



**ATIK KAĞIT BARDAKLARDAN MİKRODALGA
DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİ İLE AKTİF
KARBON ÜRETİMİ**

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

Ayşenur GÜNAYDIN

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Rahman ÇALHAN**

**ATIK KAĞIT BARDAKLARDAN MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ
YÖNTEMİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

Ayşenur GÜNAYDIN

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Rahman ÇALHAN**

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

**KARABÜK
Haziran 2024**

Ayşenur GÜNEYDİN tarafından hazırlanan “ATIK KAĞIT BARDAKLARDAN MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. 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. 07/06/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Ertuğrul ERDOĞMUŞ (BARÜ)

Üye : Prof. Dr. Sakine UGURLU KARAAĞAÇ (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Rahman ÇALHAN (KBÜ)

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.”

Ayşenur GÜNAYDIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK KAĞIT BARDAKLARDAN MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ YÖNTEMİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Ayşenur GÜNAYDIN

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Rahman ÇALHAN

Haziran 2024, 56 sayfa

Aktif karbon (AK), esnek doğası ve farmasötikler, gıda üretimi, atıksu arıtma, enerji depolama cihazları ve hava kirliliği, gaz depolama, tıbbi atıksu arıtma, metal ekstraksiyonu, kafeinsizleştirme gibi birçok endüstride katalizör ve adsorban olarak yaygın kullanımı nedeniyle çok amaçlı bir malzemedir. Kömür gibi karbon içeren hammaddelerin hafif inorganik kalıntı ile yüksek karbon içerikli AK'a dönüştürülmesi oldukça basit bir işlemler olarak kabul edilmektedir. Bir öncü maddenin kullanımı, maliyeti, saflığı ve elverişliliği tarafından büyük ölçüde etkilenmektedir. Ayrıca, uygulamanın hedefi de göz önünde bulundurulmaktadır. Çoğu ticari AK, kömür ve bambu, ahşap ve hindistancevizi atığı gibi birkaç pahalı, yenilenebilir olmayan yüksek değerli agroforesteri malzemenin yapılmaktadır. Bu nedenle, uygun ve yenilenebilir alternatiflerin geliştirilmesi hayati öneme sahiptir. Aktif karbon üretmek için kullanılan yöntemler arasında mikrodalga piroliz yöntemi yer almaktadır. Mikrodalga piroliz yöntemi geleneksel piroliz yöntemine alternatif olarak geliştirilen bir yöntem

olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem sayesinde hammadde üzerinde homojen ısıtım sağlanmak ve işlem süresinin kısa olması mikrodalga destekli piroliz yöntemini daha cazip bir yöntem olarak bize sunmaktadır. Bu çalışmanın amacı atık kağıt bardaklar kullanılarak yüksek gözenek boyutuna sahip aktif karbon üretmek ve üretilen bu aktif karbonun karakteristik özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaç için üretilen aktif karbona fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemi uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada; birçok işletme ve üniversitelerde sıklıkla kullanılan atık kağıt bardakların mikrodalga destekli pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda bir mikrodalga destekli piroliz düzeneği kurulmuş ve hammaddeye çeşitli fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri uygulanmıştır. Aktivasyon ajanı olarak NaOH ve KOH kullanılmıştır. Hammadde tek kademeli ve iki kademeli olmak üzere emprenye edildikten sonra belirlenen şartlarda mikrodalga pirolizine tabi tutulmuştur. Üretilen aktif karbon için BET yüzey alanı, FT-IR, SEM-EDX ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Üretilen aktif karbonun analiz sonuçları detaylı incelendiğinde gözenek boyutu, yüzey alanı, sahip olduğu fonksiyonel gruplar gibi özellikleri sebebiyle atık kağıt bardakların mikrodalga destekli piroliz sistemi kullanılarak üretilen aktif karbonun geliştirilebilir, kullanılabilir bir ürün olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Piroliz, Mikrodalga, Atık kağıt bardak, Aktif karbon

Bilim Kodu : 90320

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM WASTE PAPER CUPS BY MICROWAVE ASSISTED PYROLYSIS

Ayşenur GÜNAYDIN

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

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Rahman ÇALHAN

June 2024, 56 pages

Activated carbon (AC) is a versatile material widely used as a catalyst and adsorbent in many industries due to its flexible nature and applications in pharmaceuticals, food production, wastewater treatment, energy storage devices, air pollution control, gas storage, medical wastewater treatment, metal extraction, and decaffeination. The transformation of carbon-containing raw materials such as coal into high carbon content AC with light inorganic residue is considered a relatively simple process. The use of a precursor material is greatly influenced by its cost, purity, and availability. Additionally, the intended application is also taken into consideration. Most commercial AC is made from a few expensive, non-renewable, high-value agroforestry materials such as coal, bamboo, wood, and coconut waste. Therefore, developing suitable and renewable alternatives is of vital importance. Among the methods used to produce activated carbon is the microwave pyrolysis method. Microwave pyrolysis is considered an alternative to the traditional pyrolysis method.

This method provides homogeneous heating of the raw material and short processing times, making microwave-assisted pyrolysis a more attractive method. The aim of this study is to produce activated carbon with high pore size from waste paper cups and to examine the characteristic properties of the produced activated carbon. For this purpose, physical and chemical activation processes were applied to the produced activated carbon, and experiments were conducted.

In this study, microwave-assisted pyrolysis of waste paper cups, which are frequently used in many businesses and universities, was carried out. In this context, a microwave-assisted pyrolysis setup was established, and various physical and chemical activation processes were applied to the raw material. NaOH and KOH were used as activation agents. After impregnation of the raw material in single and two-stage processes, it was subjected to microwave pyrolysis under predetermined conditions. BET surface area, FT-IR, SEM-EDX, and XRD analyses were performed for the produced activated carbon.

When the analysis results of the produced activated carbon were examined in detail, it was observed that the activated carbon produced using the microwave-assisted pyrolysis system of waste paper cups is a developable and usable product due to its characteristics such as pore size, surface area, and functional groups.

Key Word : Pyrolysis, Microwave, Waste paper cup, Activated carbon

Science Code : 90320

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, tüm bilgi ve deneyimleriyle yanımda olup beni yüreklendiren öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum danışman hocam Doç. Dr. Rahman ÇALHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Sevgili eşim ve canım kızıma her zaman yanımda olup bana destek verdikleri için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	iv
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. PİROLİZ YÖNTEMLERİ.....	5
2.1.1. Yavaş Piroliz.....	5
2.1.2. Hızlı Piroliz.....	5
2.2. PİROLİZİN AVANTAJLARI	5
2.3. PİROLİZİN DEZAVANTAJLARI.....	6
2.4. PİROLİZİ ETKİLEYEN PARAMETRELER	7
2.4.1. Piroliz Sıcaklığı	7
2.4.2. Isıtma Hızı	7
2.4.3. Tane Boyutu.....	8
2.4.4. Atmosfer	8
2.4.5. Ortam Basıncı	8
2.5. PİROLİZ SONUCUNDA ORTAYA ÇIKAN ÜRÜNLER	9
2.5.1. Katı Ürünler	9
2.5.2. Sıvı Ürünler	10

	<u>Sayfa</u>
2.5.3. Gaz Ürünler	11
2.6. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ	12
2.6.1. Mikrodalga Destekli Pirolozin Avantajarı.....	16
BÖLÜM 3	17
AKTİF KARBON	17
3.1. AKTİF KARBONUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	18
3.1.1. Kimyasal Aktivasyon.....	19
3.1.2. Fiziksel Aktivasyon.....	20
3.2. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ.....	20
3.2.1. Yüzey Alanı	20
3.2.2. Gözenek Yapısı (Porozite)	21
3.2.3. Yüzey Fonksiyonel Grupları	21
3.2.4. Görünür Yoğunluk	22
BÖLÜM 4	23
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	23
BÖLÜM 5	27
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
5.1. KULLANILAN HAMMADDELER	27
5.2. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİ.....	28
5.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	32
5.3.1. BET Yüzey Alanı Analizi	32
5.3.2. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrum) Analizi.....	32
5.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi	32
5.3.4. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi	32
BÖLÜM 6	33
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
6.1. BET YÜZEY ALANI VE MİKROGÖZENEKLİLİK ANALİZ SONUÇLARI	33
.....	33

	<u>Sayfa</u>
6.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) ANALİZ SONUÇLARI	38
6.3. FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) ANALİZ SONUÇLARI	44
6.4. X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI.....	47
BÖLÜM 7	50
SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 6.1. S3-K1 Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği	36
Şekil 6.2. S4-K1 Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği	37
Şekil 6.3. S7-K1 Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği	37
Şekil 6.4. S8-K1 Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği	38
Şekil 6.5. D3-15 SEM görüntüsü ve mikrogözenek çapları.....	39
Şekil 6.6. S1-K1 ve S1-K2 SEM görüntüleri.....	40
Şekil 6.7. S2-K1 ve S2-K2 SEM görüntüleri.....	41
Şekil 6.8. S3-K1 ve S3-K2 SEM görüntüleri.....	41
Şekil 6.9. S4-K1 ve S4-K2 SEM görüntüleri.....	42
Şekil 6.10. S5-K1 ve S5-K2 SEM görüntüleri.....	42
Şekil 6.11. S6-K1 ve S6-K2 SEM görüntüleri.....	43
Şekil 6.12. S7-K1 ve S7-K2 SEM görüntüleri.....	43
Şekil 6.13. S8-K1 ve S8-K2 SEM görüntüleri.....	44
Şekil 6.14. S3-K1 FT-IR analiz sonucu	45
Şekil 6.15. S4-K1 FT-IR analiz sonucu	45
Şekil 6.16. S7-K1 FT-IR analiz sonucu	46
Şekil 6.17. S8-K1 FT-IR analiz sonucu	46
Şekil 6.18. S3-K1 XRD analizi	47
Şekil 6.19. S4-K1 XRD analizi	48
Şekil 6.20. S7-K1 XRD analizi	48
Şekil 6.21. S8-K1 XRD analizi	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1. Mikrodalga destekli piroliz sistemi deneysel çalışma şartları.	30
Çizelge 6.1. BET Yüzey alanı analiz sonuçları.....	35

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- CH₄ : Metan
CO : Karbon monoksit
H₂S : Hidrojen sülfür
H₃PO₄ : Fosforik asit
ZnCl₂ : Çinko klorür
HCl : Hidroklorik asit
KOH : Potasyum hidroksit
NaOH : Sodyum hidroksit

KISALTMALAR

- AK : Aktif Karbon
AKNC : Aktif Karbon Nanokompozit
BET : Brunauer-Emmett-Teller
CMC : Karbon Simetilselüloz
CS : Chlorella Vulgaris
IUPAC : The International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
KNT : Karbon Nanotüpler
KNF : Karbon Nanofiber
KTM : Karbon Temelli Malzeme
KW : Kapok Ağacı
LB : Lignoselilözük Biyokütle
LDPE : Düşük Yoğunluklu Polietilen
MW : Mikrodalga
PE : Polietilen
WDPC : Waste Disposable Paper Cup (Atık Tek Kullanımlık Kağıt Bardak)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Atık; kullanılmış, artık istenmeyen ve çevre için zarar oluşturan her türlü madde olarak tanımlanmaktadır. Üreticisi tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ile özellikle çevrenin korunması bakımından, düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddeleri ve arıtma çamurunu içeren atıklara genel olarak katı atık demektir. Katı atıklar kentsel, endüstriyel, tarımsal ve ticari faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Bunlar çöp olarak atılan işe yaramaz ürünlerdir. Katı atıkların yönetimi, sürdürülebilir bir toplum ve daha yeşil bir çevre için vazgeçilmezdir [1].

Gıda sektöründe ambalaj seçimi yapılırken ambalaj malzemesinin kolay bulunabilmesine, uygun fiyatlı olmasına, hafif olmasına özen gösterilir. Aynı zamanda ambalaj malzemesinin nem, oksijen ve mikrobiyal canlılara karşı güvenilir koruma sağlama kapasiteleri dikkate alınan unsurlar arasında yer almaktadır [2]. Bu tür yaygın olarak kullanılan yiyecek kaplarından biri, tek kullanımlık kağıt bardaktır. Kağıt bazlı tek kullanımlık ürünlerde, dünya çapında yılda yaklaşık 30 milyar kağıt bardak tüketiliyor ve tek kullanımlık kapların pazar büyüklüğü 2021'de 16,3 milyar dolara ulaşmıştır. Çoğu kişi için favori içeceklerini tüketirken popüler bir seçenektir. Özellikle tek kullanımlık kağıt bardaklar kahve ve çay satış noktalarında son yıllarda daha çok tercih edilen ürün haline gelmektedir.

Kağıt bazlı tek kullanımlık ürünlerin ana bileşeni olan selüloz, su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturma kapasitesi nedeniyle doğal olarak suyu emmektedir. Tek kullanımlık ürünlerde kağıt kullanıldığında, yiyecek ve içeceklerin saklama ve pişirme sırasında sızıntısını önlemek önemlidir. Sonuç olarak, bu kağıt ürünlerinin çoğu, dayanıklılığı artırmak ve hidrofobik özelliklerle suya dayanıklılık sağlamak için dahili bir plastik kaplamaya sahiptir. Tipik olarak tek kullanımlık kağıt bardaklar, bardağın toplam ağırlığının yaklaşık %5'ini oluşturan düşük yoğunluklu polietilen

(LDPE) ile kaplanmaktadır. Maliyetleri azaltmak için, kağıt bardaklar da dahil olmak üzere tek kullanımlık kaplardaki plastik kaplama genellikle 10 ila 30 µm kalınlığında tutulmaktadır. LDPE kaplama ve paketlemede yaygın olarak kullanılmaktadır ve genel plastik pazarının %30'unu oluşturmaktadır. Ancak LDPE yavaş ayrışır ve biyolojik olarak parçalanamamaktadır. Alternatif olarak, fermente mahsullerden yapılan, biyolojik olarak parçalanabilen bir malzeme olan polilaktik asitin kullanılmasına yönelik artan bir eğilim gözlenmektedir [3].

Birleşik Krallık'taki önde gelen kahve zincirlerinin her yıl yaklaşık 500 milyon tek kullanımlık bardak kullandığı tahmin edilmektedir [4]. Raporlara göre yıllık Amerika Birleşik Devletleri'nde toplam 50 milyar, Kanada'da 14 milyar [5] Hindistan'da 11,5 milyar [6], İngiltere'de 2,5 milyar [4] kağıt kahve fincanı kullanılmaktadır. Örneğin, 2006 yılında ABD'li tüketiciler tarafından 6,5 milyondan fazla ağaç kesilmesiyle beraber 4 milyar galon su ve 253 milyon pound atık ortaya çıkmasının amacı 16 milyar kağıt bardağın üretimini gerçekleştirmektir [7].

Kullanım açısından avantaj sağlamış olan bu tek kullanımlık bardaklar sürdürülebilir olmadıkları için büyük çevresel etkilere neden olmaktadır. Her gün tüketilen ve çöpe atılan devasa miktarlardaki tek kullanımlık kağıt bardaklar atık miktarını arttırmaktadır [5]. Tek kullanımlık kağıt bardaklar tüketicilere ve işletmelere kolaylık sunarken, yaygın kullanımları üretim, kullanım ve imha ile ilgili çevresel etkiler konusunda endişeleri artırmaktadır.

Biyokütle dönüşümü kimyasal ayrışma ve biyolojik sindirim olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Biyokütle kullanımına yönelik dönüşüm teknolojileri dört temel kategoriye ayrılabilir: doğrudan yanma işlemleri, termokimyasal işlemler, biyokimyasal işlemler ve tarımsal kimyasal işlemler. Termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm teknikleri kullanılarak hammadde yüksek katma değerli yakıtlara ve kimyasallara dönüştürülebilmektedir [8].

Termokimyasal dönüşüm prosesleri piroliz, gazlaşma, yakma gibi alt başlıklar halinde incelenmektedir. Termokimyasal yöntemler kirleticileri yakıp daha az zararlı yan ürünlere dönüştürmek için kullanılan bir yöntemdir [9]. Organik malzemeler oksijen

yokluğunda yüksek sıcaklıkta işleme tabi tutulur ve bu da kirleticilerin gazlara, sıvılara ve kömürlere parçalanmasına yol açmaktadır. Termal saflaştırma yöntemleri, maddelerin termal özelliklerindeki farklılıklara dayalı olarak ayrılmasını ve saflaştırılmasını sağlamak için ısı uygulanmasını gerektirmektedir. Kimya, malzeme bilimi ve çevre mühendisliği gibi endüstrilerde yaygın olarak uygulanan bu yöntemler, çeşitli süreçlerde çok önemli bir rol oynamaktadır.

BÖLÜM 2

PIROLİZ

Atıkların organik bileşenlerinin kimyasal bağlarını kırarak termokimyasal olarak parçalanmaktadır. Piroliz işlemi prensibi kısaca oksijensiz ortamda biyokütlenin yüksek sıcakğa maruz bırakılarak kimyasal bağlarının koparılmasıyla ısıl işleme görmesidir [10]. 400-800 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Bazı uygulamalarda atık ısıl işlem sistemleri çok az miktarda hava mevcutken çalışmaktadır. Bu işlem kısmi gazlaştırmayla sonuçlanmaktadır. Bu tür işlemlere yarı piroliz diyebiliriz. Piroliz, yüksek oranlara sahip enerji yakıtları üretir, bu da onu biyokütle dönüşümü için en verimli süreçlerden biri haline getirir ve yenilenemeyen fosil yakıt kaynaklarına alternatif olabilecek ve sonuçta bunların yerini alabilecek en yetenekli yöntem haline getirmektedir [9].

Piroliz sonucunda gaz, sıvı olarak toplanabilecek buhar ve katı kömür üretilmektedir. Pirolizin çalışma koşullarına göre; atmosferik, vakumlu, katalitik, hızlı, ultra hızlı ve yavaş olmak üzere çeşitleri mevcuttur. Atmosferik piroliz atmosferik basınçta gerçekleşirken, vakumlu piroliz 4,0 kPa gibi düşük bir basınçta gerçekleşmektedir. Hızlarına göre piroliz hızlı ve yavaş olmak üzere farklı başlıklar altında incelenmektedir. Yavaş pirolizde ana ürün katı faz olurken hızlı pirolizde sıvı fazdır.

Buna kıyasla hızlı pirolizde ana ürün sıvı fazdır. Bu sıvı faz biyo-yağ veya piroliz yağı olarak adlandırılmaktadır. Reaktör olarak döner fırın ya da akışkanlaştırılmış reaktör daha sık tercih edilmektedir. Sıcaklık yavaş pirolize göre daha yüksektir. Ani bir ayrışma görünür ve ısıtma hızı yüksek olduğu görülmektedir. Sabit yataklı reaktörlerde biyokütlebeslenme stoğunu kademeli olarak ısıtmak ve işlem boyunca nispetensabit bir sıcaklığı korumak için tasarlanmaktadır. Kalma süreleri kıyaslandığında; yavaş piroliz işlemleri tipik olarak dakikalardan saatlere kadar değişen uzun kalma sürelerine sahiptir. Hızlı piroliz genellikle len çok kısa kalma sürelerinde gerçekleştirilmektedir.

Yüksek sıcaklıklar kısa süreli maruz kalma, hızlı ayrışmayı ve sıvı ürünlerin üretimini sağlamaktadır.

2.1. PİROLİZ YÖNTEMLERİ

2.1.1. Yavaş Piroliz

Odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda ve sabit yatak reaktörlerde düşük sıcaklıklarda (200-600 °C), uzun ısıtma zamanlarında katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmektedir. Kalma süresinin uzun olması, biyokütledönüşümü ve biyokömürün üretilmesinde olumlu etkilere sahip olduğu gözlemlenmektedir. Elde edilen son ürün karbon bakımından zengin katıları içermektedir. Diğer bir ürün olan gaz ise yanabilen hidrojen, karbonmonoksit, metan ve düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonları içermektedir [10]. Yavaş pirolizde ve hızlı piroliz karşılaştırıldığında katı ürün verimi yavaş pirolizde daha yüksek değerleri göstermektedir. Fakat sonuçta üretilen gaz ve sıvı ürüne ait verim daha az ve düşük enerjiye sahiptir. İlk yatırım maliyetlerine bakıldığında yavaş pirolizde hızlı pirolize göre daha düşük bir değer olduğu görülmektedir. Geleneksel olarak uygulanan en eski piroliz yöntemleri arasında yavaş piroliz yer almaktadır. Yavaş pirolizde ısıtma ve ayrışma hızları da yavaş şekilde gerçekleşmektedir.

