karışık bir numune oluşturuldu. Daha sonra

numuneleri kuvars tüplere yerleştirildi ve farklı dalga emici malzemelerin eklenmesiyle yüksek küllü çamurun mikrodalga pirolizinin özelliklerini ve verimlerini incelemek için mikrodalga gücünü 1000 W'ta tutuldu. Böylece, yüksek küllü çamurun mikrodalga pirolizinin geleneksel çamurla karşılaştırıldığında avantajlarını araştırıldı. Daha sonra, herhangi bir dalga emici malzeme içermeyen 30 g yüksek kül içerikli çamuru kuvars tüplere koyuldu ve giriş gücünü 700 W, 1000 W, 1300 W ve 1600 W olmak üzere dört farklı seviyeye ayarlayarak özelliklerin değişim kurallarını incelenmiştir. Geleneksel çamur pirolizi teknolojisiyle karşılaştırıldığında sonuçlar, mikrodalga piroliz teknolojisinin, mahsul sapları, fındık kabukları ve meyve kabukları gibi organik ham maddelerle ortak piroliz yoluyla kaynak geri kazanım verimliliğinin artırılması açısından bariz avantajlara sahip olduğunu göstermiştir; biyo-petrol ve biyo-gaz gibi biyoyakıtların veriminin artırılması ve çevre kirliliği risklerini azaltmak için ağır metal katılaşmasının güçlendirilmesi. Mikrodalga piroliz teknolojisinin gelecekte çamur arıtmanın geliştirilmesi için en büyük potansiyele sahip olduğu ortaya çıkarıldı [74].

Wenliang Wang vd. 2018 yılında NaY'nin zeolit katalizörü ile selüloz, selobiyoz ve glikozun katalitik hızlı pirolizi, termogravimetrik analiz cihazı (TG) ve piroliz-gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi kullanılarak gerçekleştirildi. Zeolitler, alkalın ve alkalın toprak metallere kristal halinde hidratlanmış alüminosilikatlarıdır. Zeolitlerin elektriksel özellikleri, katı katalizörler olarak çok çeşitli uygulamalara bağlı olarak çok büyük teknik öneme sahiptir. Bu çalışmada NaY katalizörü aktivasyon enerjilerini azalttı ve piroliz sürecini destekledi. Selüloz, selobiyoz ve glikozun ana ürünleri olan sakkaritler neredeyse tamamen NaY tarafından dönüştürülmüştür. NaY olmadan aromatikler veya hidrokarbonlar üretilmedi. Aromatiklerin oluşumu, NaY'nin gözenek boyutlarında anhidro-oligosakaritlerin piroliz ara ürünlerinden bir dizi dekarboksilasyon, dekarbonilasyon, dehidrasyon ve oligomerizasyon reaksiyonları ile üretildi [75].

Xinlai Wei vd. 2014 yaptıkları çalışmada Levoglukozenon (LGO) (Levoglucosenone (LGO), selülozun pirolizi ile doğrudan üretilebildiği için diğer biyokütle platformu kimyasallarına göre bir avantaja sahiptir) üretimi için selülozun hızlı pirolizi sırasında ZrO₂, TiO₂ gibi çeşitli metal oksitler katı asit katalizörleri olarak eklendi. Çalışmanın

amacı, katalizörlerin yapısının ve kükürt içeriğinin selülozdan LGO oluşumu üzerindeki etkisini araştırmaktı. Sonuç olarak, Katı asit, düşük sıcaklıklarda LGO üretmek için selülozun pirolizini verimli bir şekilde destekledi. Optimum yüzey alanı ve gözenek çapına sahip TiO₂ katalizör olarak kullanıldığında LGO verimi %4,98 olmuştur. Ek olarak, kalsine edilmiş metal oksit emdirilmiş sülfürik asit, kalsinasyon olmadan emdirilmiş sülfürik asitten daha yüksek bir LGO verimi ile sonuçlanmıştır [76].

Gargiulo vd. 2015. K⁺ ve Na⁺'nın biyokütle pirolizi ürün dağılımı üzerindeki etkisini araştırmış ve sonuçlar alkali metallerin varlığının biyokütle yağı bileşenlerinde furfuril alkolün zenginleşmesini desteklediğini ancak selülozun buharlaşmasını engellediğini göstermiştir [77].

Li vd. alkali metal ve alkalın toprak metal iyonlarının lignoselülozun piroliz davranışı üzerindeki etkilerini araştırmak için hammadde olarak pirinç kabuğunu kullandı. Piroliz ürünlerinin artan fenolik içeriği ve alkali metal ve alkalın toprak metal türlerinin varlığı, ketonlar, asitler ve aldehitler gibi küçük moleküller oluşturmak için biyokütle ünitesi içindeki glikosidik bağların bölünmesini teşvik etti [78].

Enerji Enstitüsü Dergisinde 2019 yapılan bir araştırmada Rubia Idris vd. Piroliz yağı, farklı piroliz sıcaklıklarında mikrodalga destekli ısıtma teknolojisi kullanılarak atık kamyon lastiklerinden elde edilmiştir. Süreç, aktif karbonun mikrodalga emici olarak kullanılmasını içeriyordu. Sonuçlar aktif karbonun Atık kamyon lastiği piroliz yağının verimini arttırdığını göstermektedir. Ağırlıkça %38,12 ile en yüksek Atık kamyon lastiği piroliz yağı verimi, 500 °C'lik piroliz sıcaklığında elde edildi. Bu çalışma, piroliz yağının Atık kamyon lastiği piroliz yağı, mikrodalga ısıtma teknolojisi kullanılarak atık kamyon lastiğinden etkili bir şekilde elde edilebileceğini göstermektedir. Atık kamyon lastiği piroliz yağı 'nın fizikokimyasal özelliklerinin ayrıntılı karakterizasyonu, kalitesini arttırmak için daha fazla kükürt giderme işlemine ihtiyaç duyulsa da bunun geleneksel dizel ile harmanlanmaya uygun potansiyel bir alternatif yakıt olduğunu göstermektedir [79].

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. KULLANILAN HAMMADDELER

Gerçekleştirilen çalışmada hammadde olarak hurma çekirdekleri kullanılmıştır. Hurma çekirdekleri, Irak'ta faaliyet gösteren bir hurma işletmesinden temin edilmiştir. Temin edilen hurma çekirdekleri üzerinde kalan artıkların temizlenmesi amacıyla çeşme suyu ile tamamen yıkanarak temizlenmiştir. Yıkanan hurma çekirdeklerinin nemini almak için 24 saat boyunca 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Tamamen kurutulan hurma çekirdekleri daha sonra öğütülerek deneylerde kullanıma hazır hale getirilmiştir (Şekil 6.1). Hurma çekirdeğinin elementel analizi fiziksel bileşimi Çizelge 6.1'de, selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşimi ise Çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hurma çekirdekleri.

Çizelge 6.1. Hurma çekirdeği analiz sonuçları.

Parametre	Konsantrasyon
Nem (%)	8,72
Uçucu Madde (%)	76,18
Kül (%)	6,81
Sabit Karbon (%)	8,29
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	15,42
C (%)	68,52
H (%)	11,07
N (%)	2,18
O (%)	18,23

Çizelge 6.2. Hurma çekirdeğinin selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşimi.

Bileşim	Miktar
Selüloz (%)	48,1
Hemiselüloz (%)	19,3
Lignin (%)	4,7
Diğer (%)	27,9

Deneysel çalışmalarda katalizör madde olarak demir-çelik üretim tesislerinden ortaya çıkan yüksek fırın cürufu kullanılmıştır. Yüksek fırın cürufu demir çelik üretimi gerçekleştiren bir tesisten temin edilmiştir. Yüksek fırın cürufu, üretim prosesinden taze olarak temin edilmiş olup deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce 105 °C’de 24 saat boyunca kurutularak kullanılmıştır (Şekil 6.2). Kullanılan yüksek fırın cürufunun kimyasal bileşimi Çizelge 6.3’te verilmiştir.



Şekil 6.2. Yüksek fırın cürufu kurutma işlemi.

Çizelge 6.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan cürufun bileşimi.

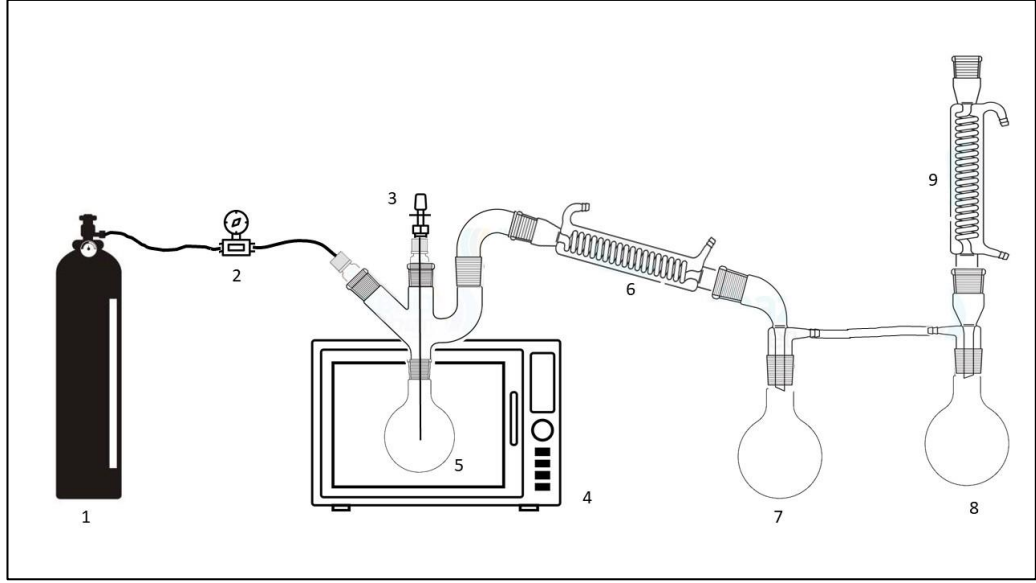
Bileşen	Konsantrasyon (%)
SiO ₂	38,05
CaO	30,83
Al ₂ O ₃	11,84
MgO	7,33
MnO	2,76
S	0,41
Fe	0,71
K ₂ O	0,82
Na ₂ O	0,33
TiO ₂	1,67
Diğer	5,23

6.2. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİ

Deneysel çalışmalar ev tipi Samsung marka, maksimum 800 Watt güce ve 2,45 GHz frekansa sahip mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ev tipi mikrodalga fırın modifiye edilerek piroliz işlemini gerçekleştirmeye uygun hale getirilmiştir. Mikrodalga destekli deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 6.3'te verilmiştir. Reaktör içerisine yerleştirilen malzemenin ısı kaybını önlemek amacıyla reaktör seramik yünü ile tamamen kaplanmıştır. Çizelge 6.4'te verilen çalışma şartlarına göre reaktörler işletilmiştir. Piroliz sırasında ortamın tamamen oksijenden arındırılması için

N₂ gazı kullanılmıştır. Reaktör içerisine gönderilen gaz miktarını ölçebilmek amacıyla gaz tüpü ile reaktör arasına gaz debimetresi yerleştirilmiştir. Tüm piroliz işlemi sırasında reaktör içerisinden 0,3 L/dk N₂ gazı geçirilerek reaktör içerisinde oksijensiz bir ortam sağlamıştır.

Mikrodalga etkisi ile malzemelerin ısınabilmesi için malzemelerin dielektrik özelliklerinin yüksek olması gerekmektedir. Biyokütleler tek başlarına mikrodalgaları absorplayamadıkları için mikrodalga sisteminde tek başlarına ısıtılamazlar. Bu nedenle mikrodalgaları absorplayabilecek olan malzemeler kullanılması gerekmektedir. Bu malzemeler mikrodalgaları absorplayarak beraberindeki diğer malzemelerin de ısınmasını sağlamaktadırlar. Gerçekleştirilen bu çalışmada mikrodalga absorplayıcı olarak ceviz kabuğundan üretilmiş biyoçar kullanılmıştır. Bütün deneylerde biyokütle ve biyoçar miktarları sabit tutulmuş sadece cüruf miktarları değiştirilerek, cürufun biyokütlenin pirolizi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bunun yanında mikrodalga gücü ve bekletme süresinin etkilerini de incelemek amacıyla mikrodalga fırın 450 ve 600 Watt olmak üzere iki farklı mikrodalga gücünde ve 15-30 dk bekletme sürelerinde çalıştırılmıştır. Mikrodalga sistemlerde sıcaklık ölçümü oldukça zordur. Sıcaklık ölçümünü gerçekleştirebilmek için özel termokupllar kullanılması gerekmektedir. Gerçekleştirilen çalışmada sıcaklık ölçümleri deney biter bitmez reaktör içerisine termokupl daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün denemeler hata oranını düşürmek için en az iki tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.3. Mikrodalga destekli piroliz düzeneği (1. Azot tüpü, 2. Gaz debimetresi, 3. Termokupl, 4. Mikrodalga fırın, 5. Reaktör, 6. Spiralli soğutucu, 7-8. Yağ toplama balonları, 9. Spiralli soğutucu).

Çizelge 6.4. Mikrodalga destekli piroliz sistemi deneysel çalışma şartları.

	Mikrodalga gücü (W)	Bekletme süresi (dk)	Hurma (gr)	Biyoçar Miktarı (gr)	Cüruf Miktarı (gr)
D1-15	450	15	20	10	0
D2-15	450	15	20	10	5
D3-15	450	15	20	10	10
D4-15	450	15	20	10	15
D5-15	450	15	20	10	20
D1-30	450	30	20	10	0
D2-30	450	30	20	10	5
D3-30	450	30	20	10	10
D4-30	450	30	20	10	15
D5-30	450	30	20	10	20
D6-15	600	15	20	10	0
D7-15	600	15	20	10	5
D8-15	600	15	20	10	10
D9-15	600	15	20	10	15
D10-15	600	15	20	10	20
D6-30	600	30	20	10	0
D7-30	600	30	20	10	5
D8-30	600	30	20	10	10
D9-30	600	30	20	10	15
D10-30	600	30	20	10	20

Çizelge 6.4'te gösterilen deneysel çalışma şartlarında üretilen biyokömürlerin yüzey alanlarını artırabilmek ve aktif karbon dönüşümünü sağlayabilmek için aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 1 molar HCl çözeltisi hazırlanıp üretilen biyokömürler bu çözelti içerisinde 3 saat boyunca kaynatılmıştır. Kaynama sonrasında karışımın oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğutulan karışım daha sonra kaynatılmış saf su ile pH 7 seviyesine gelene kadar yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen aktif karbonlar 0,45 µ gözenek açıklığına sahip filtre kağıdından süzölmüş ve 105 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kuruyan aktif karbonlar filtre kağıdından ayrılarak daha sonraki analizler için numune saklama kaplarında muhafaza edilmiştir.

6.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

6.3.1. Elementel Analiz

Thermo Scientific Flash 2000 elementel analiz cihazı kullanılarak, 24 saat süreyle kurutulmuş ve öğütölmüş olan hurma çekirdeklerinin elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz ile numunelerin karbon, azot ve hidrojen bileşimleri tayin edilmiş, oksijen ise diğer elementlerin toplamından fark hesaplanarak bulunmuştur.

6.3.2. BET Yüzey Alanı Analizi

Üretilen aktif karbonların toplam yüzey alanı ve mikro-gözenek özelliklerinin belirlenmesi ve sınıflandırılması için en önemli parametrelerden biri olan BET yüzey alanı toplam gözenek hacmi tayini, Micromeritics Tristar II *PLUS* model yüzey alanı tayin cihazında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yüzeyinde ve gözeneklerinde birikmiş olan nem ve diğer gazların uzaklaştırılabilmesi için numunelere vakum ortamında 120 °C'de gaz giderme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra adsorplama işleminin gerçekleştirileceği dewar kabı sıvı azot (77 °K) ile doldurularak %99,999 saflıkta azot adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi boyunca veriler bilgisayara kaydedilerek BET analizi tamamlanmıştır.

6.3.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrum) Analizi

Elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon numuneleri toz haline getirilip 105 °C 'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Daha sonra Thermo Scientific Nicolet S10 FT-IR Spectrometer ile FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.

6.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

Üretilen aktif karbonların yüzey morfolojisi ve gözenek yapısını incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin SEM analizi, iletkenliği artırarak daha net görüntü elde etmek amacıyla altın kaplama ile kaplanarak CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.3.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

XRD analizleri Rigaku Ultima IV X-Ray Kırınım Spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. CÜRUF MİKTARININ ÜRÜN VERİMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin üretim verimleri incelenmiştir. Bu amaçla deneysel çalışmalara başlanmadan önce ve deneyler tamamlandıktan sonra tüm cam malzemeler tartılarak ürün verimleri hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise katı ve sıvı ürün toplamından çıkarılarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışma sonuçlarına göre tespit edilen ürün verimleri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Deneysel sonuçlara göre en yüksek katı ürün verimine %49,5 ile D5-15’te ulaşılmıştır. Bunu %45,8 ve %45,6 ile D4-15 ve D3-15 takip etmiştir. En düşük katı ürün verimine ise %26 ile D9-15’te ulaşılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine %51,8 ile D10-30’da ulaşılmıştır. Bunu %50,5 ve %49,5 ile D9-30 ve D8-30 takip etmiştir. En düşük sıvı ürün verimine ise %31,2 ile D1-15’te ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde cüruf miktarının artmasına bağlı olarak katı ürün veriminin arttığı, sıvı ürün veriminin ise azaldığı görülmektedir. Reaktör içinden ölçülen sıcaklıklara göre 600 Watt mikrodalga gücü ve 30 dk bekletme süresinde en yüksek sıcaklıklara ulaşılmıştır. 450 watt mikrodalga gücü ve 15 dk bekletme sürelerinde ise en düşük sıcaklıklara ulaşılmıştır. Bunun yanında cüruf miktarının artmasının, reaktör içi sıcaklığın düşmesine neden olduğu görülmektedir. Hem 15 dk hem de 30 dk bekletme sürelerinde en düşük sıcaklıklar cüruf miktarının yüksek olduğu reaktörlerde tespit edilmiştir. Bu nedenle cürufun sıcaklık düşürücü etkisi ile katı ürün verimini arttırdığı söylenebilmektedir. Reaktör içi sıcaklığın en yüksek olduğu reaktörlerin ise 600 Watt mikrodalga gücünde çalıştırılan reaktörler olduğu görülmektedir. 600 Watt mikrodalga gücünde de artan cüruf miktarlarının sıcaklık düşürücü etkisi görülmüştür.

Mikrodalga destekli piroliz sisteminde bekletme süresinin artmasının ürün verimi üzerindeki etkisi de değerlendirilmiştir. 450 Watt mikrodalga gücünde reaksiyon süresinin 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarılması katı ürün verimini %13-31 oranında azaltırken sıvı ürün verimini ise %3-27 oranında artırmıştır. 600 Watt mikrodalga gücünde reaksiyon süresinin 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarılması ise katı ürün verimini %1-27 oranında artırırken sıvı ürün verimini %4-22 oranında artırmıştır.

Çizelge 7.1. Katı, sıvı ve gaz ürün verimleri.

	Katı Verimi (%)	Sıvı Verimi (%)	Gaz Verimi (%)	Sıcaklık (°C)
D1-15	40,4	31,2	28,5	572
D2-15	44,0	34,8	21,2	569
D3-15	45,6	33,3	21,1	570
D4-15	45,8	33,2	23,0	564
D5-15	49,5	38,5	12,1	560
D1-30	35,6	43,0	21,5	618
D2-30	37,2	43,5	19,3	610
D3-30	37,2	40,5	22,3	612
D4-30	37,3	40,3	22,4	605
D5-30	37,5	39,9	22,6	594
D6-15	29,9	35,6	34,5	622
D7-15	27,7	38,2	34,1	618
D8-15	27,0	39,4	33,7	612
D9-15	26,0	39,0	35,1	606
D10-15	26,6	40,9	32,5	601
D6-30	30,4	37,1	32,5	667
D7-30	30,1	36,8	33,1	653
D8-30	32,6	49,5	17,9	639
D9-30	34,1	50,5	15,4	642
D10-30	36,7	51,8	11,6	644

7.2. BET YÜZEY ALANI VE MİKROGÖZENEKLİLİK ANALİZ SONUÇLARI

Deneysel çalışmalar sonucunda 450 Watt ve 600 Watt mikrodalga gücünde katı ürün verimi en yüksek olan altı numune seçilerek BET analizleri gerçekleştirilmiştir. BET analizlerinde taşıyıcı gaz olarak N₂ gazı kullanılmış olup, aktif karbonların tek nokta ve çok nokta yüzey alanları ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonların BET analiz sonuçları Çizelge 7.2’de verilmiştir.

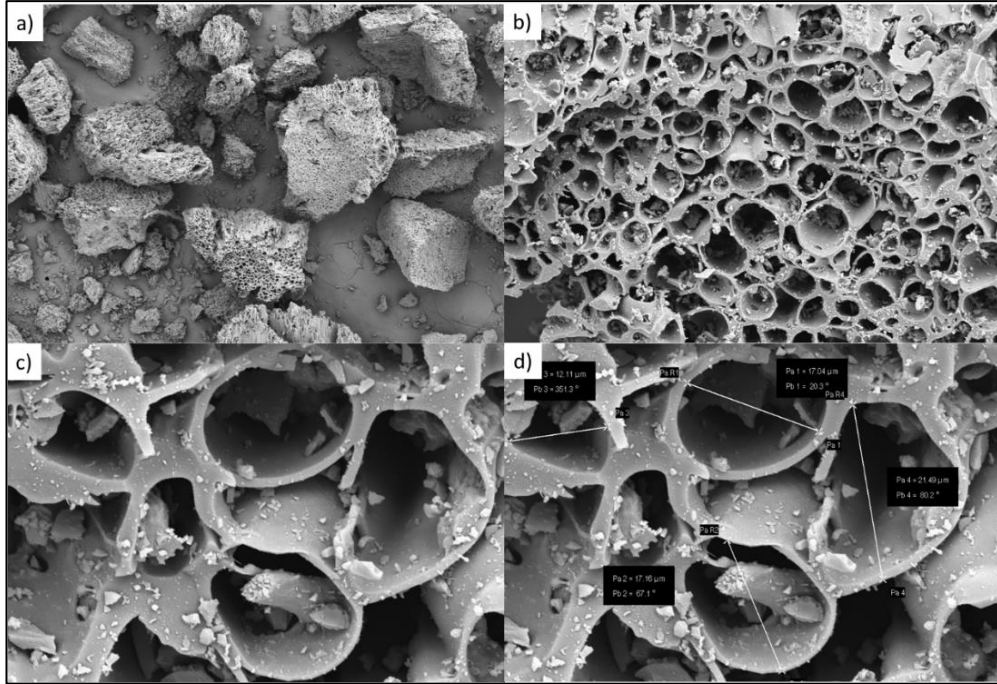
Çizelge 7.2. BET analiz sonuçları.