2.1.2. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz işleminin öncelikli hedefi azami seviyede biyoyağ elde etmektir. Hızlı piroliz esnasında biyokütle çok hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır, ayrışma gerçekleşmeden önce en yüksek piroliz sıcaklığına ulaşılmaktadır. Isıtma oranı 1000 ila 10.000 °C/s kadar yüksek olabilir, ancak elde edilmek istenen ürün biyoyağ ise, en yüksek sıcaklığın 650 °C'nin altında olması gerekmektedir [11].

2.2. PİROLİZİN AVANTAJLARI

Atık yönetimi ve enerji geri kazanım süreci olarak konumlanan piroliz, atık, biyokütle ve plastikler de dahil olmak üzere organik malzemeleri biyo-yağ, sentez gazı ve

biyokömür gibi değerli ürünlere dönüştürerek birçok sektörde atık dönüştürücü potansiyele sahiptir. Bu yaklaşım, geleneksel atık depolama yöntemlerine olan bağımlılığı azaltmaktadır. Piroliz yoluyla üretilen biyo-yağ ve sentez gazı, elektrik ve ısı üretimi için kullanılan biyoyakıt ve sentez gazına dönüştürülebilen biyo-yağ ile yenilenebilir enerji kaynakları olarak hizmet vermektedir[12]. Ayrıca, piroliz işleminin son ürünleri kolayca idare edilebilir, saklanabilir ve taşınabilir özelliktedir ki bu da bu yöntemin uygulanabilirliğini arttırmaktadır.

Biyokütle veya organik atık malzemelerden elde edilen piroliz gazı, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Tarımsal artıklar , orman atıkları veya belediye katı atıkları gibi çeşitli atık ürünlerin hammadde olarak kullanılmasıyla oluşan piroliz gazı, yenilenemeyen fosil yakıtlara olan bağımlılığın azalmasına katkıda bulunmaktadır.

Piroliz ahşaptan mahsul kalıntılarına ve belediye katı atıklarına kadar çok geniş bir yelpazede hammadde kullanma kapasitesine sahip bir işlemdir; bu da çok yönlü uygulamalara ve çeşitli atık akışlarının değerli enerji kaynaklarına dönüştürülmesine olanak sağlamaktadır. Organik atıkların piroliz gazına dönüştürülmesi, organik malzemelerin doğal ayrışması sırasında metan salınımını önler ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yardımcı olmaktadır [7].

2.3. PİROLİZİN DEZAVANTAJLARI

Geleneksel doğal gazla karşılaştırıldığında daha düşük enerji yoğunluğu, hammadde ve piroliz koşullarına dayalı bileşimdeki değişikliklerle birleştiğinde, yanma verimliliği ve mevcut gaz altyapısına entegrasyon açısından zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Piroliz gazının ekonomik açıdan uygulanabilirliği, piroliz tesislerinin başlangıç sermaye maliyetleri ve yerleşik enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında rekabetçi işletme ölçeklerine duyulan ihtiyaç ile ilgili engellerle karşılaşmaktadır. Piroliz gazı teknolojisinin gelişen doğası, süreçlerde ve ekipmanlarda standardizasyondan yoksundur; bu durum, güvenilirlik ve verimlilik için teknolojik olgunluğa ve standardizasyona ulaşmanın önemini vurgulamaktadır. Biyokütle mevcudiyetinin mevsimsel ve bölgesel dalgalanmalara tabi olması, nakliye ve

depolama için sağlam lojistik ve altyapı gerektirmesi nedeniyle, uygun hammaddenin tutarlı bir şekilde tedarik edilmesi zorlayıcı olarak kabul edilmektedir. Belirli emisyonları azaltmasına rağmen piroliz eser miktarda kirletici madde açığa çıkarabilir ve bu da genel sürdürülebilirlik için dikkatli bir çevre yönetimi gerektirmektedir [13]. Piroliz tesislerinin kurulmasına yönelik sermaye yatırımı oldukça önemli bir konudur.

2.4. PİROLİZİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

Pirolizi etkileyen faktörler çeşitlilik göstermektedir. Bu faktörler nihai üründen piroliz sıcaklığına kadar bir çok faktörü etkilediği için dikkate alınmaktadır. Biyokütle türleri, biyokütlenin kimyasal ve yapısal bileşimi, parçacık boyutu, sıcaklık (yani sıcaklık-zaman geçmişi), ısıtma hızı, atmosfer, basınç ve reaktör konfigürasyonu pirolizi etkileyen faktörler arasında yer almaktadır [14].

2.4.1. Piroliz Sıcaklığı

Piroliz prosesinde ürün oluşumu üzerinde sıcaklık en etkin faktörler arasında yer almaktadır. Sıcaklığın etken bir faktör olmasının yanında piroliz boyunca oluşan uçucuların bozunma reaksiyonları da prosesi etkilemektedir. Genel olarak, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda organiklerin etkili bir şekilde parçalanması olmadan arzu edilen ürün verimine (özellikle sıvı ürünler için) ulaşılmamaktadır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda uçucuların ikincil reaksiyonlarını da teşvik edebilmektedir. Birincil ve ikincil reaksiyonların sıcaklık üzerindeki etkileri nedeniyle, uçucu madde miktarı ve bileşimi bu durumdan çok etkilenmektedir.

2.4.2. Isıtma Hızı

Mikrodalga destekli ısıtma dışında ısı akışı parçacığın dışından içine doğru akmaktadır. Bu parametre ısı transferinin verimi üzerinde etkilidir. Buna göre yüksek ısıtma hızlarında ve sıcaklıklarda, kısa/orta sürelerde gaz ürün verimi yüksek değerlere sahip olurken düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün elde edildiği gözlemlenmektedir. Isıtma hızının düşük olduğu sistemlerde ise düşük sıcaklıklarda ve piroliz süresi uzun olduğunda sıvı ve katı ürüne ait verimlilik değerleri birbirine

benzemektedir, gaz ürüne ait verim ise düşmektedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazla yer almaktadır [15].

2.4.3. Tane Boyutu

Tane boyutunun artışı hammadde yüzeyinden merkezine doğru gerçekleşen ısı transferini zorlaştırılmaktadır. Bunun sonucu olarak ikincil reaksiyonların oluşma ihtimalini de artırmaktadır. Bu nedenle, hızlı ısıtma için küçük parçacıklar tercih edilir, ancak küçük parçacıkların reaksiyon yatağında birikmesi muhtemelen basınç düşüşünü artıracak ve buharlaşmayı engellemektedir.

2.4.4. Atmosfer

Genel olarak N₂, He ve Ar gibi inert bir ortam tercih edilmektedir. Kullanılan atmosfer ortamının oluşacak ürün miktarı üzerinde çok etkisi olduğu görülmektedir. Elde edilen gaz, katı ve hatta sıvı ürün bileşiminde ve veriminde H₂, CO ve CH₄ gibi gazların kullanımının farklı sonuçları varılmaktadır. Yapılan araştırmalarda; H₂ atmosferi katran veriminin artırmakta, CH₄ atmosferindeki katranlar, diğer atmosferdekilere kıyasla nispeten daha düşük fenol içeriğine sahip olduğu, CO'nin piritik sülfürü COS olarak oluşturmaya teşvik ettiği, CH₄ ve CO₂ gibi ortamların 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda kükürt içeren gazların oluşumunu engellediği; ancak daha yüksek sıcaklıklarda sırasıyla COS ve H₂S oluşumunu desteklediği ve H₂'nin, özellikle H₂S olarak, gaz halindeki ürüne kükürt transferini teşvik ettiği anlaşılmaktadır. Aktif gazın getirdiği etki mekanizmasına göre, aktif gaz yoğunlaşmadan kaynaklanan uçucu parçaları stabilize etmek için yeni radikaller üretmektedir ve bunun da sıvı ürünlerin verimini ve kalitesini artırdığını kabul edilmektedir.

2.4.5. Ortam Basıncı

Ortam basıncı piroliz işlemini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Basınç değerinde ki artış, biyokütle partikülünden kaçarken ayrışmalarına yardımcı olan daha küçük ve karakteristik uçucu hacim miktarına yol açmasında ki sebep daha yüksek parçacık içi kalma süresine sahip olmasıdır. Bu yöntem uçucuların daha yüksek

konsantrasyon değrlerine sahip olmasını sağlar ve böylece ayrışma reaksiyon hızının artış gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, yüksek karbon verimi elde etmek için piroliz işleminin yüksek basınç altında gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Bu etki, biyokarbonların karbon tutma potansiyelini yüksek seviyelere çıkarmada işe yaradığı görülmektedir [16].

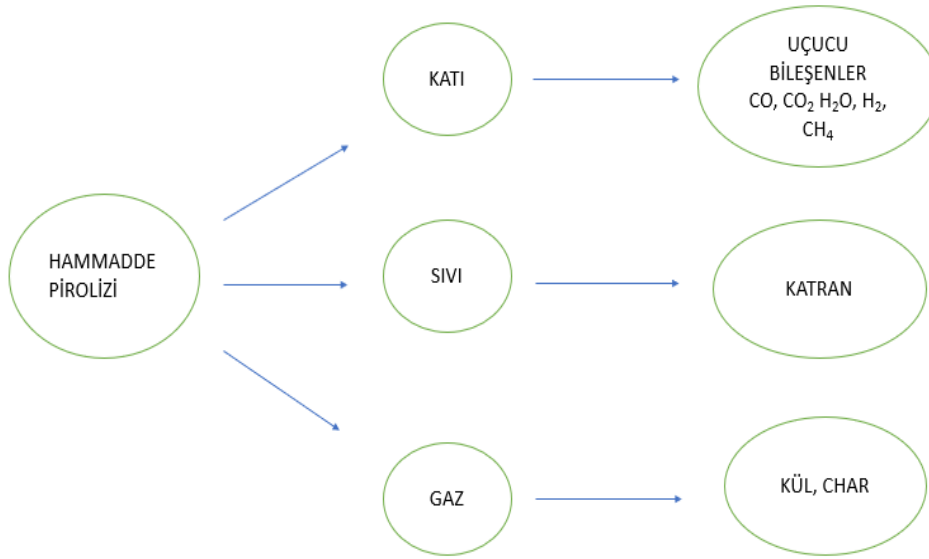
2.5. PİROLİZ SONUCUNDA ORTAYA ÇIKAN ÜRÜNLER

2.5.1. Katı Ürünler

Katı ürün, pirolizin en ağır ürünü kabul edilmektedir. Biyokömür, biyokütle bileşenlerinin kısmen ya da tamamen ayrıştırılmasından üretilen dönüştürülmemiş organik katıları, karbonlu katıları ve ayrıca bir mineral fraksiyonunu içeren katı ürün olarak tanımlanmaktadır. Biyokömürün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri parametrelee göre farklılık göstermektedir. Örneğin hammadde tipine ve piroliz işleminin çalışma koşullarına bağlı olarak biyokömürün özellikleri değişkenlik göstermektedir [17]. Katı ürün genellikle reaktörün alt kısmında oluşur, kül ve dönüşmeyen organik maddeler içermektedir. Yavaş pirolizde ana ürün katı fazdır. Bu katı faz biyokömür veya odun kömürü olarak adlandırılmışımız, orijinal biyokütleden gelen karbonun önemli bir kısmını içermektedir.

Biyokömür, atık yönetimi, toprak iyileştirme, enerji yönetimi ve iklim değişikliğinin azaltılması gibi çevresel konularda kullanılabilir olduğu görülmektedir. Karbon açısından zengin bir yan ürün olan biyokömürün toprak iyileştirmede faydalı olduğu, toprak özelliklerini iyileştirdiği ve karbon tutulmasına yardımcı olduğu kanıtlanmaktadır. Toprağın fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini düzenlemek için bir toprak düzenleyici olarak son yıllarda yerini almaktadır. Biyokömürün toprağa uygulanmasıyla karbondioksit emisyon değerlerinde düşüş görülmesinde önemli bir faktördür. Son yıllarda biyokömürün aynı zamanda topraktan gelmekte olan nitröz oksit ve metan emisyonlarının da değerlerini azaltabileceğini göstermektedir. Ayrıca, piroliz işlemi çevre dostu bir sistem olması sebebiyle fosil enerji tüketimini dengelemekte bununla birlikte fotosentez sırasında biyokütle olarak sabitlenen karbonun yarısı korunmaktadır. Biyoçar üretiminde hammadde olarak hayvan ve bitki

atıkları kullanılmaktadır. Bu sayede çevre kirliliğini de azaltmak için yeni yollar keşfedilmektedir. Biyoçar üretimini ekonomik hale getirmek için atık biyokütlenin kullanı tercih edilmektedir. Aynı zamanda biyoçarın enerji üretimi ve iklim değişikliği azaltımını içeren faydaları gözardı edilememektedir. Çevresel iyileştirme, yapılan çalışmalarla birlikte biyoçarın başarıyla uygulanabileceği bir alan olarak yerini almaktadır. Bu nedenle biyoçarın toprak ve su kirleticileri üzerindeki etkilerine dikkat edilerek bu konuda ki çalışmalara yoğunluk verilmektedir [18].



Şekil 2.1. Hammadde pirolizi sonucunda ortaya çıkan ürünler

2.5.2. Sıvı Ürünler

Biyokütle piroliz yağları akaryakıt yerine kullanılma potansiyeline sahip olmaktadır. Yanma testleri, bu yağların standart veya biraz değiştirilmiş kazanlarda ve motorlarda ticari yakıtlara benzer oranlarda etkili bir şekilde yandığını göstermektedir. Yağlar, hidrokarbon yakıtların yalnızca %40-50'si kadar ısıtma değerlerine sahiptir. Ancak bu sıvıların iyileştirme yapılmadan yakılması durumunda yanma sistemlerinde bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Tutuşmayı engelleyecek çok yüksek su miktarı içermektedir. Ayrıca yağlardaki organik asitler yaygın inşaat malzemelerine karşı oldukça aşındırmaktadır. Sıvıdaki katı maddeler (kömür) enjektörleri tıkayabilir veya türbin kanatlarını aşındırmaktadır. Ayrıca zamanla yağlardaki bazı bileşenlerin reaktivitesi daha büyük moleküllerin oluşumuna yol açarak yüksek viskoziteye ve daha yavaş yanmaya neden olmaktadır [19].

Piroliz yağı özelliklerine bakarsak koyu kahverengi, serbest akışlı bir sıvı olarak karşımıza çıkmaktadır ve element kompozisyonunda biyokütleyle yakın içeriğe sahip bir yeri olduğu görülmektedir. Biyoyağ; koyu kırmızı, kahverengi, koyu yeşil ve hatta siyah gibi renklere sahip olabilmektedir. Biyoyağ rengini etkileyen parametreler arasında hammadde tipi, hızlı piroliz modu ve kimyasal birleşimdeki mikrokarbonun varlığı yer almaktadır.

Piroliz yağı özelliklerine bakarsak koyu kahverengi, serbest akışlı bir sıvı olarak karşımıza çıkmaktadır ve element kompozisyonunda biyokütleyle yakın içeriğe sahip bir yeri olduğu görülmektedir. Biyoyağ; koyu kırmızı, kahverengi, koyu yeşil ve hatta siyah gibi renklere sahip olabilmektedir. Biyoyağ rengini etkileyen parametreler arasında hammadde tipi, hızlı piroliz modu ve kimyasal birleşimdeki mikrokarbonun varlığı yer almaktadır. Biyoyağın çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Biyoyağ; kazanlar, fırınlar, motorlar ve elektrik üretimi için türbinler dahil birçok uygulamada akaryakıt ve dizel yerine kullanılmaktadır. Fosil yakıtlara bir alternatif olarak biyoyağ son yıllarda kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde kimyasal madde ve reçinelerin üretiminde, yanıcı organik atıkların peletlenmesi ve briketlenmesi için bağlayıcı madde olarak, ağaç vb. malzemelerde koruyucu madde olarakta biyoyağ kullanıldığını görülmektedir. Atık çamur pirolizinden elde edilen biyoyağ, dizel motorlarda doğrudan yakıt olarak kullanılmaktadır. Biyoyağ, depolanabilmesi ve taşınabilmesi sayesinde üretildiği yerlerin dışında da kullanıma uygun olduğu saptanmaktadır [20].

2.5.3. Gaz Ürünler

Piroliz işleminde, yoğunlaşabilir buhar üretildiği gibi ek olarak düşük moleküler ağırlığa sahip yoğunlaşmamış gazların da üretildiği görülmektedir. Buharların ikincil çatlaması kullanılırsa, genellikle birincil gazla kıyaslandığında ısınma değeri daha yüksek olan daha fazla yoğunlaşmayan maddeler üretilmektedir. Piroliz gazının ana bileşenlerine bakılacak olursak bunlar nitrojen, hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit ve metandan oluşmaktadır. Piroliz gazı bileşimi bazı parametrelere bağlıdır, bu parametreler biyokütle tipi ve reaktör olarak sınıflandırılmaktadır. Piroliz gazı

kullanım alanlarından bazıları; gaz türbinlerinde, gaz motorlarında ve yemek pişirmek için ocaklardır [21].

2.6. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ

Hammaddelerin oksijensiz bir ortamda ısıtılması işlemi piroliz olarak bilinir. Piroliz işlemi mikrodalga desteğiyle gerçekleşirse bu işleme mikrodalgalı piroliz olarak tanımlanmaktadır. Piroliz hali hazırda yerleşik bir teknoloji olmasına rağmen, mikrodalga destekli piroliz önemli ölçüde dikkat çeken yeni bir işleme tekniğidir ve yükseltme umutları iyimser karşılanmaktadır. Başlangıçta mikrodalgalar malzemelerin ısıtma işleminde kullanılmıştır. Günümüzde ahşap kurutma, kauçuk, plastik ve gıda işleme, seramiklerin ısıtılması gibi çeşitli işlemlerde kullanılmaktadır [22].

Elektromanyetik spektrumda mikrodalgalar kızılötesi ve radyo frekansları arasında yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi, frekansı 300 MHz ile 300 GHz aralığında olan, iyonlaştırıcı olmayan bir elektromanyetik radyasyondur [23]. Mikrodalga frekansları üç bant içerir: ultra yüksek frekans (UHF: 300 MHz ila 3 GHz), süper yüksek frekans (SHF: 3 GHz ila 30 GHz) ve son derece yüksek frekans (EHF: 30 GHz ila 300 GHz). Şu anda 2450 MHz, yaklaşık 50 yıl önce Percy L. Spencer tarafından icat edilen ev mikrodalga fırını için en yaygın kullanılan frekansa sahip olmaktadır [24]. Tipik olarak, ev tipi mikrodalga fırınlarda 12,24 cm dalga boyuna karşılık gelen 2,45 GHz frekansı kullanılırken, endüstriyel mikrodalga reaktörleri/fırınları için 915 MHz ve 2,45 GHz tahsis edilmektedir [25].

Belirli bir elektromanyetik dalganın taşıdığı enerji, Planck'ın denklemi kullanılarak tahmin edilebilir:

$$E = hv \quad (2.1)$$

Burada, E joule cinsinden enerjiyi, h Planck sabitini (6.626×10^{-34} J s) ve ν elektromanyetik dalganın frekansını (s^{-1} veya hertz) ifade etmektedir [26].

Terimler açısından, mikrodalga radyasyonunu absorbe edebilen malzemelere dielektrikler denir. Bu nedenle, mikrodalga ısıtma aynı zamanda dielektrik ısıtma olarak da adlandırılmaktadır. Dielektriklerin iki temel özelliği vardır. Bunlarda ilki çok az serbest yük taşıyıcısı bulundurmadır, bir diğeri ise dielektriği oluşturan moleküller veya atomların sergilediği dipolar hareketlerdir. Dipol, eşit büyüklükte ve zıt yüklerin belirli bir mesafe ile ayrıldığı durumu ifade edebilmektedir. Bu, dielektriklerin doğal bir özelliğinin bir parçasıdır, ancak aynı zamanda mikrodalga radyasyonu altında da oluşturulabilmektedir. Örneğin, dış elektrik alanı, apolar moleküller veya atomların etrafındaki elektron bulutunu bozarak geçici bir dipol hareketini tetikleyebilmektedir [22].

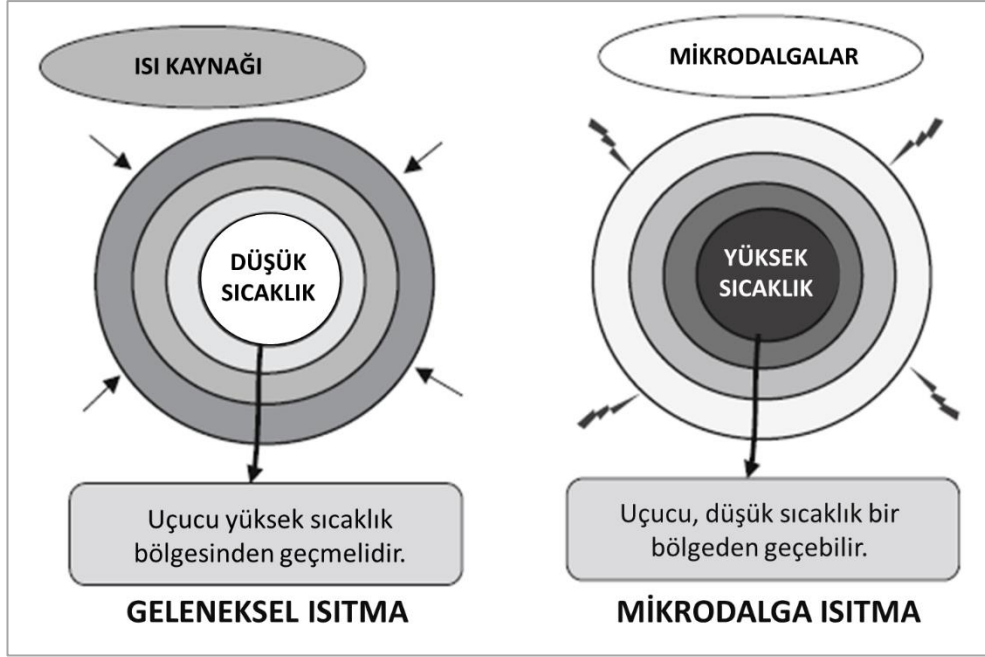
Biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen mikrodalga destekli pirolizin verimliliğini etkileyen önemli parametreler arasında emilen mikrodalga gücü (P) ve biyokütleye nüfuz eden mikrodalga derinliği (D) bulunmaktadır. Bu parametreler büyük ölçüde biyokütle malzemesinin dielektrik özelliklerine bağlanabilmektedir. Biyokütlenin birim hacmi başına emilen mikrodalga gücü (P), aşağıdaki denklem kullanılarak tahmin edilebilir:

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi\nu\epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 = 2\pi\nu\epsilon_0 \epsilon' \tan\delta |E|^2 \quad (2.2)$$

Burada, E iç elektrik alanının büyüklüğünü, ϵ'' dielektrik kayıp faktörünü, ϵ_0 boşluktaki geçirgenlik değerini, ν mikrodalga frekansını, σ toplam etkin iletkenliği, ϵ' dielektrik sabitini ve $\tan\delta$ enerji dağılım faktörünü (kayıp teğet) ifade etmektedir. Malzemenin dielektrik özellikleri (ϵ'' , ϵ' ve $\tan\delta$), malzeme tarafından emilen mikrodalga gücünün seviyesini önemli ölçüde etkiler. Dielektrik sabit (ϵ'), bir malzemenin elektromanyetik alan altında kutuplaşma yeteneği sergilemektedir. Dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), malzemenin emilen enerjiiyi ısı olarak yayma yeteneğidir. Malzemenin yapısal ve kompozisyonel özellikleri dielektrik özelliklerini etkilemektedir.

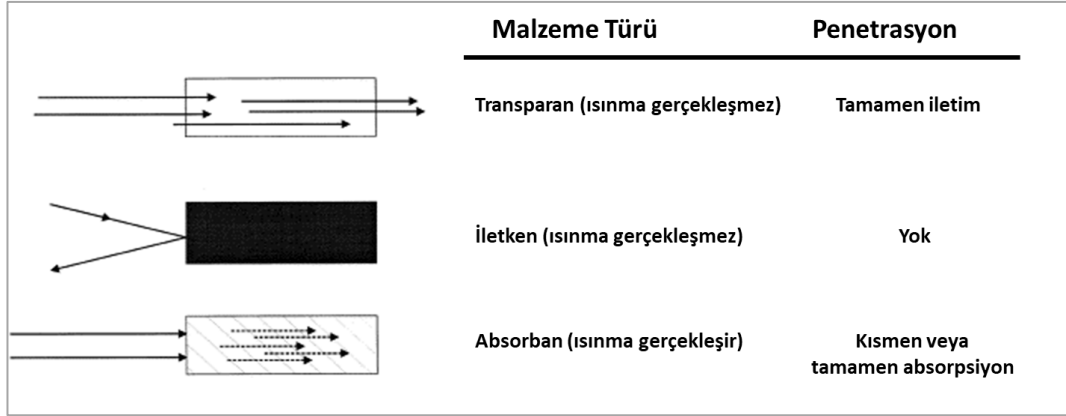
Malzemelerin belirli sıcaklıklarda ve belirli frekanslarda dielektrik özellikleri arasındaki ilişki şu şekilde temsil edilebilir:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.3)$$



Şekil 2.2. Geleneksel ve mikrodalga ısıtmanın biyokütlenin sıcaklık dağılımı, ısı ve kütle transfer mekanizmalarının şematik diyagramı [26].

Mikrodalga destekli ısıtma sırasında, mikrodalgaların neden olduğu iyonik göç ve dipol moleküllerin rotasyonu sonucunda biyokütle içinde ısı üretilmektedir. Elektriksel dipol momenti olan polar molekülleri içeren malzemelerde moleküler rotasyon meydana gelir. Bu dipol moleküllerinin hizalanması, elektromanyetik dalgaların alanlarının salınımı ile birlikte elektromanyetik bir alanda dalgalanmaktadır. 2.45 GHz mikrodalga elektrik alanı, saniyede 2.45×10^9 kez değiştiğinden, dipol moleküllerinin hizalanması ve yeniden hizalanması saniyede 4.9×10^9 kez gerçekleşir ve moleküller arasında sürekli bir sürtünmeye neden olmaktadır. Bu dönüşler, moleküller arasında sürtünmeye neden olur ve ısı enerjisi malzemenin içinde üretilmektedir. Isı enerjisi atomlar ve moleküller arasında transfer edilir, aynı zamanda ortaya çıkan ısı malzemenin içinden dışına doğru transfer edilir, bu da malzemenin hacimsel, hızlı ve homojen bir şekilde ısıtılmasını sağlamaktadır. Geleneksel ve mikrodalga destekli ısıtma yöntemlerinde sıcaklık dağılımı, ısı transferi ve kütle transferindeki farkın genel şematik diyagramı Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Geleneksel ve mikrodalga destekli ısıtma yöntemlerinde sıcaklık dağılımı, ısı transferi ve kütle transferin arasındaki farklar [24].

Mikrodalga işlemlerinde ısı iletiminin birden fazla yolu vardır;

1. Polarizasyon kaybı. Bu, malzemelerdeki polarizasyonun dış elektrik alanının değişimini takip edememesi durumunda meydana gelmektedir. Teorik olarak, elektriksel dipol momenti olan polar moleküller kendilerini hizalar ve elektromanyetik alan (E) içinde dönerler ve salınımı tetiklerler. Moleküller birbirine çarpıp sürtünür, bu da bir kısmını ısıya dönüştürmektedir.
2. İletim kaybı. İletken malzemeler için, elektrik alanı (E) serbest elektronların yönelmesini teşvik eder ve malzemelerde akımların oluşmasına neden olarak elektriksel ısı yayılmasına yol açmaktadır.
3. Manyetik malzemelerdeki Histerizis kaybı ve Eddy akı kaybı. Histerizis kaybı, manyetik alanların yeniden düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Eddy akı kaybı, manyetik malzemelerde kapalı akım döngülerinin oluşmasından kaynaklanır ve akımın ve ısı yayılmasının indüklenmesine neden olmaktadır [23].

Mikrodalga ısıtma uygulamada düzensiz olduğundan, dielektrik malzemeler ve elektromanyetik alanlar düzensizdir ve bu da sıcak noktaların oluşmasına neden olmaktadır. Sıcak noktalar, diğer alanlardan daha yüksek sıcaklıklara sahiptir. Bildirildiğine göre, bu sıcak noktaların piroliz ürünlerinin verimliliği ve özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olabilmektedir [27].

Lignoselülozik biyokütle, tarım ürünleri, odun, tarım ve ormancılık artıkları gibi, genellikle selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Genel olarak, bitki biyokütlesinin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri yaklaşık olarak sırasıyla %35-50, %25-30 ve %15-30 ağırlıkça (wt%) olarak bilinmektedir. Mikrodalga pirolizi, çeşitli lignoselülozik besin kaynaklarına uygulanmıştır, bunlar arasında ladin, çam ağacı talaşı, yer fıstığı kabuğu, mısır sapı, pirinç samanı, mısır sapı, kavak ağacı, buğday samanı, palmiye biyokütle, Douglas kütüğü, prairie cordgrass, pirinç kabuğu ve atık ofis kağıdı bulunmaktadır [27].

2.6.1. Mikrodalga Destekli Pirolizin Avantajları

Mikrodalga enerjisi, malzemelerin seçici ısıtılmasında son derece verimlidir çünkü numuneyi 'toplu ısıtma' yaparak enerji israfı engellenmektedir. Bu, mikrodalga ısıtmanın, geleneksel yöntemlere (fırınlarda toplu ısıtma) göre açık bir avantaja sahip olduğu anlamına gelmektedir. Mikrodalga ısıtma işlemleri, mikrodalga enerjisinin avantajları, enerji tüketiminde önemli tasarruflar, işlem süresi ve çevresel iyileştirme sağlayabileceği birçok alan için araştırılmaktadır. Bununla birlikte; daha yüksek ısıtma hızları, ısıtma kaynağı ile ısıtılan malzeme arasında doğrudan temas yoktur, seçici ısıtma sağlanabilir, atık hacminde önemli azalma mevcuttur, geliştirilmiş kimyasal reaktiviteye sahiptir, atıkların yerinde arıtılması mümkündür, depolama, nakliye veya imhaya ilişkin düzenleyici gereklilikleri karşılamak üzere tehlikeli bileşenlerin işlenmesi veya hareketsiz hale getirilmesi imkanı vardır, kontrol kolaylığıyla birlikte uzaktan da uygulanabilen hızlı ve esnek bir süreçtir, proses ekipmanının kullanılabilirliği, kompaktlığı, maliyeti, bakımı açısından ekipman ve sürecin taşınabilirliğine kadar bir çok kolaylık içerir, bazı daha geleneksel sistemlerle karşılaştırıldığında daha temiz enerji kaynağıdır ve enerji tasarrufu sağlar, ısıtma veya kurutma sürecinin daha fazla kontrolü edebilme gibi avantajları da mevcut kabul edilmektedir [22].

Geleneksel pirolizle karşılaştırıldığında, mikrodalga pirolizin en önemli avantajları arasında, hammaddenin boyutunun küçültülmesi veya kurutulması gerekmediği için enerji verimliliği yer almaktadır. Biyokütlenin mikrodalga pirolizi, seçici ısıtma nedeniyle çok hızlı olabilmektedir [28].

BÖLÜM 3

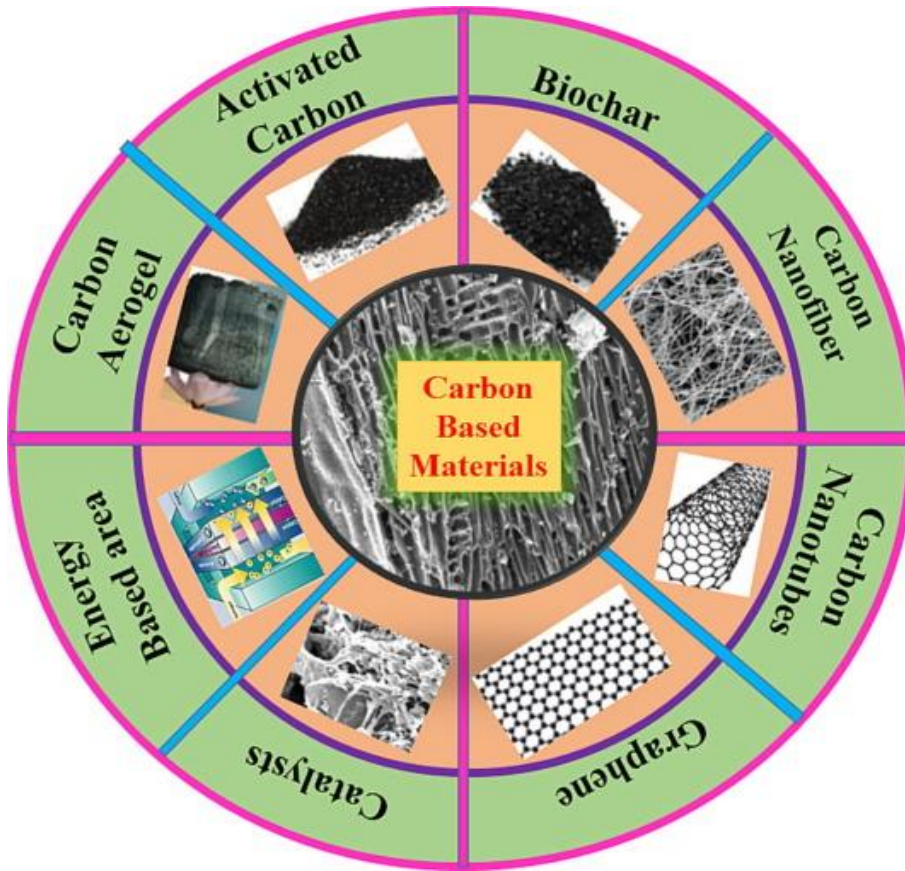
AKTİF KARBON

İlk çağlarda Hipocrates tarafından istenmeyen kokuların odun kömürü ile yok edilebileceği ile ilgili sunulan düşünce, aktif karbonun adsorpsiyon yönündeki verimlilik özelliğini ortaya koymaktadır. Thecoboglanous tarafından 1991, Jaroniec ve Choma tarafından 1986, Lovitz tarafından ise 1785 yılı içerisinde birçok sıvının renginin aktif karbon sayesinde emildiği ve sıvının tekrar şeffaflaştığı keşfedilmektedir. Bu durum sıvı fazda adsorpsiyon işlemi konusu üzerinde çalışmalara yoğunlaşılmasını sağlamaktadır [29]. Organik ve organik olmayan kirliliklerin bertaraf edilmesinin yanısıra renk, tat, koku giderilmesinde de aktif karbon çokça kullanılmaktadır. 18'inci yüzyıl sonlarında İsveçli bilim adamı William Scheele sayesinde zararlı gazlar, aktif karbon yapısında olan odun kömürünün adsorpsiyon özelliğinden yararlanılarak giderilmektedir. Bu şekilde aktif karbonların endüstriyel kullanımlarına da başlanmaktadır.

Aktif karbon (AK), esnek doğası ve farmasötikler, gıda üretimi, atıksu arıtma, enerji depolama cihazları ve hava kirliliği, gaz depolama, tıbbi atıksu arıtma, metal ekstraksiyonu, kafeinsizleştirme gibi birçok endüstride katalizör ve adsorban olarak yaygın kullanımı nedeniyle çok amaçlı bir malzemedir. Kömür gibi karbon içeren hammaddelerin hafif inorganik kalıntı ile yüksek karbon içerikli AK'a dönüştürülmesi oldukça basit bir işlemler olarak kabul edilmektedir. Bir öncü maddenin kullanımı, maliyeti, saflığı ve elverişliliği tarafından büyük ölçüde etkilenmektedir. Ayrıca, uygulamanın hedefi de göz önünde bulundurulmaktadır. Çoğu ticari AK, kömür ve bambu, ahşap ve hindistancevizi atığı gibi birkaç pahalı, yenilenebilir olmayan yüksek değerli agroforesteri malzemedir yapılmaktadır. Bu nedenle, uygun ve yenilenebilir alternatiflerin geliştirilmesi hayati öneme sahiptir. Ayrıca, araştırmacıların düşük maliyetli biyo-atık ve plastik atık gibi önemli aktivasyon karbon kaynaklarını verimli bir şekilde kullanmaya odaklanmaları gerekmektedir [30].

Biyokütle, farklı türdeki karasal bitkilerden fotosentez yoluyla oluşturulmaktadır. Biyokütlenin yeşil karbonun tek yenilenebilir kaynağı olması nedeniyle, biyokütlenin aktif karbon oluşturmak için en iyi hammadde olduğu kanıtlanmaktadır [30].

Aktif karbon, katalizörler, grafen, karbon nanotüpler (KNT'ler), karbon nanofiberler (KNF'ler) ve enerji tabanlı uygulamalar, karbon temelli malzemelerin (KTM'ler) örnekleri olarak yer almaktadır. Şekil 3.1, adsorpsiyon ve katalitik etki alanlarında kullanılan çeşitli KTM formlarını göstermektedir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon ve katalitik etki alanlarında kullanılan çeşitli karbon nanotüp formları

3.1. AKTİF KARBONUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Yoğun karbon içeriğine sahip hammaddeye, inert bir gaz ortamında yüksek sıcaklık uygulamalarının ard arda gerçekleşmesi ile aktif karbon meydana gelmektedir. Karbon hammaddesine inert gaz ortamı sağlanması durumu aktivasyon olarak açıklanırken

ardından sağlanan yüksek sıcaklıkta bırakma olayı ise karbonizasyon yani pirolizin son adımı olarak belirtilmektedir. Aktif karbonun gözenekleri tamamen karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonrası oluşmaktadır. Bu oluşum grafit tabakalarının parçalarının oksidasyonu yahut uçta bulunan grupların giderimi sonrası meydana gelmektedir [31]. Aktivasyon prosedürü, gözenek özelliklerini ve aktif bölgeleri artırmayı amaçlar. Aktif karbonun geliştirilmesinde kimyasal ve fiziksel aktivasyon olmak üzere iki yöntem kullanılır.

3.1.1. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon prosesinde, öncünün dehidrasyon ajanları ve oksidanlar gibi kimyasal aktive edici ajanlarla karıştırılmasıyla iki adım aynı anda gerçekleştirmektedir. Başlangıçta, LB beslemesi, aktivasyon reaktiflerinin bir parçası olarak verilir. H_3PO_4 , $NaOH$ ve $ZnCl_2$ yaygın aktivasyon maddeleri olarak kabul edilmektedir. Aktivasyon sırasında karbon yüzeyindeki hidrokarbon depolimerizasyonunu önlemek için kimyasal reaktifler genellikle organik molekülleri parçalamak veya dehidre etmek için kullanılmaktadır. Emprenye işlemi, aktivasyon ve piroliz süreçleriyle eş zamanlı olarak gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Bu yaklaşımın başlıca avantajları arasında, işlemi daha düşük sıcaklıklarda tek bir aşamada tamamlayabilmesi, daha iyi gözenekli bir yapının geliştirilmesine yol açması, kimyasal ajanların tekrar kullanılabilir olması yer almaktadır [32]. Kimyasal aktivasyon, kimyasal reaktiflerin geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir olabileceği için maliyet etkin ve ekolojik olarak güvenli bir süreçtir. Kimyasal reaktif türleri, emprenye oranları, aktivasyon sıcaklıkları ve reaksiyon süreleri CAP'ı etkilemektedir. Çeşitli kimyasal aktivasyon ajanlarına bağlı olarak, ortalama olarak, yüzeydeki AC'yi oluşturan birçok fonksiyonel grup, neredeyse tümü asit-aktive edilmiş sitelerdir. Bu asit-aktive edilmiş siteler, belirli etkileşimleri kolaylaştırır ve AC'nin, bir iyon taşıyıcısının, sentezini sağlamaktadır. AC'nin hazırlanmasının en iyi yolu, kimyasal aktivasyon sırasında üretilen katran ve diğer istenmeyen bileşiklerin miktarını azaltmaktadır.