Numune	Mikrodalga Gücü (Watt)	Cüruf Oranı (%)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
D3-15	450	10	1124,87
D4-15	450	15	1054,93
D5-15	450	20	986,65
D8-30	600	10	827,12
D9-30	600	15	751,59
D10-30	600	20	638,42

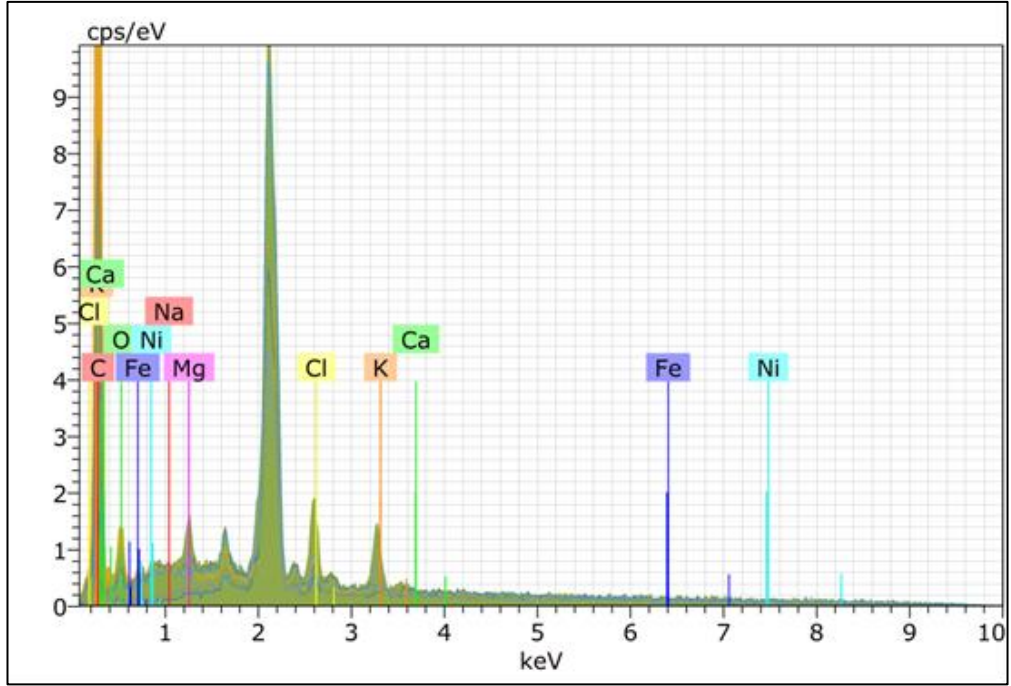
BET analiz sonuçlarına göre 450 Watt mikrodalga gücünde üretilen aktif karbonların daha fazla yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. En yüksek BET yüzey alanına 1124,87 m²/g ile D3-15’te ulaşılmıştır. Bunu 1054,93 m²/g ve 986,65 m²/g ile D4-15 ve D5-15 izlemiştir. 600 Watt mikrodalga gücünde ise daha düşük BET yüzey alanı sonuçlarına ulaşılmıştır. 600 Watt gücünde en yüksek BET yüzey alanına 827,12 m²/g ile D8-30’da ulaşılırken bunu 751,59 m²/g ve 638,42 m²/g ile D9-30 ve D10-30 takip etmiştir. Reaktörlere eklenen cüruf oranına göre BET yüzey alanları değerlendirildiğinde her iki mikrodalga gücünde de artan cüruf oranlarında BET yüzey alanlarının düştüğü tespit edilmiştir.

7.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) ANALİZ SONUÇLARI

Aktivasyonu tamamlanan aktif karbonların yüzey morfolojisini ve kimyasal bileşimlerinde bulunan elementleri incelemek amacıyla SEM+EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1’de en yüksek BET yüzey alanına sahip olan D3-15’e ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.1’den de anlaşılacağı gibi D3-15 oldukça düzenli yapıda gözeneklere sahiptir. Yuvarlak gözenek yapısına sahip olan aktif karbonda gözenekler oldukça homojen bir dağılım göstermiştir. EDX analiz sonuçları incelendiğinde D3-15’in %65,17 oranında karbondan oluştuğu bunun yanında % 21,19 oranında Fe ve %4.71 oranında Cl bulunduğu görülmektedir (Çizelge 7.3). Aktif karbon bünyesinde bulunan Fe’nin cüruf kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Cl’ nin ise aktif karbonun aktifleştirilmesi sırasında kullanılan HCl’nin kalıntısı olduğu düşünülmektedir. Aktif karbonun gözenek çapları incelendiğinde ortalama 16,95 μm gözenek çapına sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.1. D3-15 SEM görüntüsü ve mikrogözenek çapları.

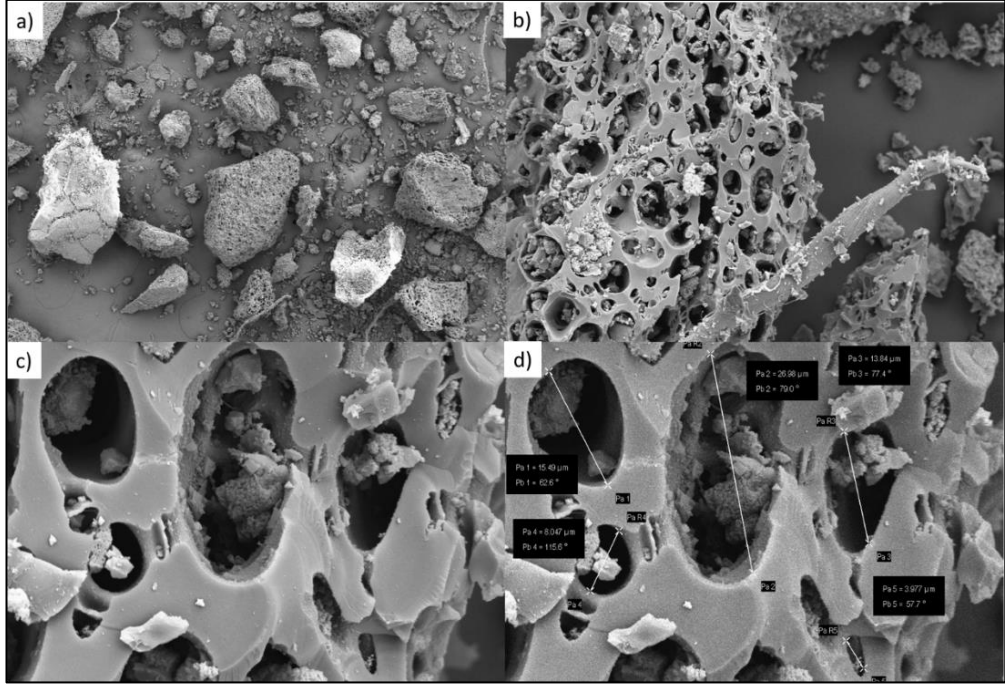


Şekil 7.2. D3-15 EDX analiz grafiği.

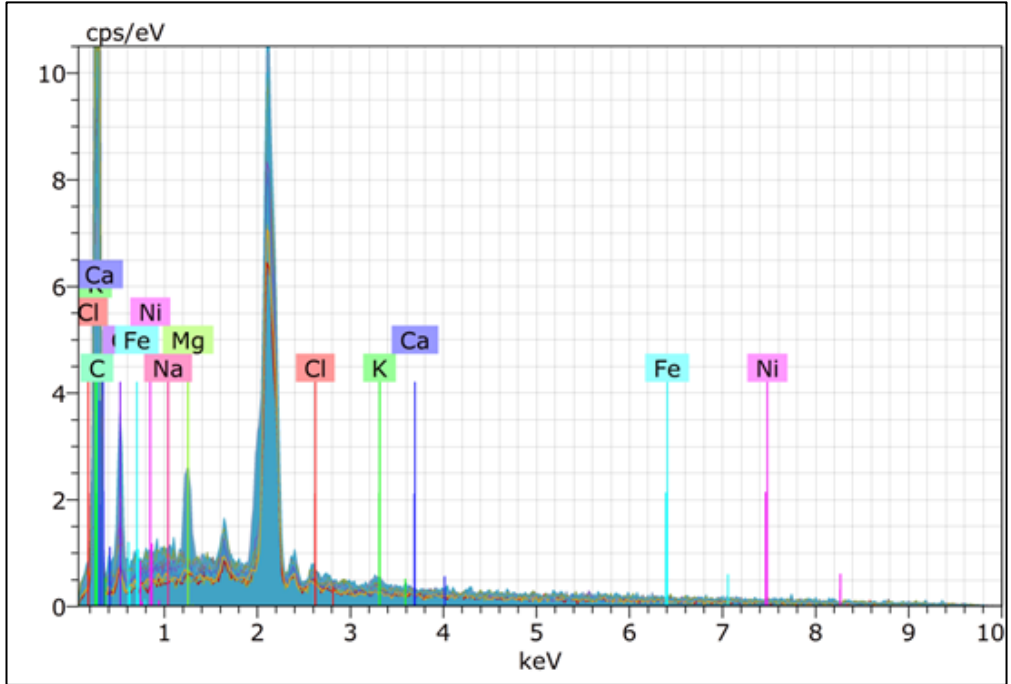
Çizelge 7.3. D3-15 EDX analizi sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	65,17
O	2,06
Na	0,04
Mg	1,01
Cl	4,71
K	5,15
Ca	0,66
Fe	21,19

Şekil 7.3'te D4-15'e ait Sem görüntüsü ve mikro-gözenek çapları verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde oldukça düzgün ve homojen dağılmış olan gözenekler görülebilmektedir. Oval gözenek yapısına sahip olan aktif karbonun EDX analiz sonuçları incelendiğinde yüzde 77,41 oranında karbondan oluştuğu görülmektedir (Çizelge 7.4). Bunun yanında yine cüruf kaynaklı olduğu düşünülen %8,60 oranında Fe bulunmaktadır. Aktif karbonun gözenek çapları incelendiğinde ortalama 13,66 μm gözenek çapına sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.3. D4-15 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.