3.1.2. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon yolunun iki aşaması karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri olarak kabul edilmektedir. LB malzemeleri öncelikle inert bir atmosferde önerilen sıcaklıkta karbonize edilir ve CO₂, buhar veya karışımlarla (300-800 °C) aktive edilmektedir. Karbonizasyonun ardından, aktivasyon yüksek sıcaklıkta (600 ila 900 °C arasında) gerçekleşmektedir. Aktivasyon gazı genellikle CO₂'dir, çünkü temizdir, kullanımı kolaydır ve 800 °C civarındaki sıcaklıklarda yavaş reaksiyon hızı nedeniyle aktivasyon sürecinin kontrolünü kolaylaştırmaktadır. Karbonizasyon adımının birinci sürecinde, LB yapısındaki bazı bağlar kırılır ve bu da uçucu ürünlerin üretilmesine neden olmaktadır. Ortaya çıkan aktif karbon öncüsü, gözenekli özelliklerden yoksun olmasına rağmen aromatik karbon yapısı oluşturabilmektedir. Oluşan uçucular, bu süreçte gözenekleri tıkayan veya dolduran kondensasyon ve yeniden polimerizasyon reaksiyonlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle, ilk adımın temel amacı, LB besleme malzemesinden biyokömür üretmektir. Ne yazık ki, sonuçta elde edilen AC ön öncüsünün özellikleri uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Aktivasyon adımının ikinci aşaması, AC'nin gözenekli yapısını kötü ürünleri uzaklaştırarak artırabilmektedir. Bunun için uygun bir gaz, buhar veya ikisinin karışımı kullanılabilir. Birçok çalışmaya göre, CO₂, temiz olması, mükemmel sonuçlar göstermesi, gecikmeli bir tepki hızına sahip olması ve yüksek sıcaklıklarda düşük reaktif olması nedeniyle daha ince ayarlanabilirlik ve daha belirgin sonuçlar sağlayabilmektedir [32].

3.2. AKTİF KARBONUN ÖZELLİKLERİ

3.2.1. Yüzey Alanı

Aktif karbon bileşiğinin karakterizasyonunu belirten önemli faktörlerinden biri de yüzey alanı olarak kabul edilmektedir. Aktif karbonun bu özelliğinin detaylı şekilde belirlenmesini sağlayan yöntem BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı hakkında elde edilen bilgiler birbirleriyle direk bağlantılı verilerdir. Adsorpsiyon (yüzeğe tutunma olayı) kavramının incelendiğinde yüzey alanının artışı adsorblayan malzemelerin daha fazla

yüzeyde tutulmasını, bununla birlikte adsorpsiyon değerinin daha büyük olmasını sağlamaktadır. Aktif karbonlarda, mikrogözeneklerin erişilebilir genişlikleri 0,35 ile 1,5-2 nm arasında yer almaktadır [33].

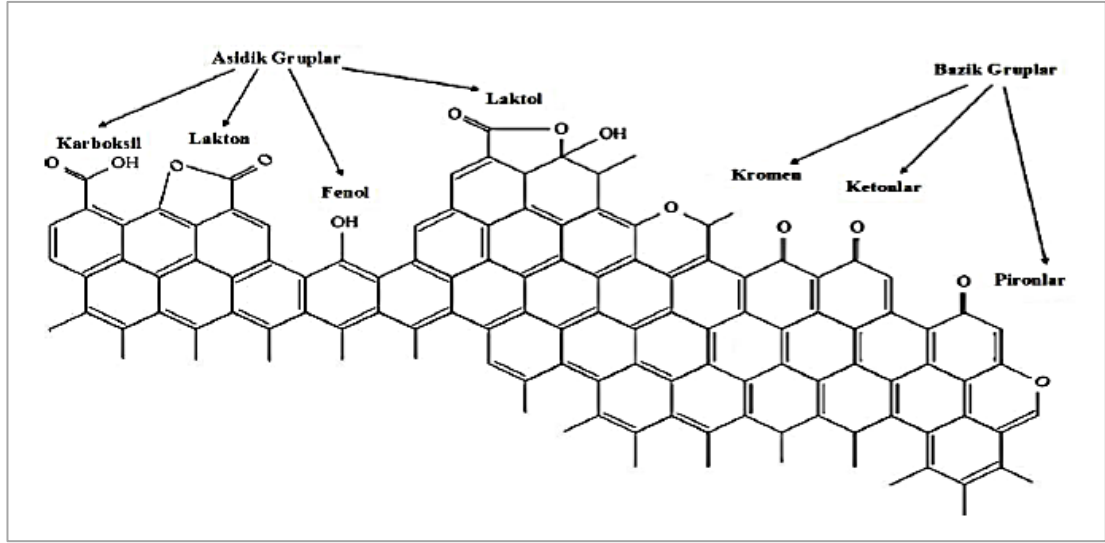
3.2.2. Gözenek Yapısı (Porozite)

Fazla gözeneklilik özelliği gösteren aktif karbonlar gözenek büyüklüğü yarıçapına göre; makro gözenekler, mezo gözenekler ve mikro gözenekler olarak ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma IUPAC tarafından gerçekleştirilmiştir. Mezo gözenekler, dairesel ve silindrsel olarak belirtilirken makro gözenekler ise geçişli yapılar olarak belirtilmektedir. Gözeneklerin yarıçaplarına göre yarıçapı; 50 nm'den büyükse makro gözenekli; 2 nm ile 50 nm arasındaise mezo gözenekli; 2 nm'den küçükse mikro gözenekli aktif karbon olarak adlandırmaktadır [10].

3.2.3. Yüzey Fonksiyonel Grupları

Aktif karbonun yüzey kimyası ile ilgili bilgiler Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile çok rahat bir şekilde elde edinilebilmektedir (Shafeeyan and Daud 2010). Bunun haricinde X-Ray Difraktometresi (X-RD) ile de aktif karbonun kristalik yapısı çok rahat bir şekilde görülebilmektedir. Karbon yapısı için en baskın heteroatomun oksijen olduğu kabul edilmektedir. En sık rastlanan karbon yüzeyindeki oksitler ise; fenolik gruplar, karboksilik gruplar, siklik peroksitler, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları ve asit anhidritler olduğu görülmektedir [34].

Aktif karbonun içeriğinde oksijen, kükürt, karbon, fosfor, azot gibi farklı yapılar bulunabilmektedir. Aktif karbon içerisinde bu elementlerin bulunma şekli ve miktarı adsorbent hammaddenin kendine özgü yapısından ve ilave edilen aktivasyon ajanının kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Bunların yanında fonksiyonel gruplar aktif karbonların baziklik ve asidiklik özelliğini de belirlemektedir (Shafeeyan and Daud 2010). Şekil 3.2 'de aktif karbon yüzeyinde bulunan asidik ve bazik özellikler gösteren fonksiyonel gruplar belirtilmiştir.



Şekil 3.2. Aktif karbonun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar [35].

3.2.4. Görünür Yoğunluk

Aktif karbonun görünür yoğunluğu, bir sabit hacim miktarının ağırlığı kullanılarak hesaplanmaktadır. Aktif karbonun katı veya iskelet yoğunluğu genellikle 2.0 ila 2.1 g/cm³ (125-130 lbs/ft³) arasında değişmektedir (yani, tüm gözenek boşlukları çıkarıldığında). Bununla birlikte, bir aktif karbon örneğindeki parçacıklar arasında önemli miktarda boşluk alanı bulunduğundan, gerçek işletme (görünür) yoğunluğu genellikle daha düşüktür ve 0.4 ila 0.5 g/cm³ (25-31 lbs/ft³) arasında değişmektedir. Aynı kaynak malzemesini karşılaştırırken, daha yüksek görünür yoğunluk genellikle daha büyük hacim aktivitesini ve daha iyi aktive edilmiş karbonu işaret etmektedir. Ayrıca, farklı başlangıç malzemelerini (örneğin, asfaltlı kömür vs. linyit vs. odun) gösterebilmektedir. Aktif karbonun katı veya iskelet yoğunluğu genellikle 2000 ila 2100 kg/m³ (125-130 lbs/ft³) arasında yer almaktadır. Ancak, bir aktif karbon örneğinin gerçek veya görünür yoğunluğu, parçacıklar arasındaki hava boşluğunun önemli bir kısmını oluşturacağından, yaklaşık olarak 400 ila 500 kg/m³ (25-31 lbs/ft³) civarında olması beklenmektedir. Daha büyük hacim aktivitesi ve daha iyi kaliteli aktif karbon genellikle daha yüksek yoğunlukla ilişkilendirilmektedir. Aktif karbonun görünür yoğunluğu ASTM D 2854-09 (2014) kullanılarak hesaplanmaktadır [36].

BÖLÜM 4

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Mikrodalga destekli piroliz yöntemi son dönemlerde bir çok avantajından dolayı daha çok tercih edilen geri dönüşüm yöntemleri arasında yer almaktadır.

Putri Humaira Monashofian Putra ve arkadaşları Malezya belediye atıklarından gelen karışık plastikleri numune olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada, farklı şekillerdeki demir metalinin (toz ve bobin) etkileşimi araştırılmıştır. Polistiren (PS), polipropilen (PP) ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) olmak üzere üç tür plastik 1:1:1 oranında karıştırılmıştır. Demir tozu:demir bobin oranı 5:5, 10:5, 5:10 ve 10:10 oranlarında değiştirilerek kullanılmıştır. Karışık plastiklerin (PS, PP ve LDPE) demir tozu ve bobin oranı 10:5 olduğunda piroliz işlemi sonucunda en yüksek verim, %70.24 olarak elde edilmiştir, bunu 5:10, 10:10 ve 5:5 oranları için sırasıyla %65.19, %52.72 ve %40.38 izlemiştir. Metal tozu, mikrodalga radyasyonunu emerken, metal bobin mikrodalga radyasyonunu yüzeyinde yoğunlaştırır ve yansıtır. Mikrodalga emilimi ve yansıması arasındaki sinerjik etki, plastiklerin daha yüksek oranda parçalanmasına ve daha yüksek yağ verimi elde edilmesini sağladığı belirtilmiştir [37].

Xikui Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kullanılan kapok ahşabı kapok ağacı atık malzemesinden kaynaklanmaktadır. Kapok ağacı, Güney Çin Teknoloji Üniversitesi'ndeki ormancılık katı atık imha sahasından toplanmıştır. Bu çalışma, tarımsal ormancılık katı atıklarının mikrodalga destekli piroliz yoluyla yüksek değerli gözenekli karbona dönüştürülmesine odaklanmıştır. Hammadde olarak kapok odunu (KW) ve karbon ve nitrojen kaynağı olarak *Chlorella vulgaris* (CS) kullanılarak, KW

ve CS arasındaki 3:7 karışım oranında elde edilen gözenekli karbon K3C7PC, 2909,78 m²/g ile en yüksek özgül yüzey alanına (SSA) sahip olup, gözenek hacmi 3,44 cm³/g'a ulaşmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçları, KW biyokömürünün CS tarafından üretilen azotlu bileşiklerin bir kısmını koruduğunu göstermektedir. Üç elektrotlu test, KW'nin pirolizinden elde edilen KWPC'nin özgül kapasitesinin yalnızca 253,8 F/g olduğunu, oysa KW ile %70 CS karıştırıldıktan sonra K3C7PC'nin özgül kapasitesinin 380 F/g'ye ulaştığını göstermektedir. Bu nedenle, kapok ağacı ve chlorella vulgaris 'nin birlikte pirolizi yoluyla nitrojen açısından zengin gözenekli karbon üretmek mümkün olduğu sonucu çıkartılmaktadır [38].

Prakash Parthasarathy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın amacı, hurma çekirdeğinin geleneksel ve mikrodalga destekli piroliz yöntemlerinin bir yaşam döngüsü değerlendirmesini gerçekleştirmektir. Çalışma ayrıca iki sürecin teknik ve ekonomik analizini de değerlendirmektedir. Hurma çekirdeği atığının fiziksel ve termal analizleri, biyokütlenin yüksek enerjili bir kaynak olduğunu göstermiştir (Net kalorifik değer-15,6 MJ/kg). Yaşam döngüsü değerlendirmesi, MW pirolizinin geleneksel pirolize göre iklim değişikliği (%14,94 daha fazla), ozon tükenmesi (%14,29 daha fazla), iyonlaştırıcı radyasyon (%14,36 daha fazla) ve fotokimyasal ozon üretimi (%14,44 daha fazla) üzerinde daha büyük bir etkisi olduğunu göstermiştir. Bu, geleneksel pirolizin çevreye MW pirolizinden daha az zararlı olduğunu göstermektedir. Teknik ve ekonomik analiz, geleneksel piroliz modunun, karlılık, finansal istikrar ve genel başarı açısından hurma çekirdeği atıklarının değerlendirilmesi için MW pirolizine göre üstün olduğunu ortaya koymaktadır [39].

William Spencer ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın amacı kömür bazlı AC üretim proses yöntemlerini, AC özelliklerini ve prosesi ve ürün kalitesini etkileyen temel değişkenleri incelemektir. Bu incelemede, dünya çapındaki AC'nin çoğunun bitümlü ve alt-bitümlü kömürden türetildiği, ancak düşük kaliteli kömürlerin, yüksek kaliteli kömürlere kıyasla daha yüksek aktivasyon reaktivitesi ve artırılmış gözeneklilik nedeniyle AC üretimi için daha uygun olduğu bulunmuştur. Kömür bazlı AC, yüzey fonksiyonelliği, gözenekli yapısı, düşük maliyeti, yeniden aktivasyon gerektirmeden tek kullanımlık uygunluğu ve yeniden kullanım potansiyeli nedeniyle adsorpsiyon için tercih edilmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı ile BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey

alanı arasında pozitif bir korelasyon ve KOH ve NaOH yüzdelerinin AC verimi ve yüzey alanı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Kömür türü, kalite, partikül boyutu, kimyasal bileşim ve aktivasyon yöntemi, aktivasyon sıcaklığı ve ön ve son işleme adımları gibi proses koşulları, AC üretimini, kalitesini ve verimini etkilemektedir. Kimyasal olarak aktif hale getirilmiş karbonun yüzey alanı ve iyot sayısı, termal olarak aktif hale getirilmiş karbona göre daha yüksektir. İlmienit/demir oksit aktivasyonunun sürdürülebilir kullanımı, yüksek iyot içeriği nedeniyle su arıtımı için uygun AC üretmektedir. Yüksek kül içeriğine sahip düşük kaliteli kömürler, kül içeriğini en aza indirmek için yeşil toplayıcılar veya gravite ayırma ile kullanılabilir [40].

AA Thamer ve arkadaşlarının yaptığı bu inceleme, biyokütle türevli aktif karbon nanokompozitlerinin (AKNC'lerin) su arıtımı için potansiyelini, bunların sentezine ve uygulamasına odaklanarak kapsamlı bir şekilde araştırmayı amaçlamaktadır. İnceleme ayrıca metal nanopartiküllerle yapılan modifikasyonlar yoluyla elde edilen üstün adsorpsiyon kapasitelerini ve adsorpsiyon sürecini etkileyen kritik faktörleri vurgulamaktadır. Nanokompozitler, AC'lerin adsorpsiyon özelliklerini artırarak geleneksel AC performansını aşmanın bir yolu olarak ortaya çıkmıştır. Biyokütle bazlı aktif karbon nanokompozitler (ACNC'ler), yüksek yüzey alanları ve maliyet etkinlikleri nedeniyle umut vaat etmektedir. Bu inceleme, biyokütle bazlı ACNC'lerdeki son gelişmeleri incelemekte, onların dikkate değer adsorpsiyon verimliliklerine vurgu yaparak, etkili ve uygun maliyetli ACNC'lerin geliştirilmesine yönelik gelecekteki araştırmalara yol açmaktadır. ACNC uygulamaları için gerçek zamanlı iletişimin kullanılması, maliyet endişelerine çözüm getirmek için uygulanabilir bir yaklaşım sunmaktadır [41].

Subramanian Ramanathan ve arkadaşları bu çalışmayı Atık kağıt bardakların pirolitik ayrıştırılması, aktif karbon malzemesine dönüştürülmesi amacıyla gerçekleştirmişlerdir. Atık kağıt bardaklar, karbon kaynağı (P-karbon) olarak kullanılmıştır. Floresan molekülleri bu karbon yüzeyine immobilize edilmiştir. Kompozit P-karbon/Floresan, alternatif bir süperkapasitör malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sentezlenen malzemelerin yapısı ve özellikleri, XRD, SEM, EDX, UV ve TGA gibi bazı karakterizasyon teknikleri ile, malzemenin içinde bulunan fonksiyonel gruplar ise FT-IR ve Raman spektral çalışmaları ile

doğrulanmıştır. Malzemenin elektrokimyasal davranışı, Döngüsel Voltametri (CV), Galvanostatik şarj deşarj (GCD) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) çalışmaları ile analiz edilmiştir. Sentezlenen elektroaktif kompozit P-karbon/Floresan, bireysel malzemeler olan P-karbon ve Floresan ile karşılaştırıldığında 214 Fg^{-1} gibi mükemmel bir kapasitans değeri göstermiş ve 1000 şarj deşarj döngüsü boyunca iyi bir döngüsel stabilite sergilemiştir. Çalışma, atık karbon malzemelerin enerji depolama uygulamaları için modifiye edilebileceği gerçeğine ışık tutmaktadır [42].

Jing Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yalnızca atık tek kullanımlık kağıt bardakların (WDPC) geri dönüşümü için kolay ve etkili bir yol sağlamakla kalmayıp aynı zamanda mükemmel özelliklere sahip karboksimetilselüloz (CMC) kompozitleri üretimini inlemişlerdir. Bazı ham maddelerden üretilen selülozun maliyeti oldukça yüksektir. Ayrıca, özel şekilli ve düşük dereceli olan selülozun suda çözünür polimerlerde dağılımı oldukça zayıftır. Bu sorunu çözmek için selüloz, atık tek kullanımlık kağıt bardaklardan ayrılmış ve ardından karboksimetilselüloz eterifikasyon ile sentezlenmiştir. Optimum koşullar altında, eterifikasyon sıcaklığı $70 \text{ }^\circ\text{C}$, eterifikasyon süresi 1,5 saat, monokloroasetik asit kütlesi 7 g, CMC'nin DS'si 1,21 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan CMC, $25\text{--}50 \text{ }\mu\text{m}$ çapında şerit ve çubuk benzeri şekiller ortaya çıkmıştır. Ayrıca hazırlanan CMC'ler mükemmel bir termal stabilite göstermiştir. Diğer CMC'lerle karşılaştırıldığında, bu çalışmada hazırlanan CMC'nin esnek kompozitler ve fonksiyonel malzemelerde potansiyel uygulamalara sahip olabileceği vurgulanmıştır [43].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. KULLANILAN HAMMADDELER

Gerçekleştirilen çalışmada atık kağıt bardaklar hammadde olarak kullanılmıştır. Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi'nde bulunan öğrenci kantininden toplanan atık kağıt bardaklar, temizlenmek amacıyla çeşme suyu ile yıkanmıştır. Oda sıcaklığında 2 gün boyunca kurutulan kağıt bardaklar, daha sonra atık parçalama makinesinde parçalanarak boyutları 3-5 mm olacak şekilde küçük parçalara ayrılmıştır. Parçalanmış atık kağıt bardaklar, nemini almak üzere 24 saat boyunca 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atık kağıt bardaklar ve öğütme işlemi

5.2. MİKRODALGA DESTEKLİ PİROLİZ SİSTEMİ

Çalışmada mutfak tipi 800 Watt güce ve 2,45 GHz frekansa sahip Samsung mikrodalga fırın modifiye edilerek kullanılmıştır. Mikrodalga fırın ısıtma odasının üst tarafından, rektör olarak kullanılan balonun boyun kısmı çıkabilecek kadar delik açılmıştır. Şekil 5.5’de mikrodalga destekli piroliz sistemi gösterilmektedir. Mikrodalga destekli piroliz sisteminde, ortam havası ısıtılmadan doğrudan malzeme ısıtıldığı için piroliz işlemi sırasında ısı kaybı gerçekleşmektedir. Bu durumu önleyebilmek amacıyla reaktör olarak kullanılan balonun çevresi yüksek sıcaklık şartlarına dayanıklı olan seramik yünü ile kaplanmıştır.

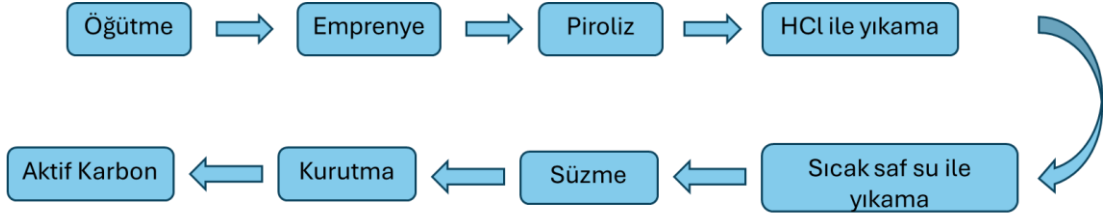
Deneysel çalışmalarda, atık kağıt bardaklardan aktif karbon üretmek amacıyla iki farklı yöntem denenmiştir. Birinci yöntemde öncelikle atık kağıt bardaklar 3-5 mm boyuta gelinceye kadar öğütülmüştür. Daha sonra öğütülmüş kağıt bardak parçalarına iki farklı kimyasal ile kimyasal ön işlem uygulanmıştır. Bu amaçla NaOH ve KOH çözeltileri hazırlanarak, ağırlıkça 1:1 ve 2:1 oranlarında atık kağıt bardak parçalarına emprenye ettirilmiştir. Emprenye işlemi sonrasında elde edilen ürünler Şekil 6.2’de verilmiştir. Emprenye işlemi sonrasında numuneler 24 saat boyunca 105 °C’de kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında pirolize hazır hale getirilen numuneler Çizelge 6.1’de belirtilen şartlarda piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Piroliz işleminde 450 Watt ve 600 Watt olmak üzere iki farklı mikrodalga gücünde çalışılmıştır. Piroliz işlemi sonrasında elde edilen biyokömür, aktifleştirilmek üzere 1 M HCl çözeltisinde 3 saat boyunca kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi sonrasında elde edilen ürünün boşluklarında HCl kalıntıları bulunduğundan, HCl kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla sıcak saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. pH 7 seviyelerine gelene kadar yıkama işlemi tekrarlanmıştır. Yıkama işlemi tamamlanan numuneler daha sonra 0,45 µ gözenek çapına sahip filtreden süzülerek 105 °C’de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlanan aktif karbon örnekleri, analizlerin gerçekleştirilmesi için numune kaplarında saklanmıştır.

İkinci yöntemde ise piroliz işlemine kadar gerçekleştirilen adımlar aynen uygulanmıştır. Piroliz işleminden sonra elde edilen ürünlerin ikincil aktivasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, birinci adımda uygulanan kimyasal emprenye işlemi tekrar

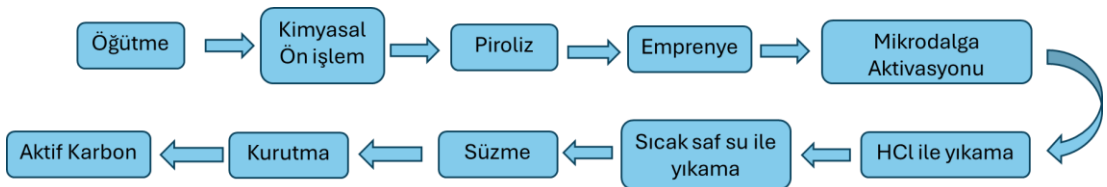
uygulanmış ve daha sonra mikrodalga aktivasyonu için 300 Watt 10 dk boyunca mikrodalga işlemine tabi tutulmuştur. Mikrodalga aktivasyonu sonrasında ise aktif karbon üretim süreci birinci yöntemdeki ile benzer şekilde uygulanmıştır. Deneysel çalışmada uygulanan adımlar Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.2. Emprenye işlemi gerçekleştirilen atık kağıt bardak parçaları



Şekil 5.3. Emprenye işlemi gerçekleştirilen atık kağıt bardak parçaları



Şekil 5.4. Emprenye işlemi gerçekleştirilen atık kağıt bardak parçaları

Çizelge 5.1.Mikrodalga destekli piroliz sistemi deneysel çalışma şartları.

Numune Adı	Mikrodalga Gücü (Watt)	Numune Miktarı (g)	Emprenye Kimyasalı	I. Emprenye Oranı	II. Emprenye Oranı
S1-K1	450	30	NaOH	1:1	-
S1-K2	450	30	NaOH	1:1	1:1
S2-K1	450	30	NaOH	2:1	-
S2-K2	450	30	NaOH	2:1	2:1
S3-K1	450	30	KOH	1:1	-
S3-K2	450	30	KOH	1:1	1:1
S4-K1	450	30	KOH	2:1	-
S4-K2	450	30	KOH	2:1	2:1
S5-K1	600	30	NaOH	1:1	-
S5-K2	600	30	NaOH	1:1	1:1
S6-K1	600	30	NaOH	2:1	-
S6-K2	600	30	NaOH	2:1	2:1
S7-K1	600	30	KOH	1:1	-
S7-K2	600	30	KOH	1:1	1:1
S8-K1	600	30	KOH	2:1	-
S8-K2	600	30	KOH	2:1	2:1
Kontrol-1	450	30	-	-	-
Kontrol-2	600	30	-	-	-

Piroliz işlemi sırasında reaktör içerisinde bulunan oksijeni ortamdan çıkarmak ve oksijensiz bir ortam hazırlayabilmek amacıyla, reaktör içerisinden reaksiyon süresi boyunca 0,3 L/dk N₂ gazı geçirilmiştir. Reaktör içerisine giden gaz debisi, gaz debimetresi kullanılarak ayarlanmıştır.

Çalışma sonuçlarını karşılaştırabilmek amacıyla, 450 Watt ve 600 Watt mikrodalga gücünde, kimyasal emprenye uygulanmamış örneklerin pirolizi gerçekleştirilmiş ve kimyasal aktivasyonsuz aktif karbon örnekleri de hazırlanmıştır. Mikrodalga destekli piroliz sisteminde, dielektrik özellikleri düşük olan malzemelerin mikrodalgaları absorplaması mümkün değildir. Bu nedenle ısıtma işleminin sağlanabilmesi amacıyla mikrodalgaları absorplayabilecek, dielektrik özellikleri yüksek malzemelerin ısınma özelliklerinden faydalanılmaktadır. Dielektrik özellikleri yüksek olan malzemeler,

mikrodalgaları absorplayamayan malzemeler ile birlikte kullanılarak birlikte ısınmasını sağlayabilmektedir. Atık kağıt bardak parçalarının mikrodalga absorplayabilme kapasiteleri oldukça düşüktür. Kimyasal emprenye işlemi gerçekleştirilen örneklerde emprenye işlemi ile atık kağıt bardak parçalarının mikrodalgaları absorplayabilme kapasiteleri arttırılmıştır. Ancak kimyasal emprenye ettirilmeyen örneklerde mikrodalga ısıtma işleminin gerçekleştirilebilmesi için dielektrik özellikleri daha yüksek olan, ceviz kabuğunun pirolizi sonucunda elde edilmiş olan biyokömür kullanılmıştır. Bütün deneysel çalışmalar 30 dk bekletme süresinde iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli sistemlerde sıcaklık kontrolü ve sıcaklık ölçümü oldukça zordur. Deney sırasında sıcaklık ölçümü gerçekleştirilebilmek için özel donanımlı termokuplların kullanılması gerekmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında özel donanımlı termokupl imkanı bulunamadığı için piroliz işlemi sırasında sıcaklık ölçümü gerçekleştirilememiştir. Bunun yerine piroliz işlemi sonucunda termokupl hızlı bir şekilde reaktöre daldırılarak sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. Mikrodalga destekli piroliz düzeneği

5.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

5.3.1. 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.

5.3.2. 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 Nicoletti S10 FT-IR Spectrometer ile FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. 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.

5.3.4. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

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

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. BET YÜZEY ALANI VE MİKROGÖZENEKLİLİK ANALİZ SONUÇLARI

Atık kağıt bardakların mikrodalga destekli pirolizi sonucunda elde edilen bütün aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ve mikro gözeneklilik analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında taşıyıcı gaz olarak N₂ gazı kullanılmış olup tüm numunelerde tek nokta ve çok nokta yüzey alanları belirlenmiştir. Ayrıca aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Aktif karbon örneklerine ait BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

BET yüzey alanı analiz sonuçları incelendiğinde 450 Watt mikrodalga gücünde gerçekleştirilen deneylerde KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin NaOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerine kıyasla daha yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda en yüksek BET yüzey alanı 717,13 m²/g olarak tespit edilirken NaOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda en yüksek BET yüzey alanı 247,21 m²/g olarak tespit edilmiştir.

450 Watt mikrodalga gücünde gerçekleştirilen deneylerde tüm örneklerde, tek kademeli aktivasyon işlemi gerçekleştirilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanlarının çift kademeli aktivasyon gerçekleştirilen örneklere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 450 Watt mikrodalga gücünde en yüksek BET yüzey alanı 717,13 m²/g ile S3-K1’de elde edilirken, bunu 639,24, 247,21 ve 138,59 m²/g ile S4-K1, S2-K1 ve S1-K1 takip etmiştir. Çift kademeli aktivasyon ile üretilen aktif karbonlarda, aktivasyonda NaOH kullanıldığında S1’de BET yüzey alanı %28 azalırken S2’de %75 azalmıştır. Kimyasal aktivasyonda KOH kullanılması

durumunda ise S3 ve S4'te BET yüzey alanlarının yaklaşık olarak %95 azaldığı tespit edilmiştir.

Kimyasal aktivasyonda kullanılan maddenin empenye oranına göre değerlendirme yapıldığında, NaOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda, NaOH empenye oranının artması BET yüzey alanının artmasını sağlamıştır. KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda, KOH empenye oranının artması ise BET yüzey alanının azalması ile sonuçlanmıştır.

600 Watt mikrodalga gücünde en yüksek BET yüzey alanı sonuçlarına kimyasal aktivasyonda KOH kullanılan aktif karbon örneklerinde ulaşılmıştır. En yüksek BET yüzey alanı 1226,6 m²/g ile S7-K1'de elde edilirken bunu 871,41 m²/g ile S8-K1 ve 694,22 m²/g ile S7-K2 izlemiştir. 450 Watt gücünde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlarla tutarlı şekilde kimyasal aktivasyonda NaOH kullanılan tüm örneklerin BET yüzey alanı sonuçlarının düşük olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal aktivasyonda NaOH kullanılan aktif karbon örneklerinde en yüksek BET yüzey alanına 126,83 m²/g ile S6-K1'de ulaşılmıştır.

450 Watt mikrodalga gücünde gerçekleştirilen deneylere benzer şekilde tek kademeli aktivasyon ile üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının daha geniş olduğu görülmektedir. İki kademeli aktivasyon gerçekleştirilen aktif karbon örneklerinde kimyasal aktivasyonda NaOH kullanıldığında BET yüzey alanlarında önemli bir değişiklik gözlenmezken KOH kullanıldığında BET yüzey alanlarının %43-73 oranında düştüğü tespit edilmiştir.

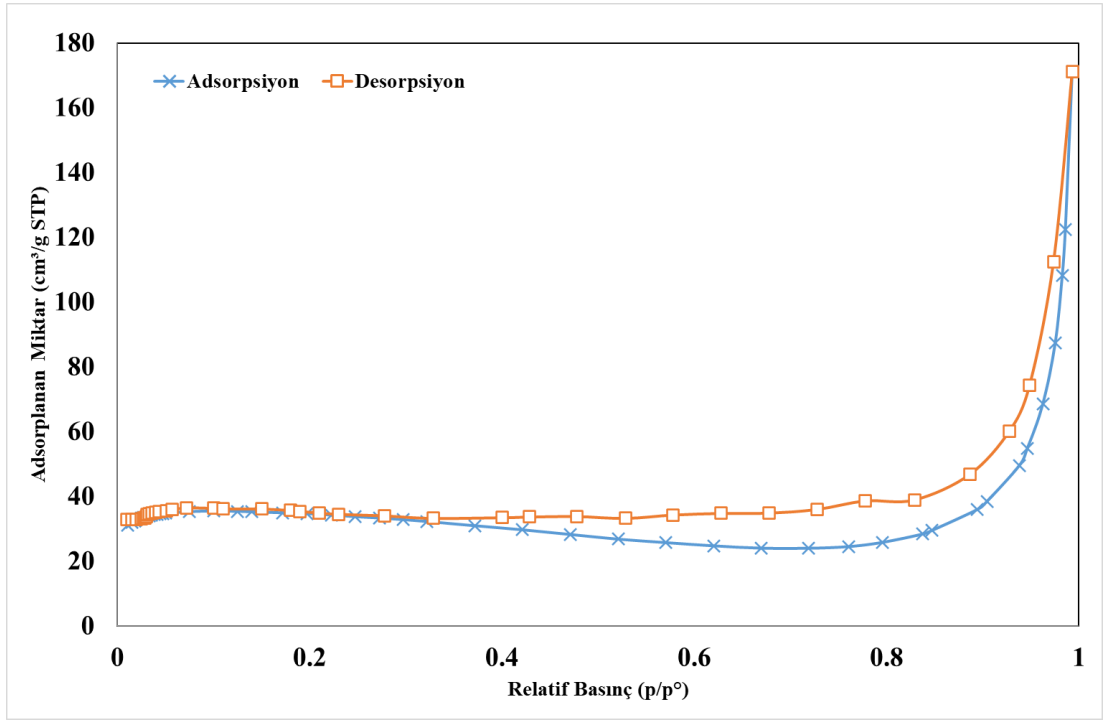
600 Watt mikrodalga gücünde kimyasal aktivasyonda kullanılan NaOH oranının artması BET yüzey alanlarının artmasını sağlarken, KOH kullanıldığında artan empenye oranlarında BET yüzey alanlarının düştüğü görülmüştür.

Çizelge 6.1.BET Yüzey alanı analiz sonuçları

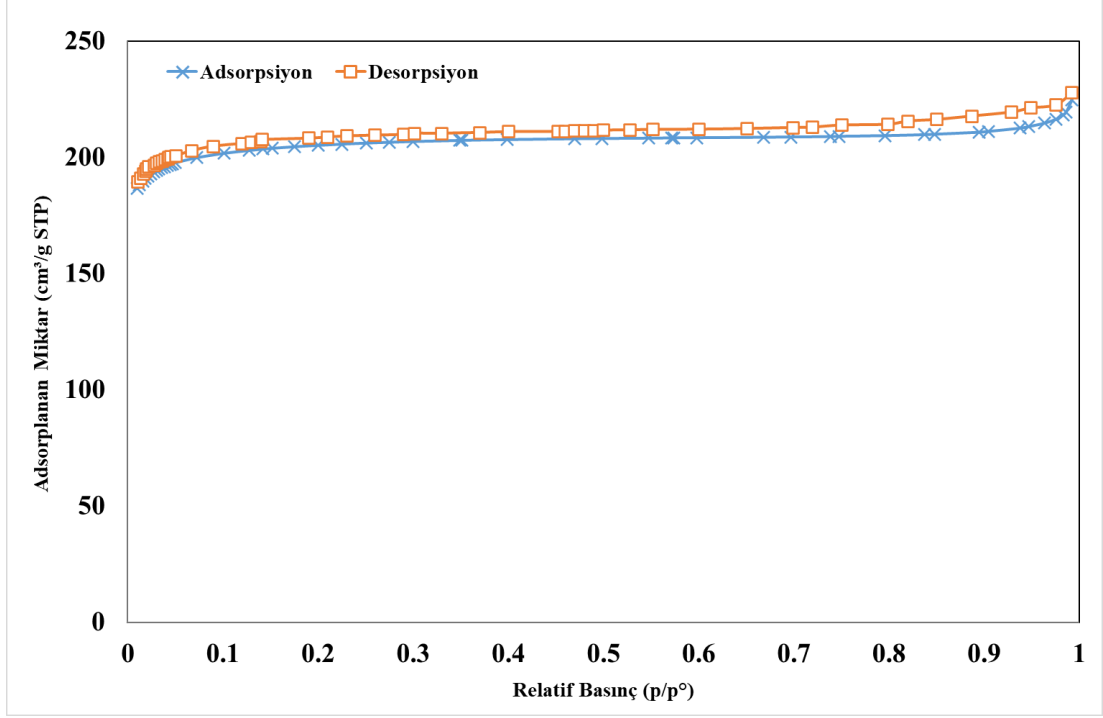
Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (Å)
S1-K1	138,59	67,088	0,1964	56,70
S1-K2	98,98	18,206	0,1676	67,73
S2-K1	247,21	61,31	0,2039	33,00
S2-K2	60,39	26,447	0,1402	89,62
S3-K1	717,13	49,667	0,3863	21,55
S3-K2	33,82	0,244	0,0155	18,42
S4-K1	639,24	37,244	0,3375	21,12
S4-K2	37,55	0,322	0,0187	19,98
S5-K1	46,21	14,621	0,1126	97,54
S5-K2	49,26	36,459	0,2354	191,14
S6-K1	126,83	50,393	0,1273	40,14
S6-K2	168,30	124,664	0,2264	53,82
S7-K1	1226,6	142,967	0,701	22,86
S7-K2	694,22	77,618	0,4081	23,51
S8-K1	871,41	79,495	0,4622	21,21
S8-K2	231,13	24,635	0,1478	25,59
Kontrol-1	138,53	33,161	0,096	27,72
Kontrol-2	118,87	41,394	0,0918	30,88

Şekil 6.1-6.4'de en yüksek BET yüzey alanına sahip olan S3-K1, S4-K1, S7-K1 ve S8-K1'e ait adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri verilmiştir. Adsorpsiyon desorpsiyon grafikleri incelendiğinde S3-K1' in Tip III şeklindeki adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Tip III adsorpsiyon izotermi genellikle, adsorban ve adsorblanan madde arasındaki ilginin zayıf olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermilerinin farklı yollar izlemesi aktif karbon içerisinde kılcal yoğunlaşma

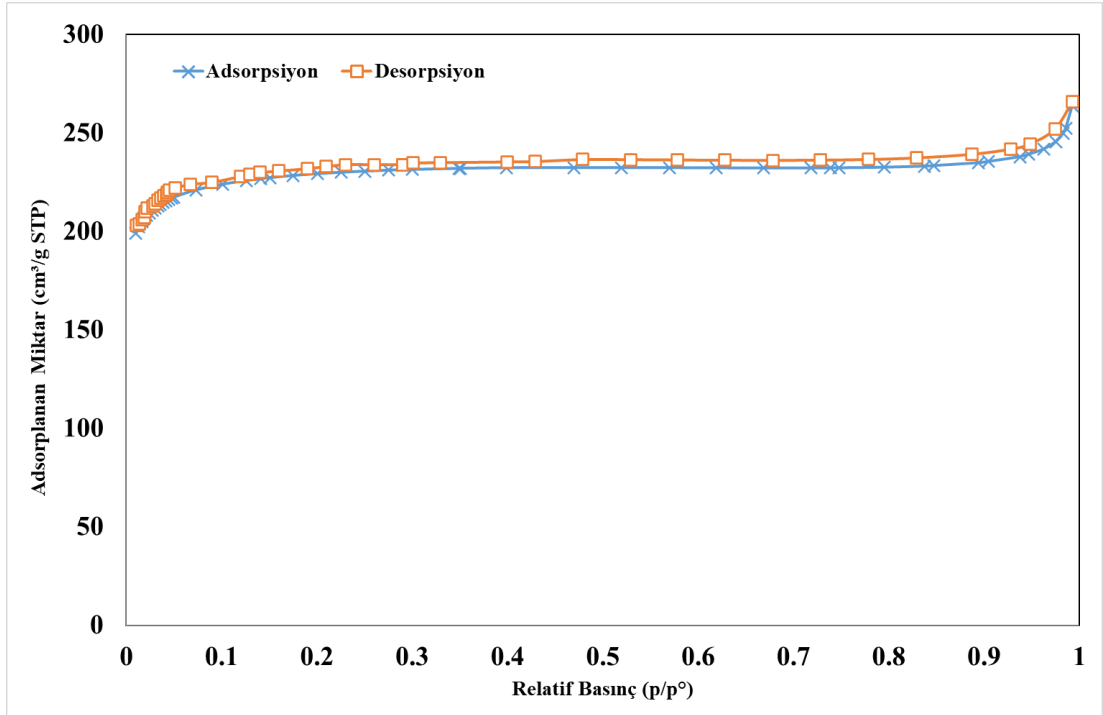
olduğunu göstermektedir. S4-K1, S7-K1 ve S8-K1'in adsorpsiyon-desorpsiyon grafiklerinin birbirlerine benzer olduğu görünmekte olup, Tip I adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Tip I adsorpsiyon izotermi, adsorban ile adsorplanan madde arasındaki ilginin güçlü olduğunu göstermektedir. Tip I adsorpsiyon izotermi, ağırlıklı olarak mikro ve mezo gözenek yapısına sahip olan katılarda görülmektedir.