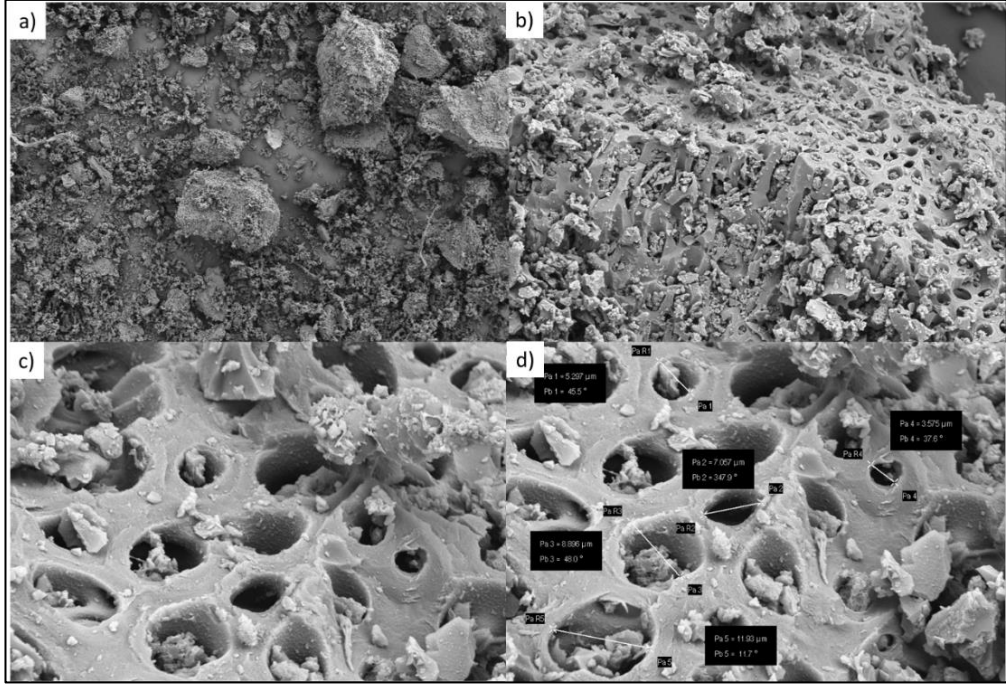


Şekil 7.4. D4-15 EDX analiz grafiği.

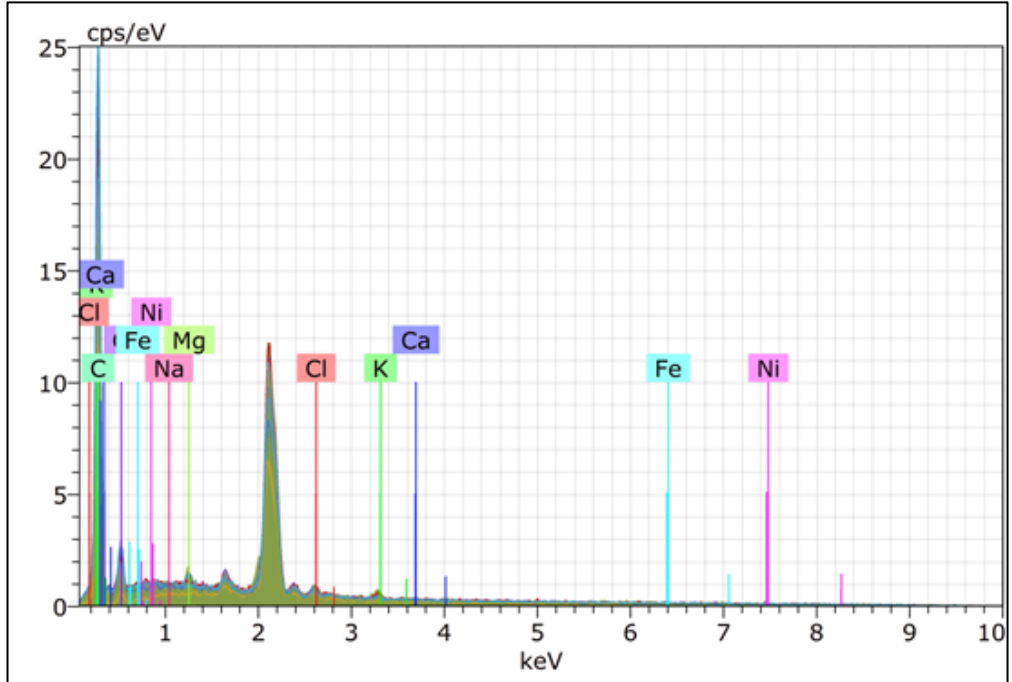
Çizelge 7.4. D4-15 EDX analizi sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	77,41
O	9,97
Na	0,15
Mg	1,03
Cl	1,16
K	1,23
Ca	0,46
Fe	8,60

450 Watt mikrodalga gücünde üretilen aktif karbonlar arasında 3. en yüksek BET yüzey alanına sahip olan D5-15'in SEM görüntüsü Şekil 7.5'te verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde daha küçük gözeneklere sahip ancak homojen dağılım gösteren yuvarlak yapıya sahip gözeneklerin olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi aktif karbon üzerinde ve gözeneklerde irili ufaklı parçacıklar bulunmaktadır. Gözenekler bulunmasına rağmen BET yüzey alanının düşük olmasının bu irili ufaklı parçacıkların gözenekleri doldurmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle artan cüraf oranlarının aktif karbonun gözeneklerinin dolmasına neden olduğu söylenebilmektedir. EDX sonuçları incelendiğinde karbonun %75,59 oranında karbondan oluştuğu bunun yanında %8,66 oranında Fe bulunduğu görülmektedir (Çizelge 7.5).



Şekil 7.5. D5-15 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.

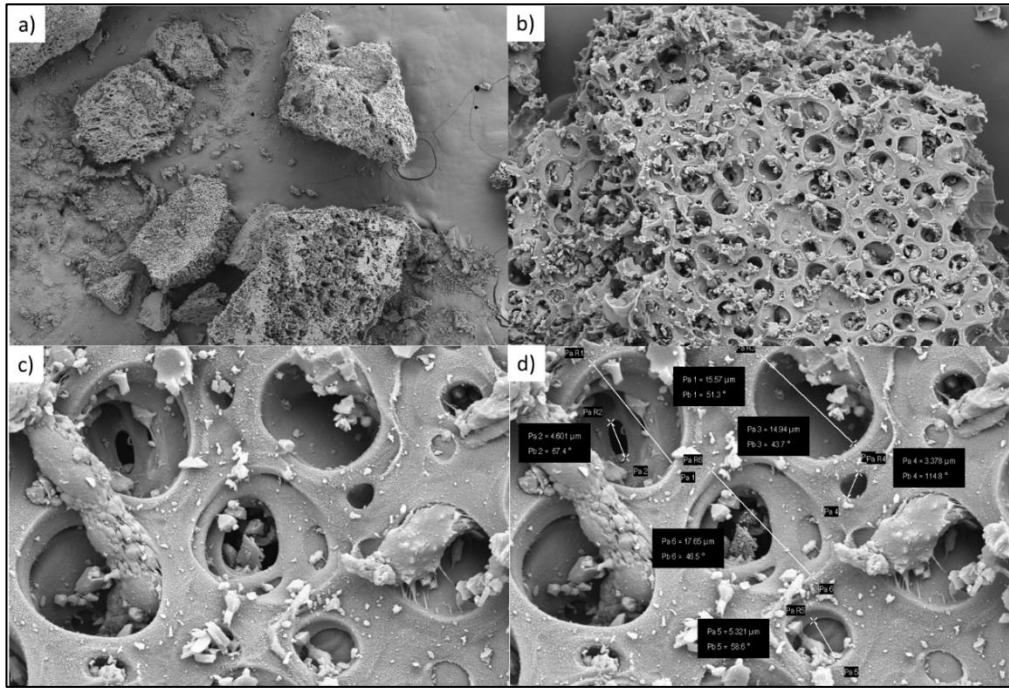


Şekil 7.6. D5-15 EDX analiz grafiği.

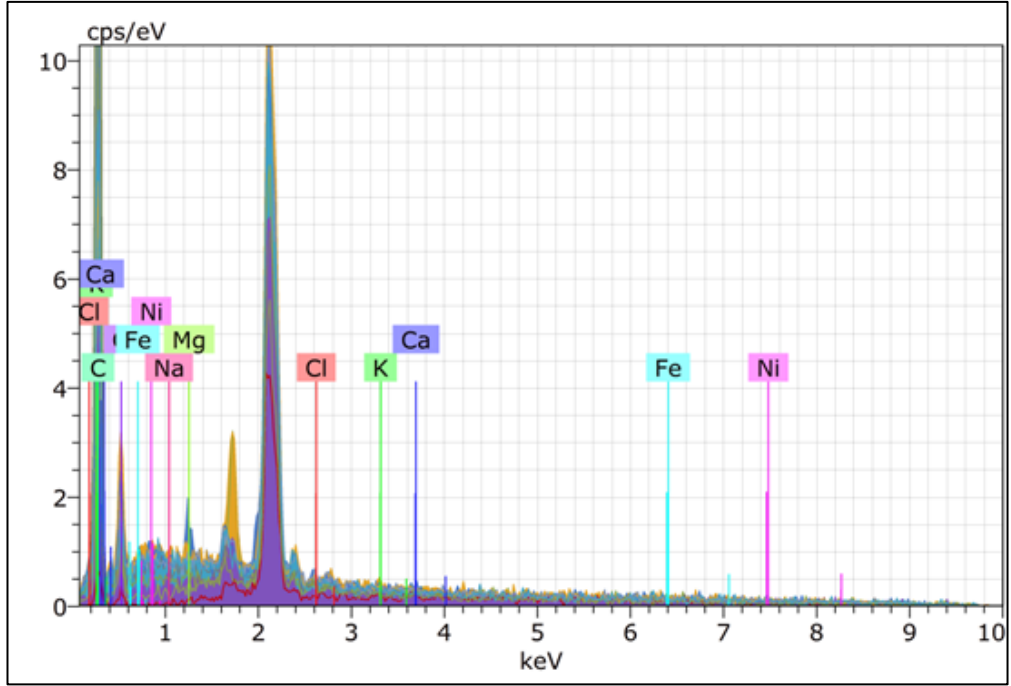
Çizelge 7.5. D5-15 EDX analizi sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	75,59
O	13,90
Na	0,03
Mg	0,25
Cl	0,77
K	0,55
Ca	0,25
Fe	8,66

Şekil 7.7’de D8-30’a ait SEM görüntüleri verilmektedir. D8-30, 600 Watt mikrodalga gücünde gerçekleştirilen denemelerde en yüksek BET yüzey alanına sahip olan aktif karbon olarak tespit edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde oval gözeneklerin homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Gözenek yapıları incelendiğinde gözeneklerin dışarıda daha büyük çapa sahip oldukları ve daha derinlerde gözenek çapının daraldığı görülmektedir. Aktif karbon yüzeyinde irili ufaklı parçacıkların bulunduğu görülmektedir. Aktif karbonun gözenek çapları incelendiğinde ortalama 10,24 µm gözenek çapına sahip olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 7.6’da verilen EDX sonuçlarına göre aktif karbon bileşiminde %63,71 karbon, %15,74 Fe bulunmaktadır.



Şekil 7.7. D8-30 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.

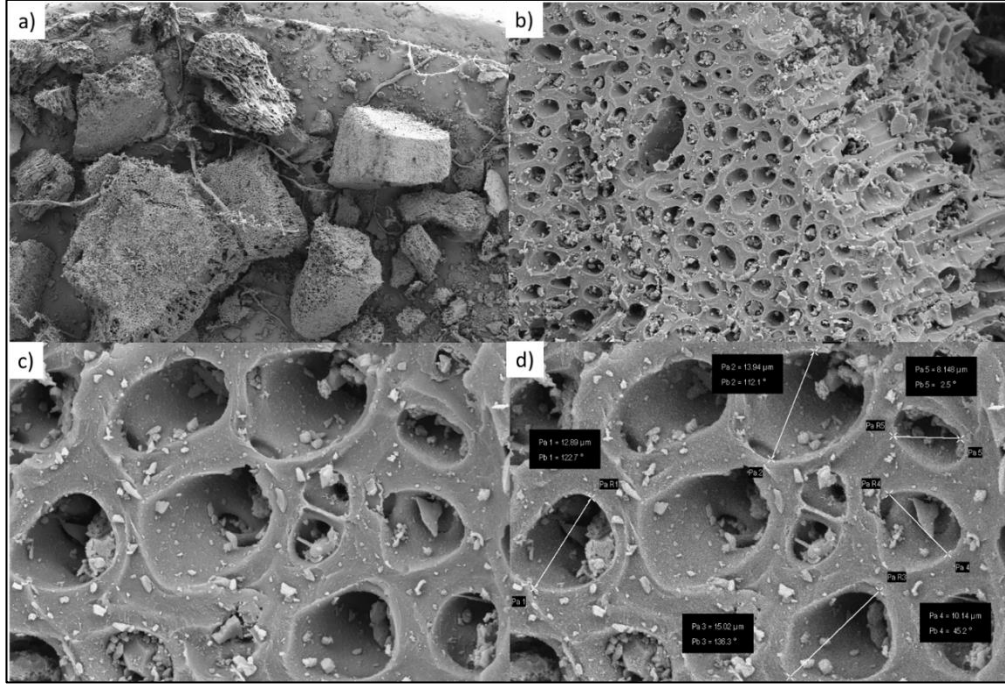


Şekil 7.8. D8-30 EDX analiz grafiği.

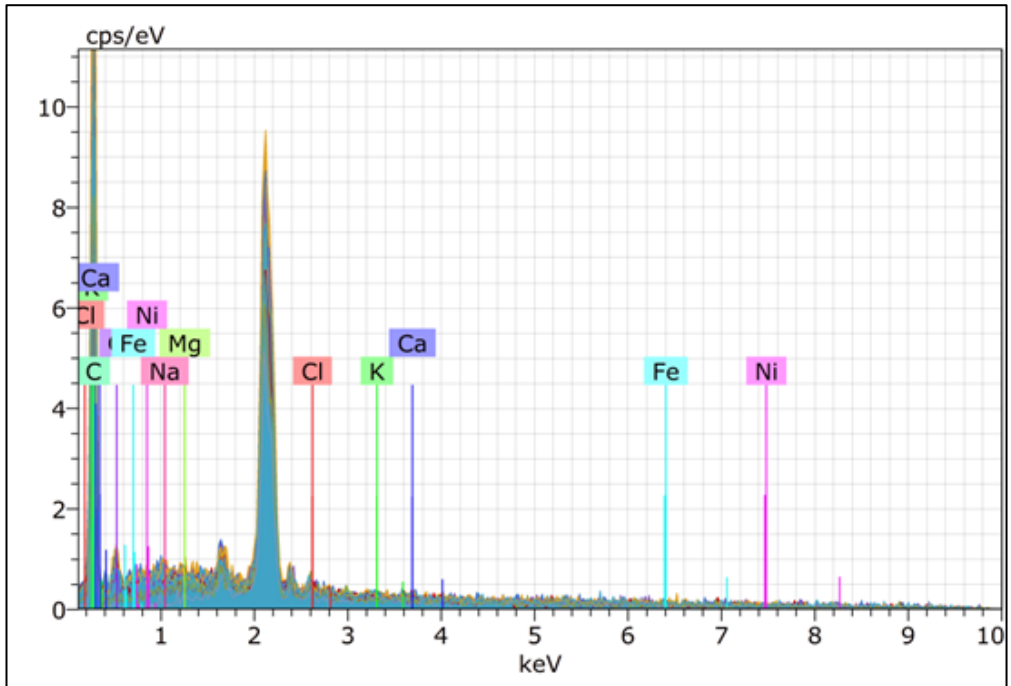
Çizelge 7.6. D8-30 EDX analizi sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	63,71
O	14,42
Na	0,17
Mg	0,83
Cl	0,54
K	1,67
Ca	2,56
Fe	15,74

Şekil 7.9’de D9-30 numaralı aktif karbona ait SEM görüntüleri verilmiştir. Yüze morfolojisi incelendiğinde gözeneklerin oldukça düzgün dağılım gösterdiği ve gözenek derinliğinin oldukça fazla olduğu görülebilmektedir. Yüze yakın bölgelerde gözenek çapları daha geniş iken gözenek derinliğinin artmasına bağlı olarak çapların küçüldüğü SEM görüntülerinden görülebilmektedir. Aktif karbonun gözenek çapları incelendiğinde ortalama 12,02 μm gözenek çapına sahip olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 7.7’de verilen EDX sonuçlarına göre aktif karbon bileşiminde %84,38 karbon, %4,96 Fe bulunmaktadır.



Şekil 7.9. D9-30 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.

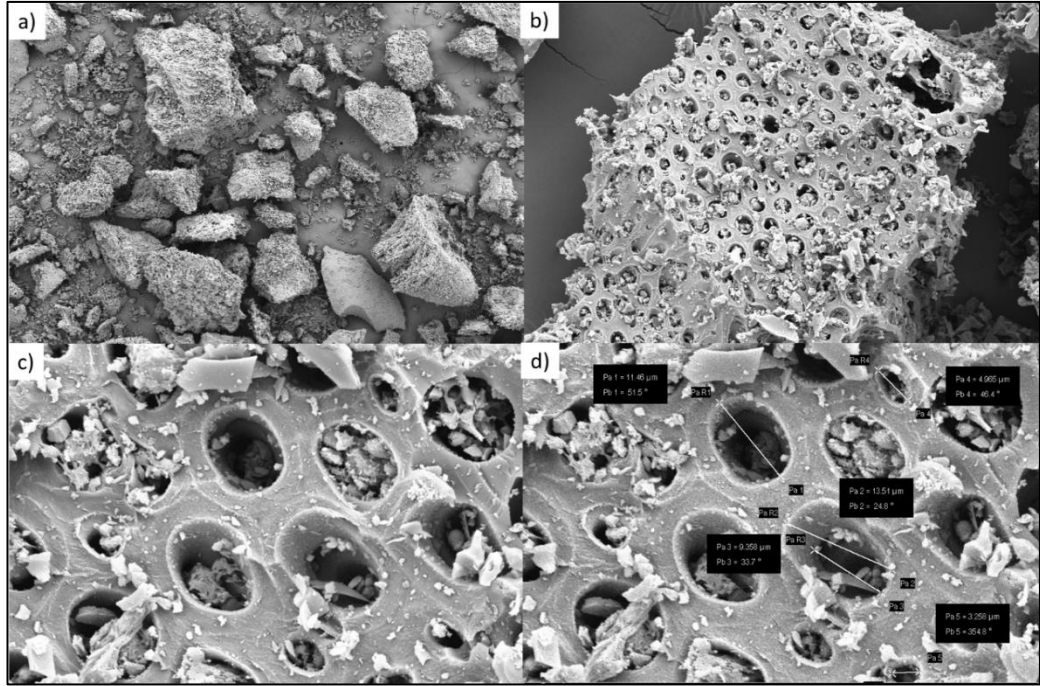


Şekil 7.10. D9-30 EDX analiz grafiği.

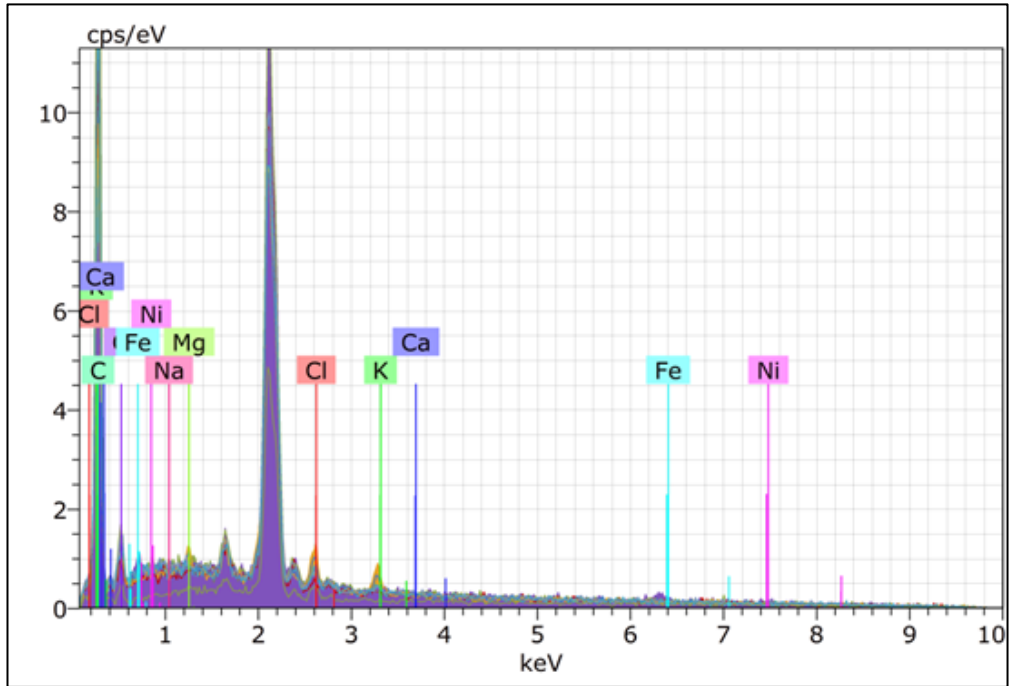
Çizelge 7.7. D9-30 EDX analizi sonuçları.

Element	Atomik Ağırlık (%)
C	84,38
O	5,97
Na	0,21
Mg	0,31
Cl	2,51
K	1,22
Ca	0,43
Fe	4,96

D10-30 numaralı aktif karbona ait SEM görüntüleri Şekil 7.11’de verilmiştir. 600 Watt mikrodalga gücünde üretilen aktif karbonun homojen dağılımlı, yuvarlak yapılı gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Ancak hem aktif karbon yüzeyinde hem de gözenekler üzerinde oldukça fazla miktarda parçacık bulunduğu görülmektedir. D10-30 numaralı aktif karbon 600 Watt mikrodalga gücünde ve seçilen diğer aktif karbon örnekleri arasında en düşük BET yüzey alanına sahip olan aktif karbondur. Gözenekleri dolduran parçacıkların BET yüzey alanını olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. Aktif karbonun gözenek çapları incelendiğinde ortalama 8,51 µm gözenek çapına sahip olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 7.8’de verilen EDX sonuçlarına göre aktif karbon bileşiminde %77,10 karbon, %11,53 Fe bulunmaktadır.



Şekil 7.11. D10-30 SEM görüntüsü ve gözenek çapları.



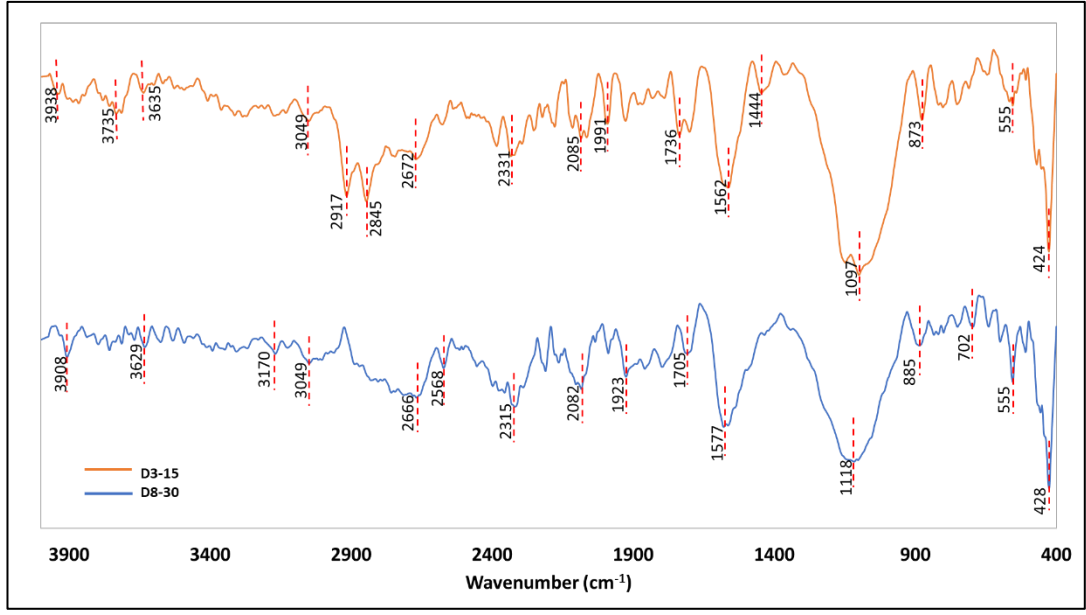
Şekil 7.12. D10-30 EDX analiz grafiği.

Çizelge 7.8. D10-30 EDX analizi sonuçları.

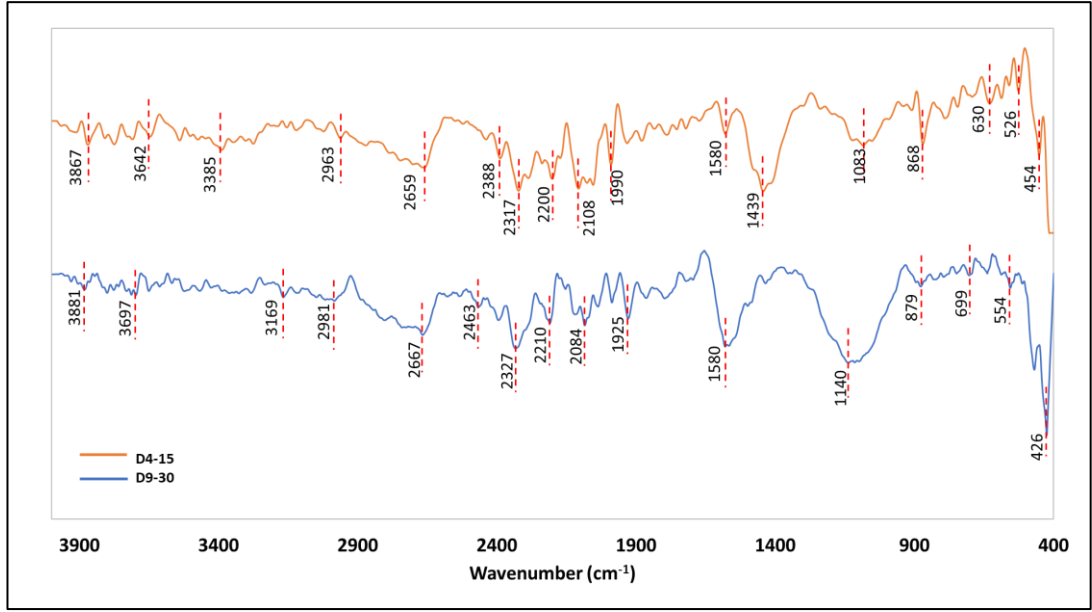
Element	Atomik Ağırlık (%)
C	77,10
O	7,78
Na	0,08
Mg	0,62
Cl	1,61
K	1,11
Ca	0,18
Fe	11,53

7.4. FOURİER-TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) ANALİZ SONUÇLARI

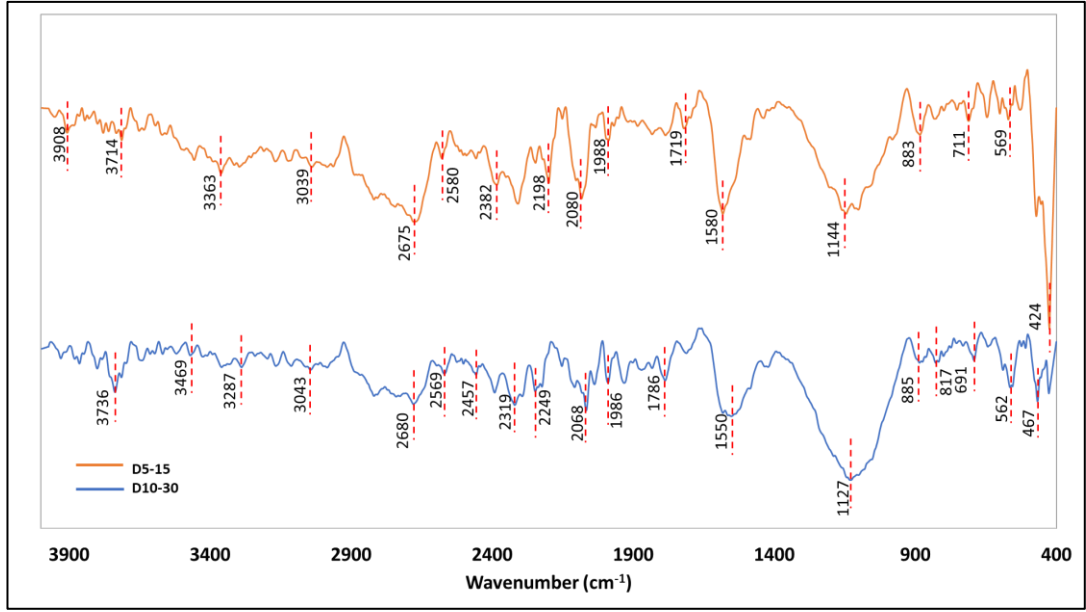
450 Watt ve 600 Watt mikrodalga güçlerinde en yüksek katı verimine sahip olan üçer numune seçilerek 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizi ile aktif karbonların yüzeyine bağlanmış olan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Şekil 7.13 - 7.15'te FT-IR analiz sonuçları, 450 Watt ve 600 Watt olarak karşılaştırmalı şekilde verilmiştir. Bütün numunelerin FT-IR sonuçları karşılaştırıldığında benzer dalga boylarında benzer pikler verdiği görülmektedir. FT-IR sonuçlarına göre en yoğun piklerin 3000 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} dalga boylarında olduğu görülmektedir. Malzemenin gözenekli yapısında veya katmanlar arasında sıkışıp kalmış olan su molekülleri nedeniyle 3000-3600 cm^{-1} dalga boylarında hidroksil (O-H) gerilme titreşimi oluşmaktadır. 2900-2800 cm^{-1} dalga boylarında tüm organik bileşiklerde gözlenen C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Aktif karbon, 2000-2300 cm^{-1} dalga boylarında bir ester -CO grubuna sahiptir. 1700 cm^{-1} dalga boylarındaki bant, karbonil/karboksil gruplarının bulunduğu göstermektedir. 1500 cm^{-1} civarındaki titreşimler genellikle aktif karbonlu malzemelerde bulunan aromatik halka bileşimlerini göstermektedir. 1100 cm^{-1} 1150 cm^{-1} aralığındaki bant alkoller, fenoller veya ester gruplarındaki CO titreşimlerine karşılık gelmektedir. 700-800 cm^{-1} bandındaki titreşimler alifatik klorlu bileşik (C-Cl) titreşimleridir.



Şekil 7.13. D3-15 ve D8-30 FT-IR analiz sonuçları.



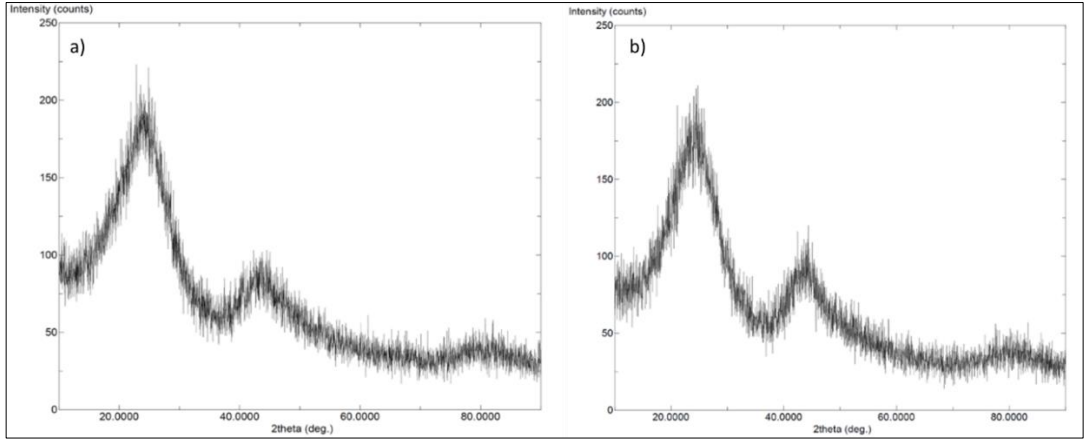
Şekil 7.14. D4-15 ve D9-30 FT-IR analiz sonuçları.



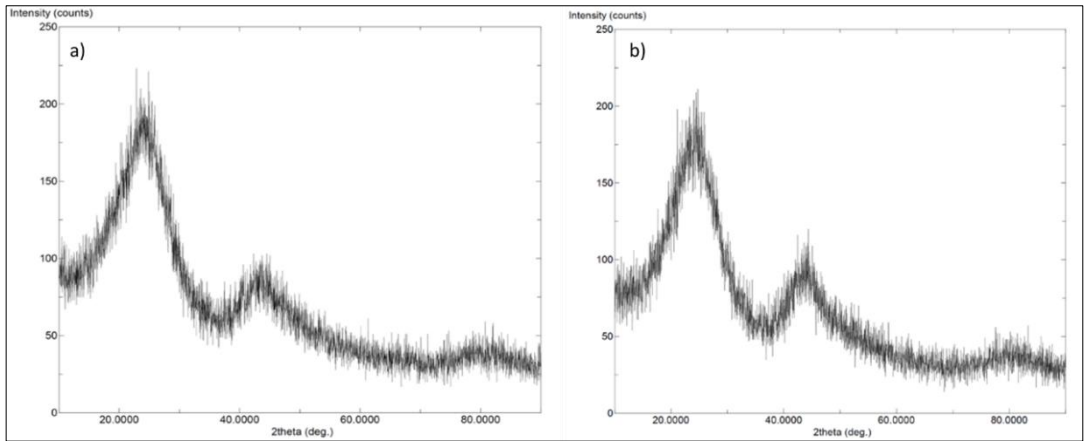
Şekil 7.15. D5-15 ve D10-30 FT-IR analiz sonuçları.

7.5. X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI

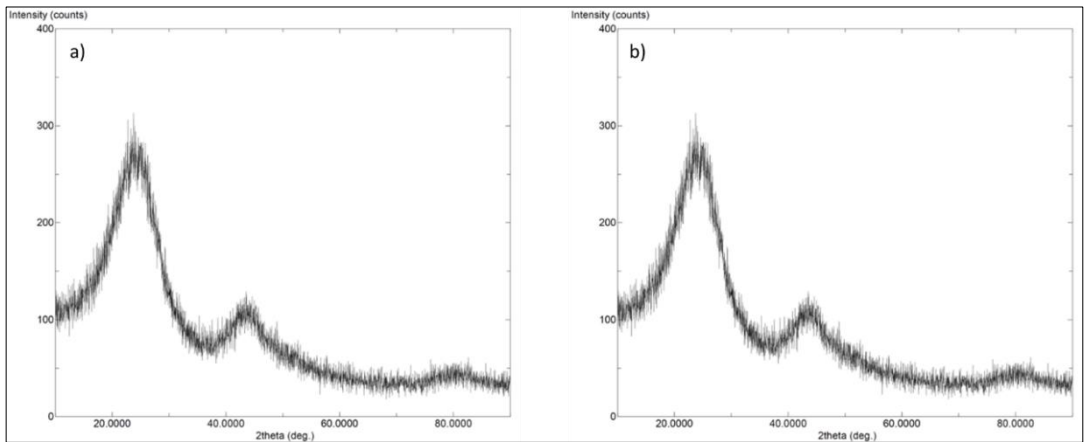
Farklı mikrodalga güçleri ve farklı cüruflarında üretilen aktif karbonların XRD analiz sonuçları Şekil 7.16-7.18’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde üretilen bütün aktif karbonlarda benzer sonuçlar elde edildiği görülebilmektedir. Bütün aktif karbonların spektrumlarında sırasıyla (0 0 2) ve (1 0 0) kırınımına karşılık gelen $2\theta = 23^\circ$ ve 43° civarında iki geniş kırınım pik noktası bulunmaktadır. Bu pikler grafit yapısındaki malzemelerde ortaya çıkan genel tipik piklerdir [80]. Bu pikler aktif karbon bileşimindeki karbon halkaları tarafından düzensiz bir şekilde dağılmış olan ve adsorpsiyon için gerekli olan amorf yapının ortaya çıktığını göstermektedir. Bu gözlem elde edilen karbonların tamamen düzensiz yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Bu düzensizliğin temel nedenleri, karbon yapıdaki istifleme hataları, bitişik katmanlardaki kaymalar, katman yapısında bulunamayan ve yapıya dahil olamayan karbonlar ve katmanlar arasındaki gerilmeler söylenebilmektedir [81].



Şekil 7.16. a) D3-15 ve b) D8-30 XRD analiz sonuçları.



Şekil 7.17. a) D4-15 ve b) D9-30 XRD analiz sonuçları.



Şekil 7.18. a) D5-15 ve b) D10-30 XRD analiz sonuçları.

BÖLÜM 8

SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada hurma çekirdeklerinin mikrodalga destekli pirolizi sırasında katalizör olarak yüksek fırın cürufu kullanılarak pirolizi gerçekleştirilmiştir. Farklı mikrodalga güçlerinde ve farklı katalizör dozlarında gerçekleştirilen çalışmada cüruf eklenmesinin aktif karbon üretimindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla hurma çekirdeklerine ağırlıkça %0-10-15-20 oranlarında yüksek fırın cürufu eklenmiş ve 450 ve 600 Watt mikrodalga güçlerinde aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaktörler 15 ve 30 dakikalık bekletme sürelerinde çalıştırılarak bekletme süresinin aktif karbon üretimi üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, SEM, FT-IR ve XRD analizleri gerçekleştirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Yüksek fırın cürufunun katalizör olarak mikrodalga destekli piroliz sistemine eklenmesinin piroliz sisteminde sıcaklık düşürücü etkisi olduğu ve katı ürün verimini arttırdığı görülmüştür.
2. En yüksek katı ürün verimi %49,5 ile 450 Watt mikrodalga gücünde, D5-15 nolu numunede elde edilmiştir.
3. Mikrodalga destekli piroliz sisteminde ısınma işleminin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi nedeniyle aktif karbon üretiminde, reaktör içerisindeki malzemenin daha uzun süreler bekletilmesinin katı ürün verimini çok fazla etkilemediği tespit edilmiştir.
4. En yüksek BET yüzey alanına 1124,87 m²/g ile 450 watt mikrodalga gücünde ve 15 dakika bekletme süresinde D3-15 nolu numunede elde edilmiştir.
5. SEM analiz sonuçlarına göre cüruf katalizörlüğünde hurma çekirdeklerinin mikrodalga destekli pirolizi sonucunda oldukça yüksek ve düzenli gözenekliliğe sahip aktif karbonların üretildiği tespit edilmiştir.
6. FT-IR sonuçlarına göre, cüruf katalizörlüğünde üretilen aktif karbonların farklı fonksiyonel grupları bünyesinde barındırdığı görülmüştür.

7. XRD sonuçlarına göre ise üretilen tüm aktif karbonların, yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gerekliliği olan amorf yapıya sahip oldukları görölmüşür.

KAYNAKLAR

1. Ersalan,Ü., "Farklı Türden Atıkların Pirolizi Sonucu Elde Edilen Pirolitik Yağın Yanma Veriminin ve Emisyon Değerlerinin İncelenmesi", Yüksek lisans Tezi, **Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**, Karabük (2021).
2. Ahmed, Muthanna J. "Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption." **Journal of Environmental Chemical Engineering** 4.1: 89-99. (2016).
3. D. Beneroso, T. Monti, E.T. Kostas, J. Robinson "Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production" scalable processing concepts **Chem. Eng. J.**, 316 (2017), pp. 481-498
4. Shayma Thyab Gddoa Al-Sahlany , Wafaa H. Khassaf , Alaa Kareem Niamah , Alaa Jabbar Abd Al-Manhel "Date juice addition to bio-yogurt: The effects on physicochemical and microbiological properties during storage, as well as blood parameters in vivo". **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences** Volume 22, pp 71-77, (2023).
5. F. Mushtaq, T.A.T. Abdullah, R. Mat, F.N. Ani "Optimization and characterization of bio-oil produced by microwave assisted pyrolysis of oil palm shell waste biomass with microwave absorber Bioresour". **Technol.**, 190, pp. 442-450, (2015).
6. Yansheng Huang, Daniel Takyi Sekyere, Jinhong Zhang, Yuanyu Tian . "Fast pyrolysis behaviors of biomass with high contents of ash and nitrogen using TG-FTIR and Py-GC/MS." **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 170, (2023).
7. Şimşek, Yunus Emre. "C3 enerji bitkisi olan enginar (cynara cardunculus L.) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi." **Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, (2006).
8. Mohan, Dinesh, Charles U. Pittman Jr, and Philip H. Steele. "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review." **Energy & fuels** 20.3: 848-889 (2006).
9. Öztürk, İ. Z., "Katı atık yönetimi ve AB uyumlu uygulamaları." **İSTAÇ Yayınları**, İstanbul (2010).
10. Williams, Paul T., and Ranbir Bagri. "Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis." **International Journal of Energy Research** 28.1: 31-44 (2004).

11. Becidan, M. İ., “Experimental studies on municipal solid waste and biomass pyrolysis.” *Norwegian University, Science and Technology Faculty of Engineering*, Norveç, (2007).
12. A. V. Bridgwater, “Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1, pp. 3–22, (1999).
13. Yaman, S. E., “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks.” *Energy conversion and management* 45.5 : 651-671 (2004).
14. Doğan, S. S., “Kamışın (Phragmites Australis) Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon, (2017).
15. Kutlu, N. A., “Göynük Bitümlü Şistin Polipropilen ve Katalizör Varlığında Pirolyzi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2010).
16. Basu, P. R., “Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory”. *Academic press*, (2010).
17. T. J. Appleton, R. I. Colder, S. W. Kingman, I. S. Lowndes, and A. G. Read, “Microwave technology for energy-efficient processing of waste,” *Appl. Energy*, vol. 81, no. 1, pp. 85–113, (2005).
18. Gonzalez, Juan F., Ramiro, A., Carmen, M., “Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions.” *Industrial & engineering chemistry research* 44.9: 3003-3012 (2005).
19. Li, Jianfen, Yan, R., Xiao, B., Wang, X. "Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor." *Energy & fuels* 21.4: 2398-2407 (2007).
20. Altın, Murat Atilla Koç, Hamit Solmaz, Emre Yılmaz. “Türkiye’de Otomobillerden Kaynaklanan Lastik Atık Miktarının İncelenmesi.” *Politeknik Dergisi* 16.2: 51-56 (2013).
21. Kambo, H. S., and Dutta. A.N.,” A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45: 359-378 (2015).
22. Brown, Tristan R., Mark M. Wright, and Robert C. Brown. "Estimating profitability of two biochar production scenarios: slow pyrolysis vs fast pyrolysis." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 5.1: 54-68 (2011).
23. Erşahan, H.Ü., “Beypazarı linyitlerinin çabuk (flash) pirolizi”. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (1988).

24. Üçgül, İ.B., and Akgül, G.Ö., "Biyokütle teknolojisi." *Yekarum* 1.1 (2010).
25. Barışçı, S.İ., "Tekstil atıklarından piroliz yöntemi ile enerji elde edilmesi". Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze, (2011).
26. Akgül, G.Ö., "Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları." *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi* 5.4: 485-499 (2017).
27. T.J. Appleton, R.I. Colder, S.W. Kingman, I.S. Lowndes, A.G. Read. "Microwave technology for energy-efficient processing of waste" *Applied energy* 81.1: 85-113 (2005).
28. Jones, Dafydd A., T.P. Lelyveld, S.D. Mavrofidis, S.W. Kingman, N.J. Miles. "Microwave heating applications in environmental engineering—a review." *Resources, conservation and recycling* 34.2: 75-90 (2002).
29. Aysu, T.E., and M. Küçük, M.A., "Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products." *Energy* 64: 1002-1025 (2014).
30. Adams, Roy M., ed. "Boron, metallo-boron compounds and boranes". New York: *Interscience Publishers*, (1964).
31. Datta, Ashim K., and Ramaswamy C. Anantheswaran. "Handbook of microwave technology for food application". *CRC Press*, (2001).
32. Büyükkoyuncu, D.M., "Mikrodalganın hacim içerisinde dağılımının sıcaklık profiline etkisinin incelenmesi". Yüksek lisans tezi. *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2012).
33. J.A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez. "Microwave heating processes involving carbon materials." *Fuel Processing Technology* 91.1: 1-8 (2010).
34. Lam, Su Shiung, and Howard A. Chase. "A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis." *Energies* 5.10: 4209-4232 (2012).
35. Klepfer, James S., Honeycut, T.R., Sharivker, V.İ., Tairova, G.U., "Process and reactor for microwave cracking of plastic materials." *U.S. Patent* No. 6,184,427. (2001).
36. Abubakar, Zubairu, Arshad Adam Salema, and Farid Nasir Ani. "A new technique to pyrolyse biomass in a microwave system: effect of stirrer speed." *Bioresource technology* 128: 578-585 (2013).
37. Rex, Prathiba, Immanuel Palies Masilamani, and Lima Rose Miranda. "Microwave pyrolysis of polystyrene and polypropylene mixtures using different activated carbon from biomass." *Journal of the Energy Institute* 93.5: 1819-1832 (2020).

38. Beneroso, D., D. Beneroso, J.M. Bermúdez, A. Arenillas, J.A. Menéndez. "Microwave pyrolysis of microalgae for high syngas production." *Bioresource Technology* 144: 240-246 (2013).
39. Azizi, Kolsoom, Mostafa Keshavarz Moraveji, and Hamed Abedini Najafabadi. "A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82: 3046-3059 (2018).
40. Nan Wang, Arash Tahmasebi, Jianglong Yu , Jing Xu, Feng Huang, Alisa Mamaeva . "A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass." *Bioresource technology* 190: 89-96 (2015).
41. Motasemi, F., and Muhammad T. Afzal. "A review on the microwave-assisted pyrolysis technique." *Renewable and sustainable energy reviews* 28: 317-330 (2013).
42. S. Mutsengerere , C.H. Chihobo , D. Musadamba, I. Nhapi . "A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 104: 328-336 (2019).
43. Ferrera-Lorenzo, Nuria, et al. "Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. Prospects for bio-fuel production." *Bioresource technology* 151: 199-206 (2014).
44. Tanglei Sun, Zaifeng Li , Zhiping Zhang, Zhiwei Wang, Shuhua Yang, Yantao Yang, Xin Wang, Shijie Liu , Tingzhou Lei. "Fast corn stalk pyrolysis and the influence of catalysts on product distribution." *Bioresource technology* 301: 122739 (2020).
45. A. V. Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1, pp. 3–22, (1999).
46. Rafael Luque, J. Angel Menéndez, Ana Arenillas, Jaume Cot. "Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward." *Energy & Environmental Science* 5.2: 5481-5488 (2012).
47. Haroon Arshad, Shaharin A Sulaiman, Zahid Hussain, Yasin Naz and Firdaus Basrawi. "Microwave assisted pyrolysis of plastic waste for production of fuels: a review." *MATEC Web of conferences*. Vol. 131. EDP Sciences, (2017).
48. Anju Singh, Anamika Kushwaha , Suparna Sen, Shivani Goswami , Shakti Katiyar , Anil Kumar, Siddhartha Narayan Borah , Lalit Goswami , Chaudhery Mustansar Hussain. "Recent advancement in microwave-assisted pyrolysis for biooil production." *Waste-to-energy approaches towards zero waste*. Elsevier, 197-219 (2022).

49. Peter Shuttleworth , Vitaliy Budarin , Mark Gronnow , James H. Clark, Rafael Luque . "Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward?." *Energy & Environmental Science* 5.2: 5481-5488 (2012).
50. Bart, J. C. J. "Polymer/additive analysis by flash pyrolysis techniques." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58 (2001): 3-28.
51. Taşar, Şeyda, K. Fatih, and Özer Ahmet. "A study on the pyrolysis of peanut shells at different isothermal conditions and determination of the kinetic parameters." *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 21.7: 306-313 (2015).
52. Diebold, James P., and Stefan Czernik. "Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage." *Energy & fuels* 11.5 (1997): 1081-1091 (2015).
53. Ziwei Ye, Fan Yang, Weixiong Lin, Shoupeng Li , Shuiyu Sun. "Improvement of pyrolysis oil obtained from co-pyrolysis of WPCBs and compound additive during two stage pyrolysis." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 135: 415-421 (2018).
54. Je-Lueng Shie , Jyh-Ping Lin, Ching-Yuan Chang, Shin-Min Shih , Duu-Jong Lee, Chao-Hsiung Wu . "Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71.2: 695-707 (2004).
55. Petr Pánek , Bruno Kostura , Iveta Čepeláková , Ivan Koutník , Tomáš Tomšej . "Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 108: 274-283 (2014).
56. Yuqin Liu · Xiaodong Li , Wenwen Zhang, Fujun Ma, Qian Zhang, Qingbao Gu . "Pyrolysis of heavy hydrocarbons in weathered petroleum-contaminated soil enhanced with inexpensive additives at low temperatures", *Journal of Cleaner Production* 302: 127017 (2021).
57. Ceyda Güneç., Çennet. Teker., Zeynep ,Kobak., Fatih, yılmaz.,Nuriye Perendeçi., "eaerobik Parçalanma Prosesinin Zenginleştirilmesinde Katkı Maddesi Olarak Biyoçar", *JENAS Journal of Environmental and Natural Studies* 5.1: 1-27 (2023).
58. Ming-qiang Chen, Jun Wang, Ming-xu Zhang, Ming-gong Chen, Xi-feng Zhu, Fan-fei Min , Zhi-cheng Tan. "Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82.1: 145-150 (2008).
59. Topçu, İlker Bekir, and Cenk Karakurt. "Uçucu kül ve yüksek fırın cürufunun çimento üretiminde katkı olarak kullanımı. 7." *Ulusal Beton Kongresi*: 395-404 (2007).

60. Kanmaz, G.Ü., “Biyokütlenin katalitik pirolizi”. Yüksek Lisans Tezi. *Anadolu University* (Turkey), (2012).
61. Topçu, İker Bekir, Cenk Kara Kurt., “Uçucu kül ve yüksek fırın cürufunun çimento üretiminde katkı olarak kullanımı” *Ulusal Beton Kongresi*:395-404 (2007).
62. Reuter, M., Yanping Xiao, and U. Boin. “Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes.” *VII International conference on molten slags fluxes and salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy*. (2004).
63. Kaya, Gülay, and Servet Turan. “Yüksek fırın cürufunun seramik sektöründe katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi”, (2004).
64. Dietz, S. "Zero Waste Initiatives a Boon for the Scrap Metal Industry, Thermo Fisher Scientific." (2014).
65. Öcal, Yasin. “Demir çelik sektöründe atık yönetimi.” *Uzmanlık Tezi, Yayın 2911* (2014).
66. TTGV. Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı Raporu Şubat 2012, Demir-Çelik Sektörü Atıklarının Ekonomiye Kazandırılması. 2012.
67. Ünal, O., and K. Güçlüer. "Gazbeton Üretiminde Yüksek Fırın Cürufu Kullanılabilirliğinin Araştırılması." *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Özel Sayı 21* (2016) 8: 221 (2016).
68. Kanmaz, G.Ü., “Biyokütlenin katalitik pirolizi”. Yüksek Lisans Tezi. *Anadolu University* (Turkey), (2012).
69. Öcal, Yasin. “Demir çelik sektöründe atık yönetimi.” *Uzmanlık Tezi, Yayın 2911* (2014).
70. Baycık, S.E., “Granüle Yüksek Fırın Cüruflarının Karo Sektöründe Kullanılabilirliğinin Araştırılması”. Yüksek lisans tezi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2003).
71. Feiqiang Guo, Qixia Qiao, Songbo Mao, Jiaming Bai, Kaiming Dong, Rui Shu, Liya Xu, Haixiao Wei, Lin Qian, Yunpu Wang. “A comprehensive study on the pyrolysis behavior of pine sawdust catalyzed by different metal ions under conventional and microwave heating conditions” *Energy* 272, 127115, China (2023).
72. Shuqin Liu , Kaiyong Tuo, Liping Wang, Gang Chen, Weiping Ma , Manyi Fang “Microwave-assisted metal-catalyzed pyrolysis of low-rank coal Promising option towards obtaining high-quality products” *Energy* 143, P 696-703 (2018).

73. Yu-Fong Huang , 2018 ‘Effects of particle size, pretreatment, and catalysis on microwave pyrolysis of corn stover’ Volume 143, 15 January 2018, Pages 696-703
74. Rui Ma , Shichang Sun , Haihong Geng , Lin Fang , , Peixin Zhang , Xianghua Zhang “Study on the characteristics of microwave pyrolysis of high-ash sludge, including the products, yields, and energy recovery efficiencies” *Energy* 144, p 515-525, (2018).
75. Wenliang Wang. Wenliang Wang a, Yujie Shi a, Yong Cui b, Xinpeng Li a “Catalytic fast pyrolysis of cellulose for increasing contents of furans and aromatics in biofuel production” *Journal of analytical and applied pyrolysis* 131, pp 93-100. (2018).
76. Xinlai Wei vd,2014 Xinlai Wei a b,Zhi Wang b,Yang Wu bir,Zhimin Yu a c,Jie Jin bir,Ke Wu “Fast pyrolysis of cellulose with solid acid catalysts for levoglucosenone” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107, Sayfa 150-154.(2014).
77. V. Gargiulo “Influence of possible interactions between biomass organic components and alkali metal ions on steam assisted pyrolysis” *a case study on Arundo donax*. (2015).
78. Xuesong Zhang, Hanwu Lei, Lei Zhu, Xiaolu Zhu, Moriko Qian, Gayatri Yadavalli, Joan Wu, Shulin Chen “Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics” *Bioresource technology* 220, 233-238, (2016).
79. Rubia Idris,2019 Dizel benzeri yakıt üretimi için karbonlu duyarlı atık kamyon lastiklerinin mikrodalga kaynaklı pirolizi.
80. Girgis, B. S., Temerk, Y. M., Gadelrab, M. M., & Abdullah, I. D. (2007). “X-ray diffraction patterns of activated carbons prepared under various conditions”. *Carbon letters*, 8(2), 95-100.
81. Babu, V. S., & Seehra, M. S. (1996). “Modeling of disorder and X-ray diffraction in coal-based graphitic carbons”. *Carbon*, 34(10), 1259-12

ÖZGEÇMİŞ

Işıl PARMAKSIZ, ilk, orta ve lise öğrenimini Bağdat'a tamamladı. 1998 Al-Mustansırıye Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2003 yılında mezun oldu. 2021 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başlamıştır.