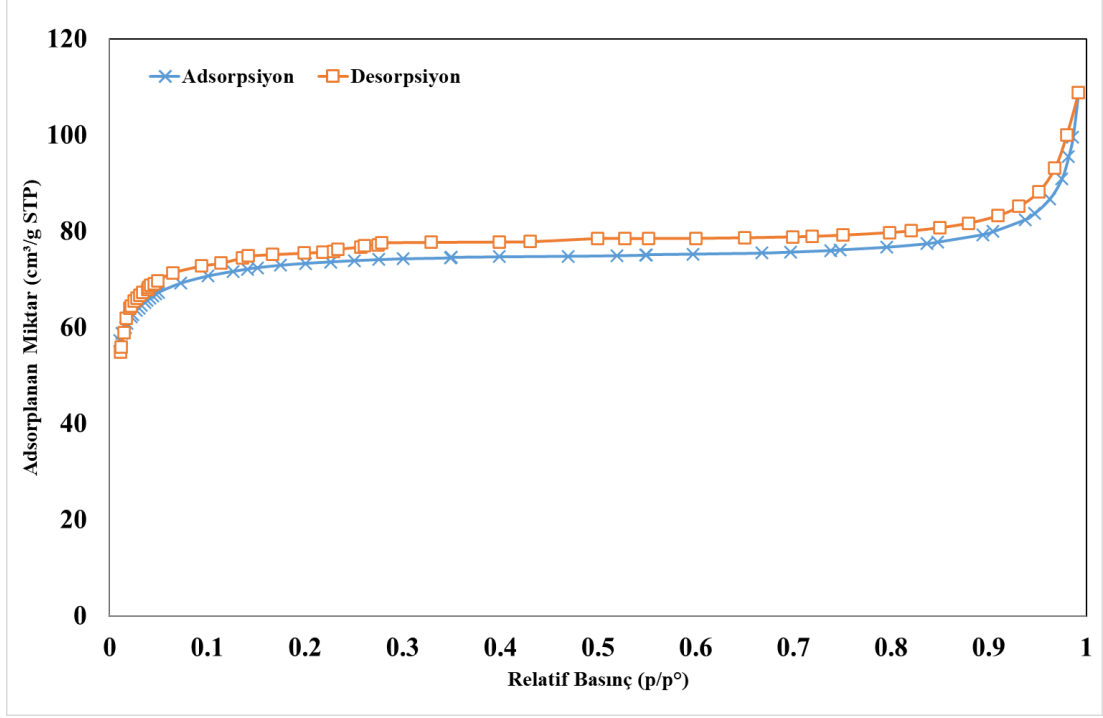
Şekil 6.1. S3-K1 adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği



Şekil 6.2. S4-K1 adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği



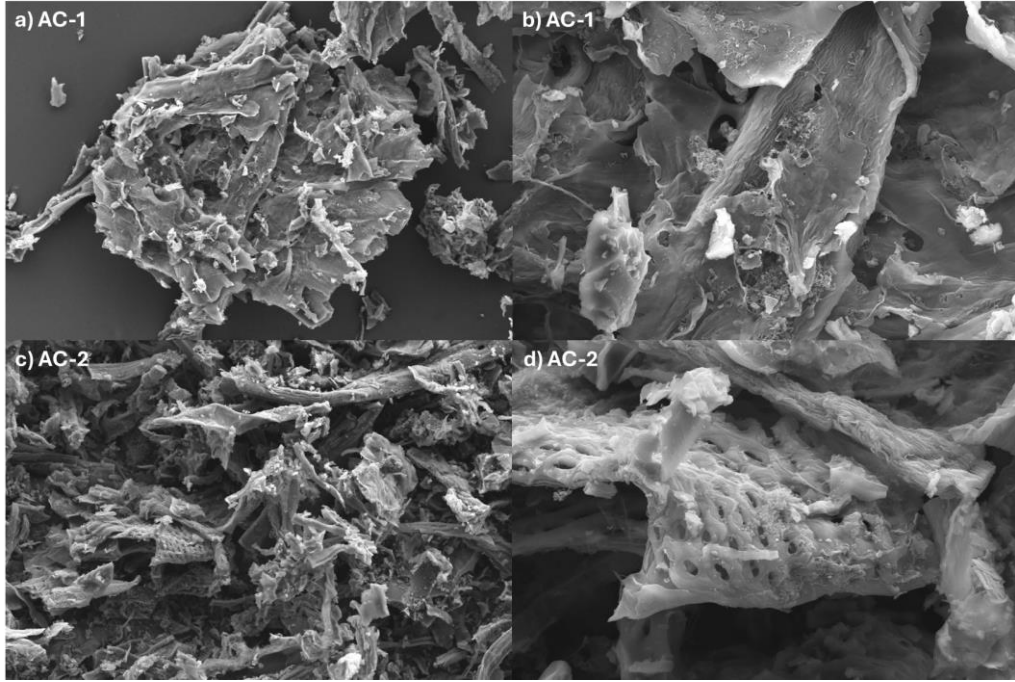
Şekil 6.3. S7-K1 adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği



Şekil 6.4. S8-K1 adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

6.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) ANALİZ SONUÇLARI

Atık kağıt bardaklardan üretilen aktif karbonların yüzey morfolojisini incelemek üzere SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.5'te kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmeden üretilen aktif karbona ait SEM analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonucu incelendiğinde kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmeden üretilen aktif karbonlarda yeterince gözenek oluşumu gerçekleşmediği görülmektedir. Şekil 7.5-b'de kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmeden 400 Watt mikrodalga gücünde, Şekil 7.5-d'de ise 600 Watt mikrodalga gücünde üretilmiş olan aktif karbonda oluşmuş olan gözenekler görülmektedir. 400 Watt mikrodalga gücünde yeterince gözenek oluşumu tespit edilemezken 600 Watt mikrodalga gücünde gözenek oluşumu gerçekleştiği görülmektedir.

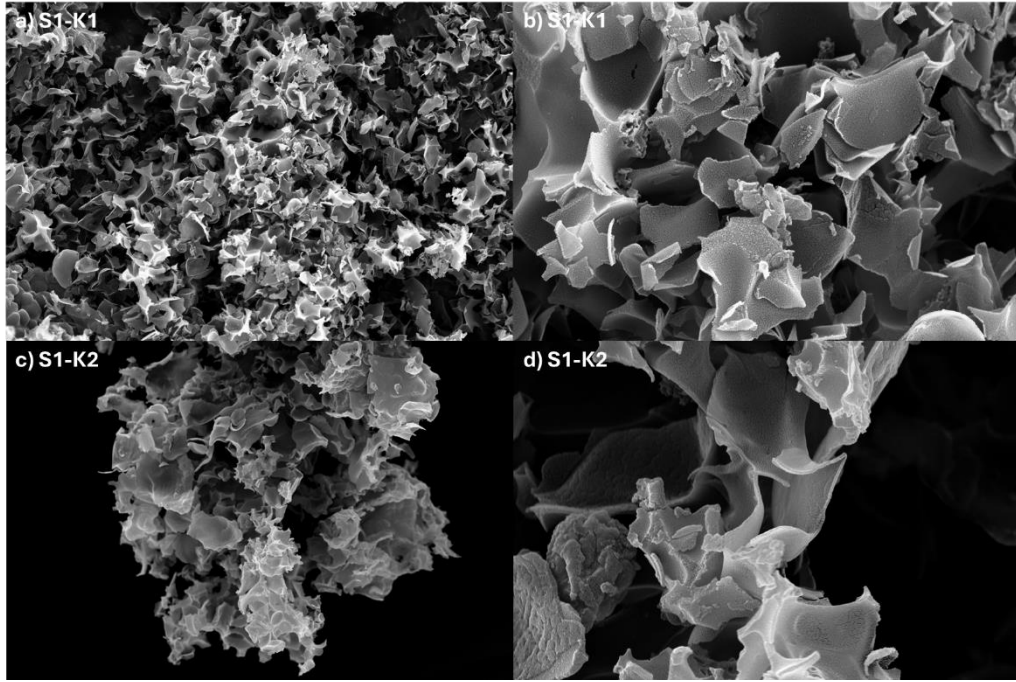


Şekil 6.5. D3-15 SEM görüntüsü ve mikrogözenek çapları.

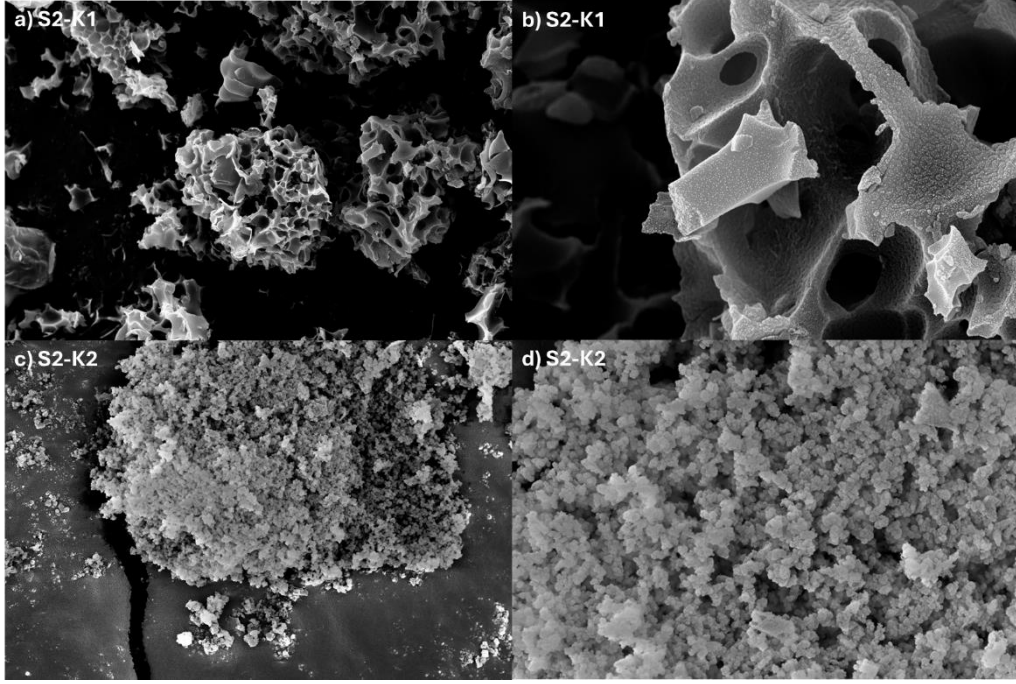
Şekil 6.6-6.12’de tek kademeli kimyasal aktivasyon ve iki kademeli kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonların SEM analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde bütün aktif karbon örneklerinde çeşitli formasyonlarda gözenekli yapılar oluştuğu görülmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde NaOH kullanılan S1, S2, S5 ve S6 aktif karbonlarında hem 1:1 hem de 2:1 oranında tek kademeli aktivasyon işlemi gerçekleştirildiğinde (S1-K1, S2-K1, S5-K1, S6-K1), aktif karbon yüzeyinde belirgin şekilde gözenek oluşumu gözlenmiştir (Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.10, Şekil 6.11). Ancak 2:1 oranında iki kademeli aktivasyon işlemi gerçekleştirildiğinde (S2-K2, S6-K2) aktif karbon yüzeyinde gözenek formasyonlarının belirginliği kaybolmuştur. SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi gözenek yerine bulut benzeri bir yapı oluştuğu görülmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde NaOH kullanılması gözenek yapılarının bozulmalarına neden olmuştur. Tek kademeli ve iki kademeli aktivasyon işlemi ile üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri karşılaştırıldığında tek kademeli olarak üretilen aktif karbonların gözenek yapılarının daha düzenli oldukları görülmektedir.

Kimyasal aktivasyon işleminde KOH kullanılan hem tek kademeli hem de iki kademeli aktivasyon işlemi sonucunda üretilen S3, S4, S7 ve S8 aktif karbonlarında

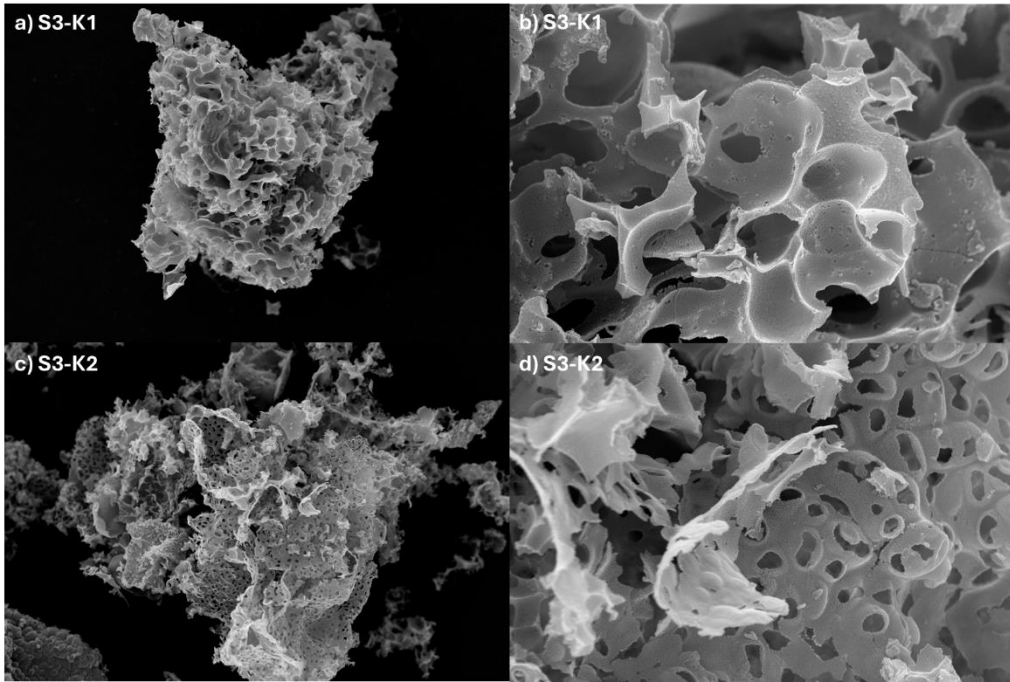
düzgün yapılı gözenekler görülebilmektedir. Ancak iki kademeli aktivasyon işlemi ile karşılaştırıldığında tek kademeli aktivasyon ile üretilen aktif karbon örneklerinde (S3-K1, S4-K1, S7-K1 ve S8-K1) daha düzenli yapıya sahip gözeneklerin oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.8, Şekil 6.9, 6.12, 6.13). Aktivasyon işleminde KOH kullanılan tüm aktif karbon örneklerinde NaOH kullanılan aktif karbon örneklerine kıyasla daha düzenli ve daha fazla gözenek oluştuğu görülmektedir.



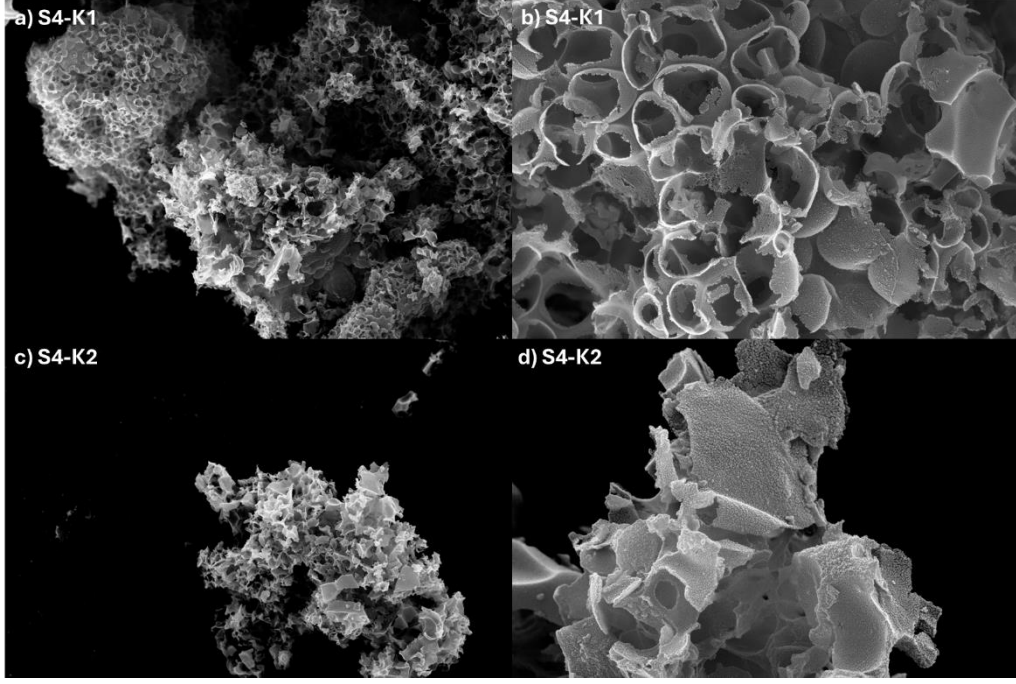
Şekil 6.6. S1-K1 ve S1-K2 SEM görüntüleri



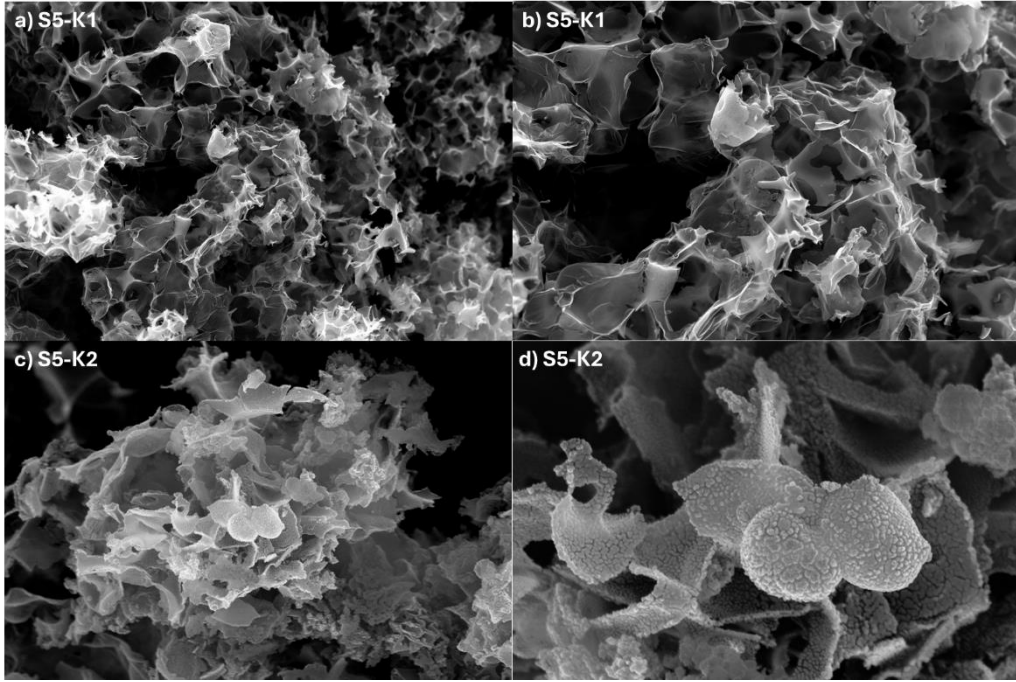
Şekil 6.7. S2-K1 ve S2-K2 SEM görüntüleri



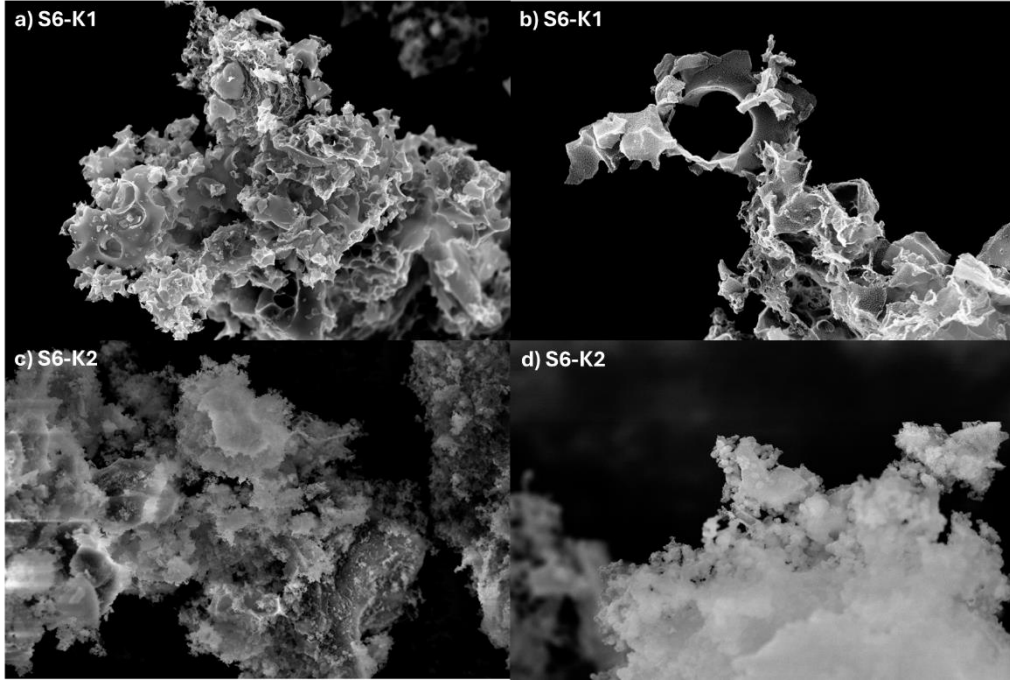
Şekil 6.8. S3-K1 ve S3-K2 SEM görüntüleri



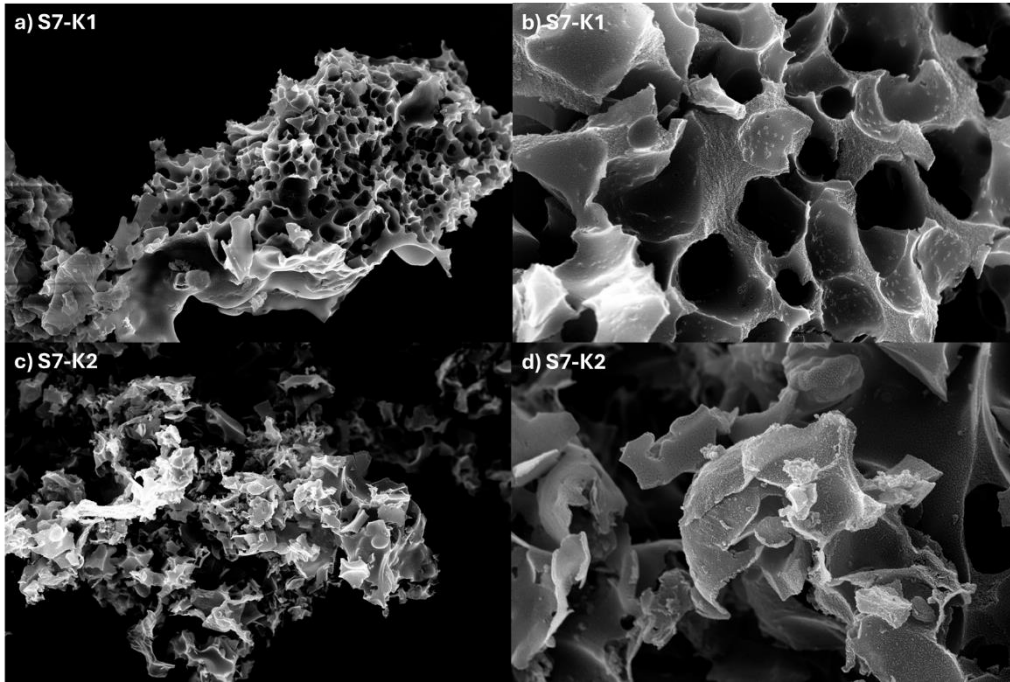
Şekil 6.9. S4-K1 ve S4-K2 SEM görüntüleri



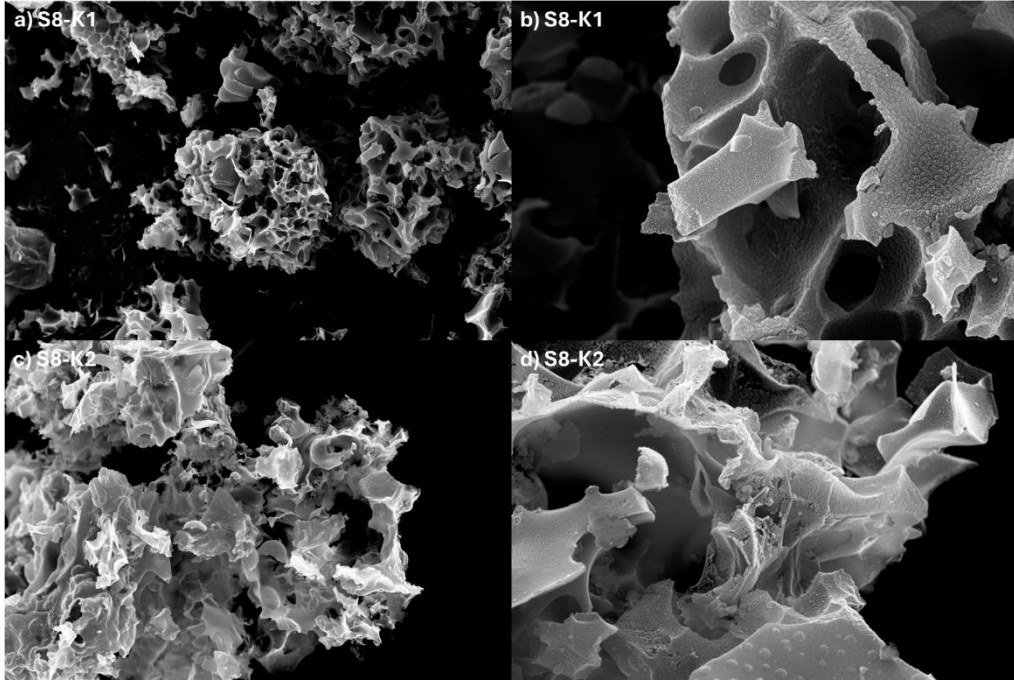
Şekil 6.10. S5-K1 ve S5-K2 SEM görüntüleri



Şekil 6.11. S6-K1 ve S6-K2 SEM görüntüleri



Şekil 6.12. S7-K1 ve S7-K2 SEM görüntüleri

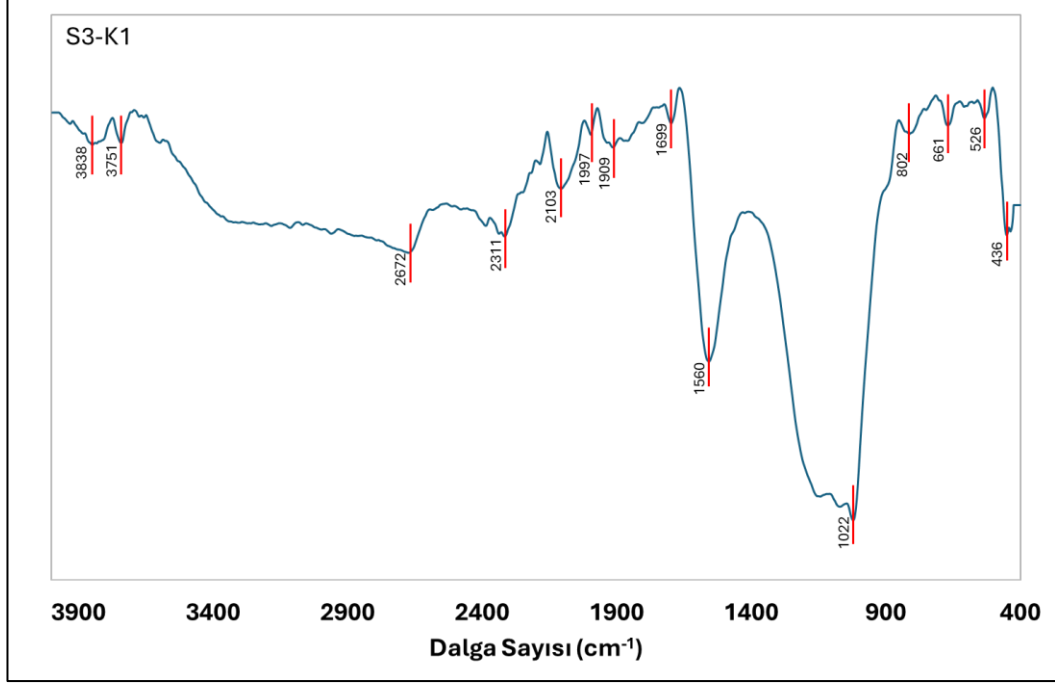


Şekil 6.13. S8-K1 ve S8-K2 SEM görüntüleri

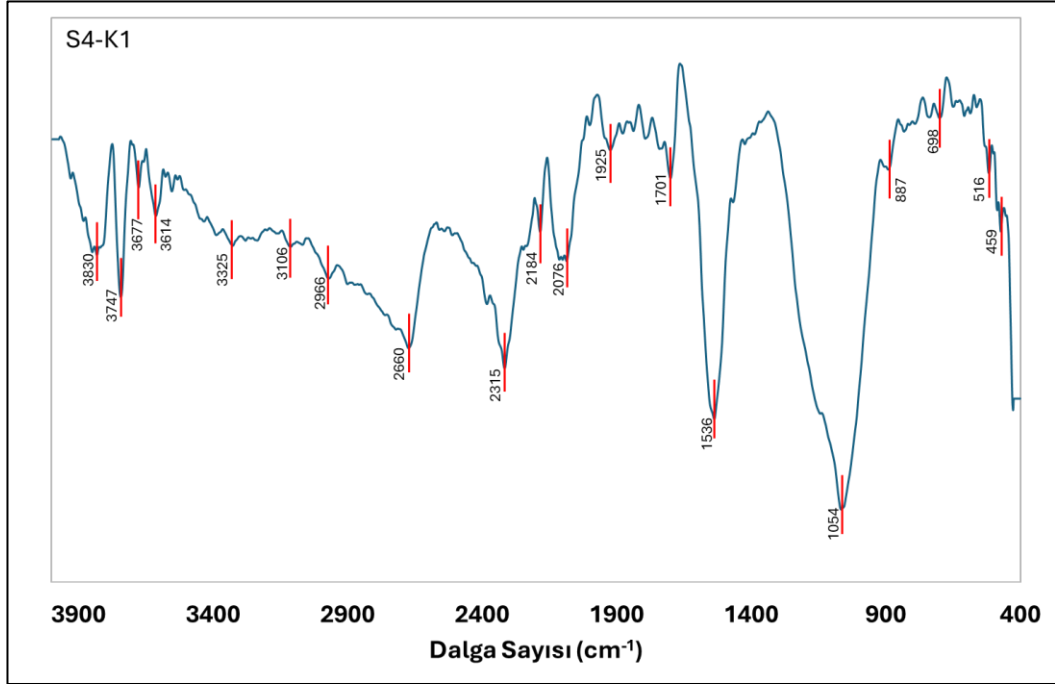
6.3. FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) ANALİZ SONUÇLARI

BET yüzey alanı analiz sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon örnekleri seçilerek FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri ile 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında, üretilen aktif karbonların yüzeyine bağlanmış fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Şekil 6.14 - 6.17'de FT-IR analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 6.14 - 6.17 karşılaştırıldığında bütün aktif karbon örneklerinde, benzer pikler oluştuğu görülmektedir. FT-IR sonuçları incelendiğinde 450 cm^{-1} ile 2600 cm^{-1} dalga boyu aralığında piklerin yoğunlaştığı görülmektedir. Bunun dışında 3500 cm^{-1} ile 3800 cm^{-1} aralığında piklerin oluştuğu görülmektedir. 3500-3800 cm^{-1} arasında oluşan pikler, aktif karbonların gözeneklerinde bulunan nem kaynaklı O-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2300-2320 cm^{-1} dalga boyundaki bant alkin gruplarındaki C-C titreşimlerini göstermektedir. 1690-1710 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki bant bir karbonil grubunu işaret etmektedir. 1560-1536 cm^{-1} aralığındaki titreşimler aktif karbondaki aromatik bir C=C halka gerilmesi olduğunu göstermektedir. 1000-1100 cm^{-1} 'de gözlenen salınımlar alkol, eter veya hidroksil gruplarındaki C-O

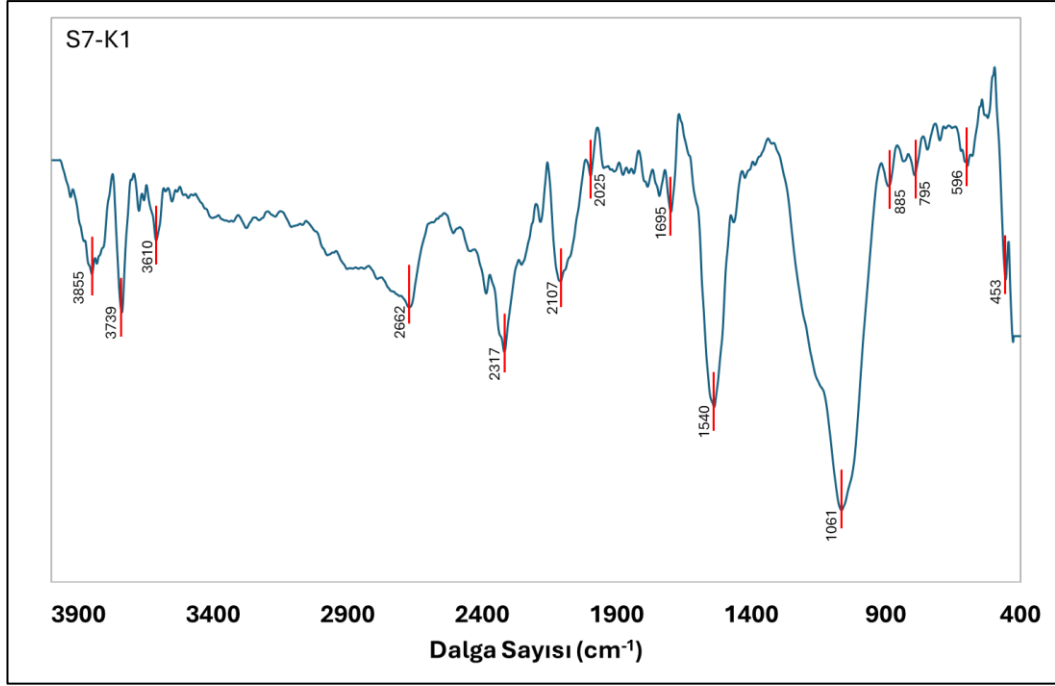
gerilmesine atfedilebilir. 700-800 cm^{-1} bandındaki titreşimler alifatik klorlu bileşik (C-Cl) titreşimleridir.



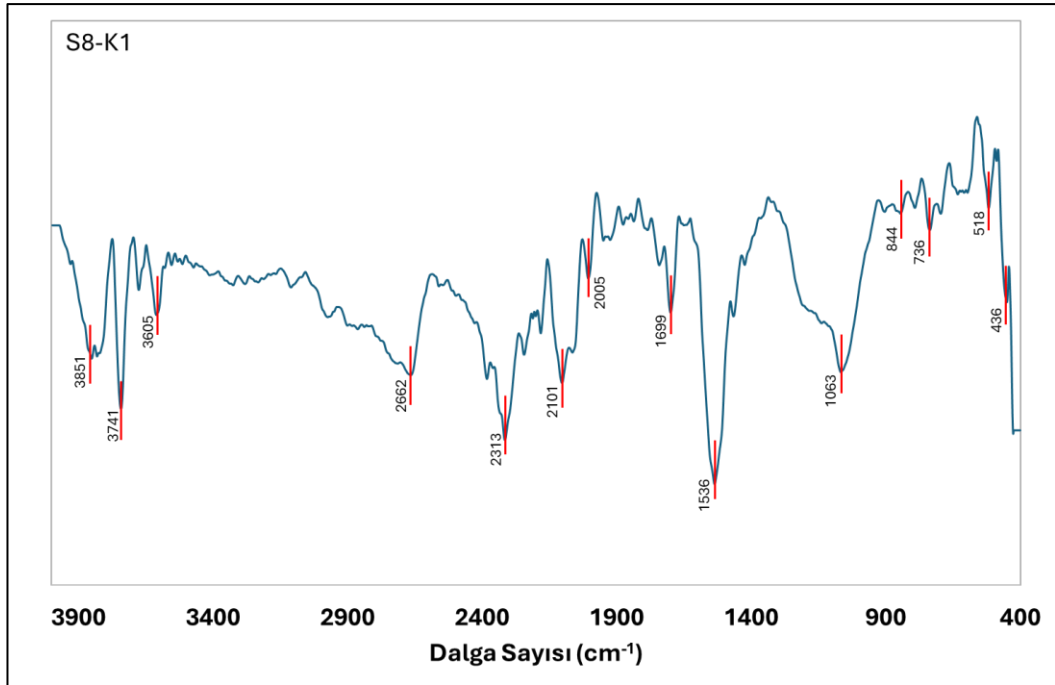
Şekil 6.14. S3-K1 FT-IR analiz sonucu



Şekil 6.15. S4-K1 FT-IR analiz sonucu



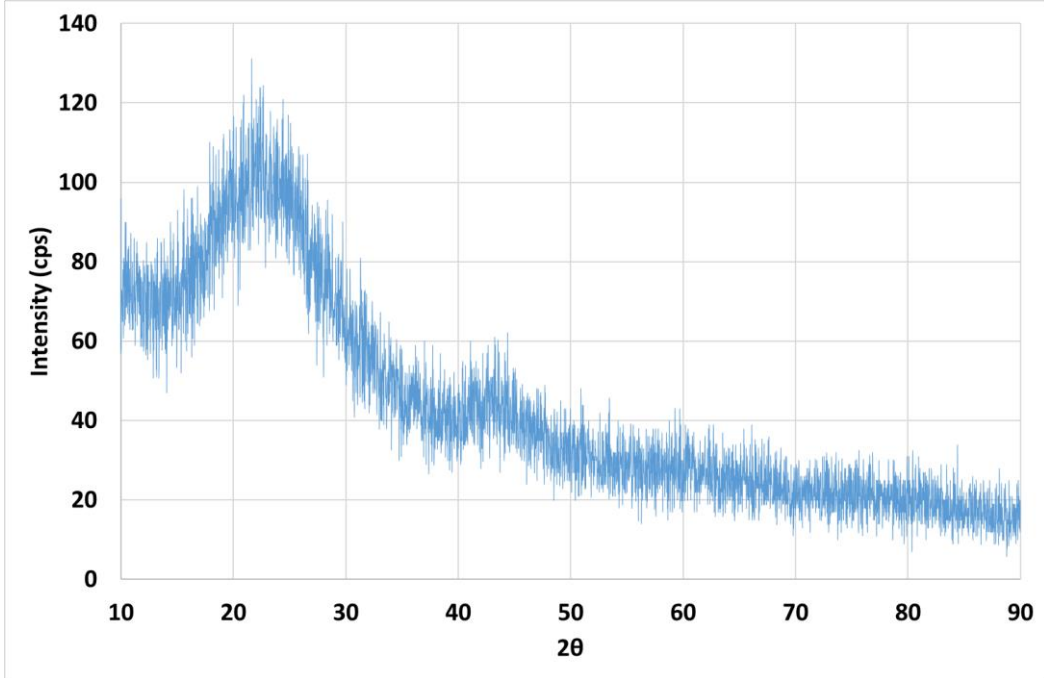
Şekil 6.16. S7-K1 FT-IR analiz sonucu



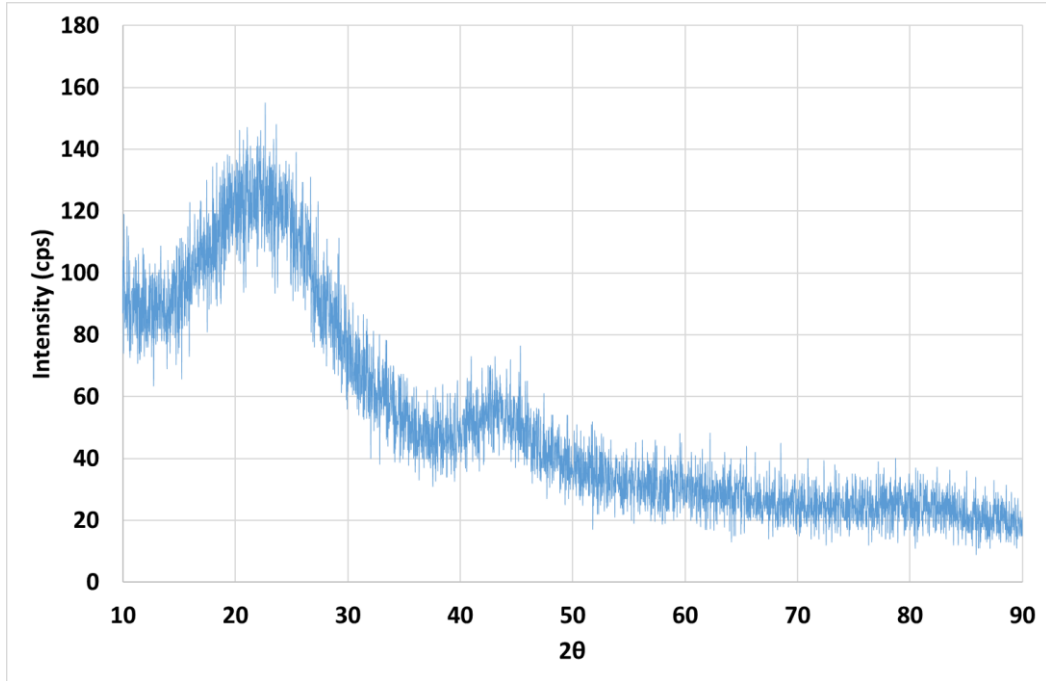
Şekil 6.17. S8-K1 FT-IR analiz sonucu

6.4. X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI

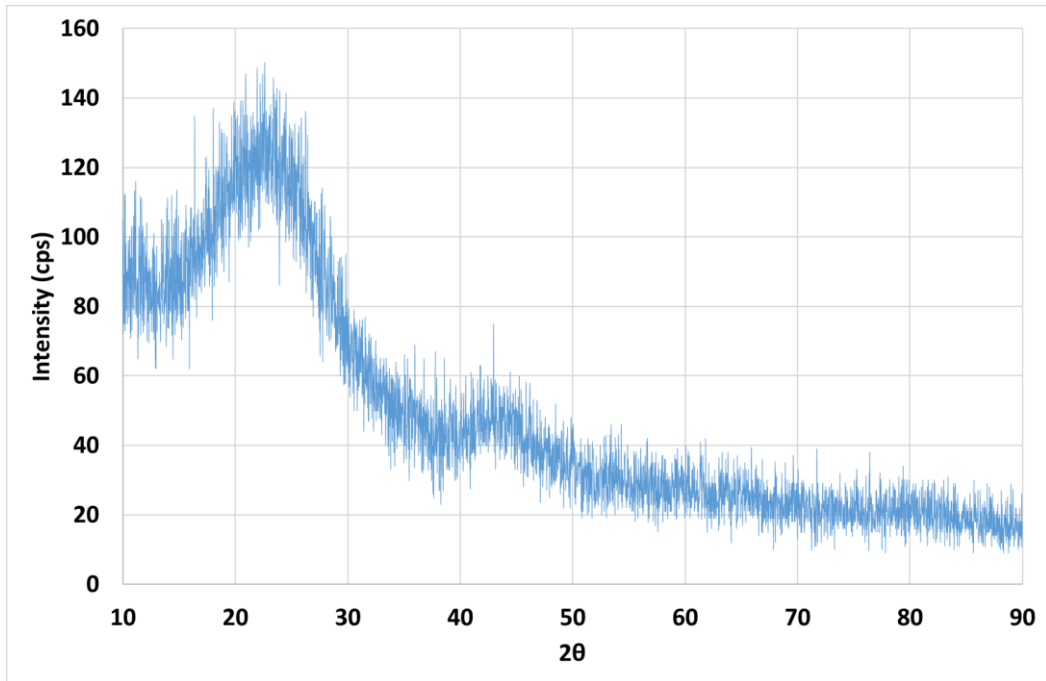
Şekil 6.18-6.21’de, üretilen aktif karbonlara ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde üretilen bütün aktif karbonlarda benzer sonuçlar elde edildiği görülebilmektedir. Bütün aktif karbonların spektrumlarında sırasıyla (0 0 2) ve (1 0 0) kırınımına karşılık gelen $2\theta = 23^\circ$ ve 43° civarında iki geniş kırınım pik noktası olduğu görülmektedir. Elde edilen bu pikler grafit yapısındaki malzemelerde ortaya çıkmakta olup, üretilen aktif karbonları oluşturan karbon tabakalarının düzgün bir şekilde hizalandığını göstermektedir.



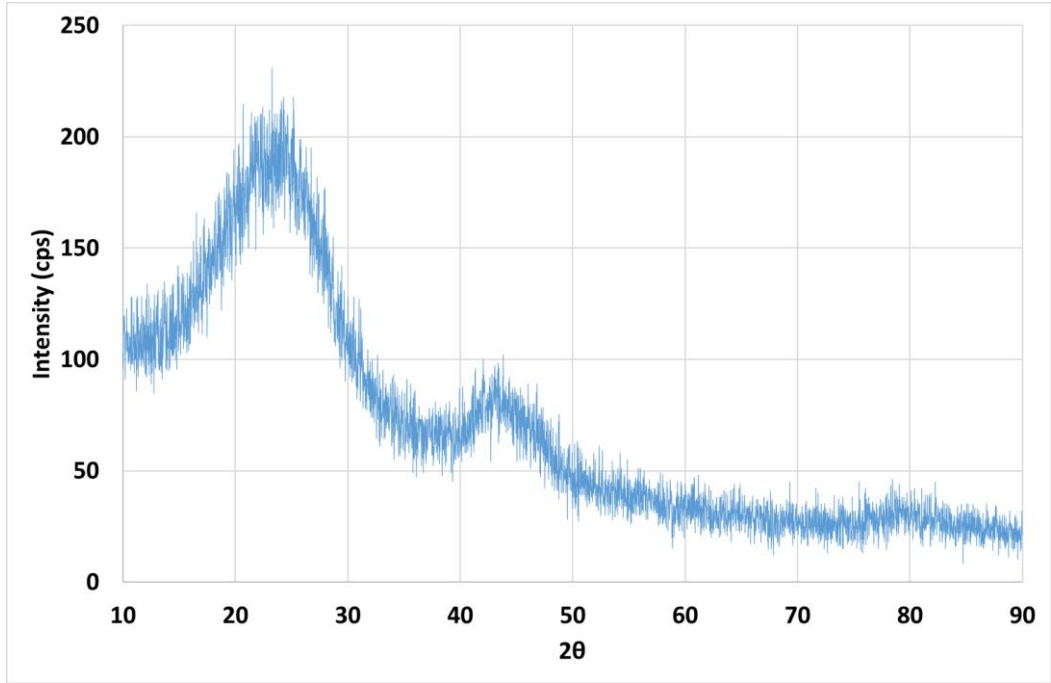
Şekil 6.18. S3-K1 XRD analizi



Şekil 6.19. S4-K1 XRD analizi



Şekil 6.20. S7-K1 XRD analizi



Şekil 6.21. S8-K1 XRD analizi

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada atık kağıt bardakların mikrodalga destekli pirolizi sonucunda aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Atık kağıt bardakların mikrodalga destekli pirolizi sırasında farklı mikrodalga güçlerinin, farklı kimyasal aktivatörlerin, farklı kimyasal aktivasyon oranlarının ve tek kademeli ve çift kademeli aktivasyon işlemlerinin aktif karbon üretimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla 450 Watt ve 600 Watt mikrodalga güçleri kullanılmış olup kimyasal aktivasyon işleminde NaOH ve KOH kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar 1:1 ve 2:1 oranlarında denenmiştir. Ayrıca aktivasyon işleminde tek kademeli ve iki kademeli aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli piroliz işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların analizleri gerçekleştirilerek şu sonuçlara ulaşılmıştır;

1. Mikrodalga destekli piroliz sisteminde en yüksek BET yüzey alanına 1226,6 m²/g ile S7-K1’de ulaşılmıştır.
2. En düşük BET yüzey alanına S3-K2’de 33,82 m²/g ile elde edilmiştir.
3. Atık kağıt bardaklardan mikrodalga destekli piroliz ile aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon işleminde KOH’un NaOH’tan daha etkili olduğu tespit edilmiştir.
4. Kimyasal aktivasyon sırasında 1:1 oranında kimyasal kullanıldığında 2:1 oranında kimyasal kullanılmasına göre daha yüksek BET yüzey alanı elde edildiği tespit edilmiştir.
5. En yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu tespit edilen S4-K1, S7-K1 ve S8-K1’in, Tip III adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine uyduğu ve buna göre aktif karbon örneklerinin çoğunlukla mikro ve makro gözeneklerden oluştuğu tespit edilmiştir.
6. SEM analiz sonuçlarına göre tek kademeli aktivasyon işlemi ile üretilen aktif karbon örneklerinde düzenli gözenek yapılarının olduğu tespit edilmiştir.

7. Özellikle NaOH ile iki kademeli aktivasyon gerçekleştirilen aktif karbon örneklerinde gözenek yapısının bozulduğu görülmüştür.
8. Üretilen aktif karbonların FT-IR sonuçları, aktif karbonların farklı fonksiyonel grupları barındırdığını göstermiştir.
9. Yüksek BET yüzey alanına sahip olan aktif karbon örneklerinin XRD sonuçları, karbon tabakalarının düzgün bir şekilde hizalandığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Guclu, C., Alper, K., Erdem, M., Tekin, K., and Karagoz, S., "Activated carbons from co-carbonization of waste truck tires and spent tea leaves", *Sustainable Chemistry And Pharmacy*, 21: (2021).
2. Ranjan, V. P., Joseph, A., and Goel, S., "Microplastics and other harmful substances released from disposable paper cups into hot water", *Journal Of Hazardous Materials*, 404: (2021).
3. Son, J. W., Nam, Y., and Kim, C., "Nanoplastics from disposable paper cups and microwavable food containers", *Journal Of Hazardous Materials*, 464 (September 2023): 133014 (2024).
4. Mitchell, J., Vandeperre, L., Dvorak, R., Kosior, E., Tarverdi, K., and Cheeseman, C., "Recycling disposable cups into paper plastic composites", *Waste Management*, 34 (11): 2113–2119 (2014).
5. Foteinis, S., "How small daily choices play a huge role in climate change: The disposable paper cup environmental bane", *Journal Of Cleaner Production*, 255: 120294 (2020).
6. Wang, M., Zhou, C., Li, C., Zhu, W., Shi, J., and Liu, G., "Analysis on combustion kinetics and emission characteristics of disposable paper cups", *Thermal Science And Engineering Progress*, 45 (August): 102144 (2023).
7. Janković, B., "The pyrolysis of coffee paper cup waste samples using non-isothermal thermo-analytical techniques. the use of combined kinetic and statistical analysis in the interpretation of mechanistic features of the process", *Energy Conversion And Management*, 85: 33–49 (2014).
8. Dharma Patria, R., Rehman, S., Vuppaladadiyam, A. K., Wang, H., Lin, C. S. K., Antunes, E., and Leu, S. Y., "Bioconversion of food and lignocellulosic wastes employing sugar platform: A review of enzymatic hydrolysis and kinetics", *Bioresource Technology*, 352 (March): 127083 (2022).
9. Demirbaş, A., "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals", *Energy Conversion And Management*, 42 (11): 1357–1378 (2001).
10. Sinem GEYİK, "Kamıştan (Phragmites australis) Hızlı Mikrodalga Destekli Piroлиз İşlemiyle Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Biimeri Enstitüsü, 2019

11. ERDOĞDU, A. E., "Vakum Piroliz ve Sabit Yataklı Piroliz Üniteleri Kullanılarak Hayvansal Atıkların Pirolyzi ve İşlemlerin Tepki Yüzey Metodolojisi İle Optimizasyonu", *Doktora Tezi*, (2018).
12. Chen, W. H., Naveen C, Ghodke, P. K., Sharma, A. K., and Bobde, P., "Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with other carbonaceous materials: A review on advance technologies, synergistic effect, and future prospectus", *Fuel*, 345 (December 2022): 128177 (2023).
13. El-Shamy, A. M., Farag, H. K., and Saad, W. M., "Comparative study of removal of heavy metals from industrial wastewater using clay and activated carbon in batch and continuous flow systems", *Egyptian Journal Of Chemistry*, 60 (6): 1165–1175 (2017).
14. Demirbaş, A., "Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield", *Energy Conversion And Management*, 43 (7): 897–909 (2002).
15. Bridgwater, A. V., Toft, A. J., and Brammer, J. G., "A Techno-Economic Comparison of Power Production by Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 181–246 (2002).
16. Sharma, A., Pareek, V., and Zhang, D., "Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 50: 1081–1096 (2015).
17. Kan, T., Strezov, V., and Evans, T. J., "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 57: 1126–1140 (2016).
18. Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., and Ok, Y. S., "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review", *Chemosphere*, 99: 19–33 (2014).
19. Yaman, S., "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", *Energy Conversion And Management*, 45 (5): 651–671 (2004).
20. Goyal, H. B., Seal, D., and Saxena, R. C., "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 12 (2): 504–517 (2008).
21. Chen, G. J., Andries. Z, Luo, H., "Biomass pyrolysis/gasification for product gas production_parameter effects.pdf", *Pergamon*, 44: 1875–1884 (2003).
22. Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., and Miles, N. J., "Microwave heating applications in environmental engineering - A review", *Resources, Conservation And Recycling*, 34 (2): 75–90 (2002).

23. Li, H., Xu, J., Mbugua Nyambura, S., Wang, J., Li, C., Zhu, X., Feng, X., and Wang, Y., "Food waste pyrolysis by traditional heating and microwave heating: A review", *Fuel*, 324 (PA): 124574 (2022).
24. Haque, K. E., "Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review", .
25. Sun, J., Wang, W., and Yue, Q., "Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies", *Materials*, 9 (4): (2016).
26. Baird, D., Scerri, E., and McIntyre, L., "Production of Biofuels and Chemicals with Microwave", Book, 1–365 (2015).
27. Huang, Y. F., Chiueh, P. Te, and Lo, S. L., "A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Sustainable Environment Research*, 26 (3): 103–109 (2016).
28. Bu, Q., Lei, H., Wang, L., Yadavalli, G., Wei, Y., Zhang, X., Zhu, L., and Liu, Y., "Biofuel production from catalytic microwave pyrolysis of Douglas fir pellets over ferrum-modified activated carbon catalyst", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 112: 74–79 (2015).
29. Tsai, W. T., Chang, C. Y., Wang, S. Y., Chang, C. F., Chien, S. F., and Sun, H. F., "Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob", *Resources, Conservation And Recycling*, 32 (1): 43–53 (2001).
30. Kumar Mishra, R., Singh, B., and Acharya, B., "A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment", *Carbon Resources Conversion*, 100228 (2024).
31. Enver Yaser Küçükgül, "Ticari Aktif Karbon Üretimi Özelliklerinin Belirlenmesi ", DEÜ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ FEN VE MÜHENDİSLİK DERGİSİ, Cilt: 6, Sayı: 3, s. 41-56, Ekim 2004
32. Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., "Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 11 (9): 1966–2005 (2007).
33. Müller, P. J., Čepek, M., Ruhland, G., and Schneider, R. R., "Alkenone and coccolithophorid species changes in late Quaternary sediments from the Walvis Ridge: Implications for the alkenone paleotemperature method", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 135 (1–4): 71–96 (1997).
34. Strelko, V., Malik, D. J., and Streat, M., "Characterisation of the surface of oxidised carbon adsorbents", *Carbon*, 40 (1): 95–104 (2002).
35. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., and Shamiri, A., "A

- review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 89 (2): 143–151 (2010).
36. Ganjoo, R., Sharma, S., Kumar, A., and Daouda, M. M. A., "Activated Carbon: Fundamentals, Classification, and Properties", *Activated Carbon*, (May): 1–22 (2023).
 37. Putra, P. H. M., Rozali, S., Patah, M. F. A., Ghazali, N. N. N., Ahmad, R., and Idris, A., "Effect of metal powder and coil on microwave pyrolysis of mixed plastic", *Chemical Engineering Journal*, 487 (January): 150530 (2024).
 38. Zhang, X., Yu, Z., Ma, X., Yi, Y., Yue, W., and He, T., "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Preparation of nitrogen-rich porous carbon by microwave-assisted two-step co-pyrolysis of kapok wood and *Chlorella vulgaris*", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 179 (January): 106523 (2024).
 39. Parthasarathy, P., Tahir, F., Pradhan, S., Al-Ansari, T., and McKay, G., "Life cycle assessment of biofuel production from waste date stones using conventional and microwave pyrolysis", *Energy Conversion And Management: X*, 21 (November 2023): 100510 (2024).
 40. Spencer, W., Senanayake, G., Altarawneh, M., Ibana, D., and Nikoloski, A. N., "Review of the effects of coal properties and activation parameters on activated carbon production and quality", *Minerals Engineering*, 212 (February): 108712 (2024).
 41. Rashed, T. R., Ku, K., Hathal, M., Somogyi, V., and Nguyen, D. D., "Activated carbon and their nanocomposites derived from vegetable and fruit residues for water treatment", 359 (October 2023): (2024).
 42. Ramanathan, S., Sasikumar, M., Prince Makarios Paul, S., Obadiah, A., Angamuthu, A., Santhoshkumar, P., Durairaj, A., and Vasanthkumar, S., "Low cost electrochemical composite material of paper cup waste carbon (P-carbon) and Fluorescein for supercapacitor application", *Materials Today: Proceedings*, 47: 825–836 (2020).
 43. Chen, J., Li, H., Fang, C., Cheng, Y., Tan, T., and Han, H., "Synthesis and structure of carboxymethylcellulose with a high degree of substitution derived from waste disposable paper cups", *Carbohydrate Polymers*, 237 (March): 116040 (2020).

ÖZGEÇMİŞ

Ayşenur GÜNAYDIN, Ankara Sincan Lisesi'nden 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2019 yılında mezun oldu. 2022 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Bilimi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı.